

Noch nie gab es auf der Chillventa so viele Exponate mit CO₂, sei es in Form von Komponenten oder ganzen Kälteanlagen. Warum es Sinn macht, das Treibhausgas Nummer eins in Kälteanlagen zu verwenden, beschreibt Prof. Michael Kauffeld im folgenden Beitrag, der das natürliche Kältemittel CO₂ und sein Potenzial vorstellt.



Im vorerst letzten Teil der Serie zu natürlichen Kältemitteln stellt Prof. Michael Kauffeld CO₂ als Kältemittel vor. In Teil I (cci Zeitung 06/2016) standen die Kohlenwasserstoffe, in Teil II (11/2016) Wasser als Kältemittel im Fokus. Prof. Kauffeld ist Leiter des Instituts für Kälte-, Klima- und Umwelttechnik an der Hochschule Karlsruhe. Kontakt zum Autor: michael.kauffeld@cci-dialog.de

Das wiederbelebte Kältemittel

Teil III: Kohlendioxid – von Michael Kauffeld



Direktvorflüssigung von CO₂: vor Jahren wegen der hohen Drücke im Kundenbereich noch kontrovers diskutiert, in diesem Jahr auf der Chillventa beim Aussteller Advansor Realität.



Ejektor für CO₂ mit bis zu sechs parallel angeordneten festen Düsendesigns – quasi ein digitaler Ejektor – wie er zum Beispiel von Danfoss angeboten wird.



Ejektor für CO₂ mit verstellbarer Düse. Er wird zum Beispiel von Carel/Carrier, Compact oder Denso erprobt.

Kohlendioxid – CO₂ – R744 sind drei Bezeichnungen für ein unter Umweltaspekten sehr interessantes Kältemittel. CO₂ ist mit einem Anteil von etwas mehr als 80 % der von Menschen emittierten Treibhausgase der Hauptverursacher des anthropogenen, das heißt, des im Wesentlichen vom Menschen verursachten, Treibhauseffekts. Das Treibhauspotenzial beträgt per Definition „nur“ 1 im Gegensatz zu den tausendmal wirksameren HFKW. Aus diesem Grund stehen letztere nicht nur in der EU vor dem Aus, sondern wur-

den auch bei der 28. Sitzung der Vertragsstaaten des Montreal-Protokolls vom 8. bis 14. Oktober in Ruanda weltweit geächtet.

Wiederbelebung von CO₂ als Kältemittel

Vom Ende der 1930er Jahre bis zur Wiederentdeckung des Hochdruckkältemittels CO₂ durch den Norweger Gustav Lorentzen Ende der 1980er Jahre hatten die als sogenannte Sicherheitskältemittel vermarkteten FCKW ihre Hochzeit. CO₂ war auf Grund seiner hohen

Drücke und seiner im Vergleich niedrigen kritischen Temperatur von 31 °C (bei 74 bar) für fünfzig Jahre nahezu vollständig als Kältemittel verschwunden. Kälteanlagen mit FCKW waren wegen ihrer moderateren Drücke preiswerter herzustellen und erzielten bei hohen Umgebungstemperaturen höhere Kälteleistungszahlen. Außerdem führen die ungiftigen FCKW und HFKW erst bei relativ hohen Konzentrationen durch Sauerstoffverdrängung zu Gesundheitsgefahren, wohingegen CO₂ bereits ab etwa 4 % in der Atemluft zu Beein-

trächtigungen und ab zirka 10 % sogar zum Tod führt. Erst die Diskussion um den Ozonabbau durch FCKW und die hohen Treibhauspotenziale der meisten halogenierten Kohlenwasserstoffe (FCKW, HFKW und HFKW) ließen den in seiner Jugend auf Schiffen mit CO₂-Kälteanlagen tätigen Lorentzen erneut an dieses Kältemittel denken. Da im Keller seines Kälteinstituts an der Norwegischen Technischen Universität (NTNU) noch ein entsprechender CO₂-Verdichter stand, war es nicht weit zur ersten Kälteanlage mit Kohlendioxid der „Neu-

zeit“. Lorentzen ließ sich die auf Schiffskältemaschinen übliche manuelle Regelung des Hochdrucks in Abhängigkeit von der Kühlwassertemperatur als Automatik patentieren. Eine Eigenart, die dem transkritischen Betrieb bei hohen Außenlufttemperaturen geschuldet ist. Je nach Außenlufttemperatur und damit Gaskühleraustrittstemperatur ist hier die Effizienz der Anlage vom Druck im Gaskühler abhängig. Zunächst wurde die neue alte CO₂-Kälteanlage über ein norwegisches Unternehmen für die Pkw-Klimati-

Eigenschaften von CO₂ bezogen auf die Umweltverträglichkeit:

- niedriges Treibhauspotenzial von per Definition GWP = 1
 - in geringen Konzentrationen ungiftig (reine Naturluft, 400 ppm)
 - Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK): 5.000 ppm (0,5 %, entsprechend 9.000 mg/m³)
 - Gesundheitsschädlichkeit (gemäß dem Wert Immediately dangerous to life or health, IDLH): 40.000 ppm (4,0 % vol.), weshalb je nach Raumgröße und CO₂-Füllmenge Gaswarngeräte erforderlich sind (IDLH ist ein Referenzwert für die Maximalkonzentration eines Stoffs in der Luft, bei der man, wenn man innerhalb von 30 Minuten flüchtet, keine schweren oder bleibenden Schäden davonträgt).
 - über 8 % vol. in der Atemluft betäubend
 - unmittelbar toxisch über 30 % vol.
- nicht brennbar (wird als Feuerlöschmittel verwendet)
- schwerer als Luft

Eigenschaften von CO₂ bezogen auf Kälteanlagen

- hohe volumetrische Kälteleistung (achtmal höher als R134a; fünfmal höher als Ammoniak)
- kleine Verdichter-Hubvolumen und Rohrleitungsquerschnitte
- hohe Kälteleistungszahl bei tiefen Temperaturen
- niedrige Viskosität (daraus folgen geringe Druckverluste)
- Druckverluste führen nur zu kleinen Temperaturabfällen
- hohe Anlagendrucke (zum Beispiel 40 bar bei +5 °C)
- niedrige Druckverhältnisse (daraus folgen hohe Verdichter-Gütegrade)
- hohe Wärmeübergangszahlen bei Verdampfung und Verflüssigung (bis 60 % besser als bei HFKW)
- gute Materialverträglichkeit mit gängigen Materialien und Kältemaschinenölen
- hohe Temperaturen im Gaskühler (daraus folgt die gute Möglichkeit der Nutzung als Heizung oder zur Brauchwassererwärmung)
- Tripelpunkt bei 5,18 bar und -56,6 °C
- niedrige kritische Temperatur (31,05 °C) (daraus folgt eine maximale Verflüssigungstemperatur von 20 bis 25 °C)

sierung propagiert. So gab es Mitte der 1990er Jahre den ersten Hype für R744-Fahrzeug-Klimaanlagen. Doch über funktionsfähige Prototypen und Feldtestexemplare kam man nicht hinaus.

Supermarktkälteanlagen mit CO₂

Erst die ebenfalls von den Forschern um Gustav Lorentzen und anderen Skandinaviern ausgehen-

de Anwendung von CO₂ in Supermarktkälteanlagen brachte zehn Jahre später den allmählichen Durchbruch. Zwar wurden bereits Mitte der 1990er Jahre die ersten Anlagen mit CO₂ im Pumpenumlauf für die Tiefkühlung in schwedischen und Schweizer Supermärkten installiert, doch für solche mit einem Kompressionskältekreislauf mit CO₂ fehlten in den 1990er Jahren zunächst die passenden Ver-

dichter. Kohlendioxid wurde hier also zunächst als verdampfender Kälteüberträger verwendet. Am Dänischen Technologischen Institut (DTI) wurde 1995 eine der ersten Supermarkt-Kompressionskälteanlagen der „Neuzeit“ mit Kohlendioxid gebaut: eine Ammoniak/CO₂-Kaskade; ein Anlagentyp, den das amerikanische Unternehmen Frick bereits in den 1930er Jahren gebaut hatte. Der in Dänemark verwendete Verdichter war nur bis maximal 40 bar Betriebsdruck ausgelegt, was einer maximalen Verflüssigungstemperatur im CO₂-Kreislauf von +5 °C entsprach. Genau passend zu der für die Normalkühlung von der oberen Stufe der Kaskadenanlage geforderten Verdampfungstemperatur von -10 °C. Die ersten Supermarktkälteanlagen in den 1990er Jahren waren dementsprechend Kaskadenkälteanlagen, zumeist allerdings mit HFKW in der oberen Stufe.

Ende der 1990er Jahre waren dann die ersten Hochdruckverdichter für CO₂ in Kleinserien verfügbar, und es wurden Supermarktkälteanlagen mit Kohlendioxid als dem alleinigen Kältemittel gebaut, die ersten in der Nähe der jeweiligen Entwicklungsabteilungen von Epta, diversen skandinavischen Kälteanlagenbauern und Linde – heute Carrier. Sie wurden zunächst ebenfalls als Kaskade ausgeführt (CO₂/CO₂), da man anfänglich Bedenken hinsichtlich des Ölhaushalts hatte. Seit etwas mehr als zehn Jahren werden die CO₂-Supermarktkälteanlagen hingegen als zweistufige Anlagen ausgeführt, was ihre Energieeffizienz steigert. Alle diese Anlagen arbeiten im Sommer transkritisch und setzen dabei auf die Regelung des Hochdrucks in Abhängigkeit von der Außenlufttemperatur – so wie früher die Schiffskälteanlagen beziehungsweise das Patent von Lorentzen es 1989 beschreibt. Hier liegt bisher auch der Pferdefuß der CO₂-Technologie. Bei entsprechend ho-



„Ejektor inside“ hieß es in diesem Jahr bei sehr vielen Ausstellern auf der Chillventa – auch wenn die Zahl der im Feldtest laufenden CO₂-Anlagen mit Ejektoren laut Kim Garde Christensen von Advansor insgesamt noch im zweistelligen Bereich liegt.



Nicht nur der Frosch bei Frigoblock freut sich über CO₂ in der Transportkälte. Auch für die Umwelt ist CO₂ für bestimmte Anwendungen die erste Wahl. Ob die Transportkälte dazu zählt oder ob sich hier das effizientere Propan durchsetzt, wird die Zeit zeigen.

hen Außenlufttemperaturen (über etwa 22 °C) brauchen die transkritischen CO₂-Anlagen mehr Energie als ihre Pendanten mit HFKW, weshalb es jahrelang einen „CO₂-Äquator“ ungefähr auf Höhe der Alpen gab. Südlich davon war die Umgebungstemperatur an zu vielen Stunden im Jahr über dieser Temperatur und transkritische CO₂-Anlagen energetisch nicht wirklich wettbewerbsfähig. Anders hinge-

gen die Kaskaden mit CO₂ ausschließlich in der unteren Stufe, die auch bei hohen Außenlufttemperaturen sehr effizient arbeiten – in der Regel effizienter als HFKW-Anlagen.

Neuere Entwicklungen setzen bei transkritischen CO₂-Anlagen auf zusätzliche kleine externe Kälteanlagen zur Erhöhung der Unterkühlung, auf mit Wasser befeuchtete und damit adiabat vorgekühlte

Verflüssiger/Gaskühler, auf zusätzliche parallele CO₂-Verdichter und in letzter Zeit verstärkt auf Ejektoren. Bei geschickter Einbindung dieser Maßnahmen in die transkritische CO₂-Anlage können CO₂-Kälteanlagen auch im südlichsten Teil von Europa energetisch mit HFKW-Kälteanlagen mithalten. Allerdings sind für kleinere Supermärkte (unter rund 2.000 m² Verkaufsfläche) die Investitionskosten noch etwa 10 bis 20 % über denen einer vergleichbaren HFKW-Kälteanlage. Bei größeren Supermärkten sorgen die höhere volumetrische Kälteleistung und die damit verbundenen kompakteren Bauteile für Kostenvorteile mit CO₂. Leider kennen sich viele, insbesondere kleine Kälteanlagenbauer mit dieser Technologie noch nicht sonderlich gut aus. Ebenfalls schwierig gestaltet sich die Komponentenbeschaffung, auch wenn die diesjährige Chillventa ein anderes Bild vermittelt hat: Nahezu alle Kälte-technikunternehmen boten dort Komponenten oder Kälteanlagen mit CO₂ an.

CO₂-Wärmepumpen

Anwendungsfälle, bei denen CO₂ ganz eindeutig Vorteile bietet, sind Brauchwasserwärmepumpen oder die Wärmerückgewinnung aus Kälteanlagen. Grund ist die sehr hohe Enthitzungswärme beziehungsweise die kontinuierliche Temperaturänderung von CO₂ bei der überkritischen Abkühlung. Hiermit lässt sich hervorragend Wasser von möglichst tiefer Temperatur bis 70 °C oder mehr erwärmen. Dies ist ein Grund, weshalb in Japan viele Unternehmen CO₂-Brauchwasserwärmepumpen im Angebot haben. Laut dem Verband der Stromversorger in Japan wurden bis 2009 bereits über 2 Mio. derartiger Geräte installiert, die nur ein Viertel des Stroms von elektrischen Wasserboilern verbrauchen.

Ejektor

Der Expansionsprozess in einem Expansionsventil ist immer mit Verlusten verbunden, da das Fluid bei der Entspannung keine Arbeit verrichtet. Je näher die Drosselung am kritischen Punkt erfolgt und je höher der Dampfanteil nach der Entspannung ist, umso höher sind die Verluste, was transkritische CO₂-Anlagen bei warmen Sommerwetter zu schaffen macht. Eine Möglichkeit, diese Verluste zu verringern, besteht darin, das Fluid Arbeit verrichten zu lassen, zum Beispiel in einer Expansionsmaschine. Dies ist aber durch die Mischung aus Flüssigkeit und Dampf in einer Maschine mit beweglichen Teilen – sei es eine Hub- oder Spiralkolbenmaschine oder eine Expansionsturbine – nicht ganz einfach. Deutlich einfacher, wenn auch nicht ganz so effizient, ist der Einsatz eines Ejektors oder Dampfstrahlapparats. Die Verwendung eines derartigen Ejektors als Expansionsorgan in einer Kompressionskälteanlage ließ sich der Amerikaner Norman Gay bereits 1931 patentieren – ist also ebenfalls heute „nur“ eine Wiederentdeckung.

Ejektoren werden momentan in zwei Ausführungen für CO₂-Kälteanlagen in Feldtests erprobt: Stetig regelbar mit Hilfe einer Nadel, die die Größe der Düse verändert und in Stufen regelbar durch die Parallelschaltung von bis sechs Ejektoren unterschiedlicher Größe. Für beide Varianten gibt es dann noch zwei Möglichkeiten des Einbaus in die CO₂-Anlage: entweder als Gasejektor oder als Flüssigkeitsejektor. Bei Letzterem kann der Ejektor sein volles Potenzial ausschöpfen, nämlich auch Gemische aus Dampf und Flüssigkeit verdichten zu können – etwas, was konventionelle Verdichter nicht können. So lassen sich die Verdampfer der mit entsprechenden Flüssigkeitsejektoren ausgestatteten Kälteanlagen überflutet betreiben. Durch den Verzicht auf die Überhitzung des Kältemittels im Verdampfer kann die Verdampfungstemperatur höher ausfallen, und es wird Energie gespart.

Neben den beiden Anwendungen Supermarktkälte (weltweit dürfen es bald mehr als 10.000 transkritische Anlagen sein) und Brauchwasserwärmepumpen bietet sich CO₂ auch für Industriekälteanlagen an. In der Tieftemperaturstufe derartiger Anlagen führt es zu besonders kompakten Anlagen und hilft, die Ammoniak- oder Propanfüllmenge der oberen Stufe zu reduzieren. Dies sind Gründe, weshalb unter anderem Frick in den 1930er Jahren derartige Kaskadenkälteanlagen baute, die auch in heißen Ländern hohe Energieeffizienz erzielen.

Fazit

Kohlendioxid ist ein hervorragendes Kältemittel für tiefe Temperaturen (etwa -50 bis -20 °C). Doch auch in der Supermarktkälte können mit den passenden Anlagenschaltungen effiziente CO₂-Anlagen erstellt werden und bei Brauchwasserwärmepumpen lassen sich bei geringen Druckverhältnissen mit CO₂ hohe Wassertemperaturen erzielen. Für die meisten anderen Anwendungen sind bei den natürlichen Kältemitteln Kohlenwasserstoffe oder Ammoniak rein thermodynamisch die bessere Wahl. *

Gaskühler

Mit dem Begriff „Gaskühler“ bezeichnet man den Wärmeübertrager der warmen Seite von transkritischen Kälteanlagen, das heißt, der Wärmeübertrager, der bei „normalen“ Kompressionskälteanlagen als Verflüssiger bezeichnet wird. Die Bezeichnung richtet sich also nach dem, was im jeweiligen Wärmeübertrager passiert. Beim Verflüssiger wird das Kältemittel verflüssigt und beim Gaskühler das Gas abgekühlt, das heißt, kontinuierlich die Dichte von gasförmig zu flüssig verändert. Einen sprunghaften Dichteunterschied der beiden Phasen flüssig und gasförmig gibt es oberhalb des kritischen Punktes, der den Scheitelpunkt des Nassdampfgebiets kennzeichnet, nicht.



Die drei Möglichkeiten der Effizienzsteigerung von transkritischen CO₂-Kälteanlagen: Ejektor (siehe Kasten), mechanical Subcooling – eine kleine zusätzliche Kälteanlage zur Vergrößerung der Unterkühlung – und parallele Verdichtung für Normal- und Tiefkühlung. Alle drei Maßnahmen lassen sich auch bei HFKW-Kälteanlagen anwenden, nur ist dort der Effizienzgewinn nicht so hoch, weshalb sich häufig die Mehrinvestitionen nicht lohnen. (alle Abb. M. Kauffeld)

Die Anfänge des Kohlendioxids

Kohlendioxid wurde erstmals 1850 vom amerikanischen Erfinder Alexander Catlin Twining als Kältemittel vorgeschlagen und patentiert. Nach ersten landbasierten CO₂-Kälteanlagen unter anderem von Thaddeus Lowe, Carl von Linde und Franz Windhausen im 19. Jahrhundert, setzte sich CO₂ insbesondere bei Schiffskälteanlagen zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts durch. Hauptursache für den Erfolg bei frühen Schiffskälteanlagen waren die im Gegensatz zu Schwefeldioxid und Ammoniak – den Kältemitteln jener Zeit – geringe Toxizität und die Tatsache, dass CO₂ nicht brennt. Beides sind auch heute treibende Argumente für die erneute Verwendung dieses Kältemittels.