

## SUBSTYTUCJA R 22 – STAN OBECNY

This article was originally published in English as J. M. Calm and P. A. Domanski, "R-22 Replacement Status," *ASHRAE Journal*, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE), USA, 46(8):29-39, August 2004

**James M. CALM**, Engineering Consultant,  
and **Dr. Piotr A. DOMANSKI**,

U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST)

Od momentu opracowania w 1928 roku i wprowadzenia do użytku w roku 1936, czynnik chłodniczy **R 22** znalazł zastosowanie w różnorodnych układach, od małych klimatyzatorów okiennych do największych schładzalników cieczy i pomp ciepła, z systemami strefowego ogrzewania lub chłodzenia łącznie. Zakres wydajności chłodniczej agregatów napełnionych tym wszechstronnym czynnikiem rozciąga się od 2 kW do 33 MW. R 22 jest wykorzystywany w instalacjach wyposażonych w sprężarki rotacyjne, tłokowe, spiralne, śrubowe i odśrodkowe oraz w eksperymentalnych układach absorpcyjnych. Żaden inny czynnik chłodniczy nie doczekał się tak **szerego zakresu zastosowań**.

Jednakże, R 22 należy do grupy chlorofluorowęglodorów (HCFC) i jest wycofywany z użycia ze względów ochrony środowiska, zgodnie z międzynarodowymi uzgodnieniami, dyktowanymi przez **Protokół Montrealski** o Substancjach Zubożających Warstwę Ozonową [1,2]. Restrykcje wprowadzone przez Protokół dotyczą zużycia substancji, rozumianego jako jej produkcja plus import, pomniejszone o eksport i ilość unieszkodliwioną. Nie ma limitu używania czynnika już wyprodukowanego lub importowanego, czyli będącego obecnie w eksploatacji, bądź uzdatnionego i zgromadzonego w rezerwie przed upływem terminu jego wycofania. Również nie ma restrykcji wobec substancji będących półproduktami do wytwarzania innych związków chemicznych.

W tabeli 1 zestawiono terminy wycofania R 22 z produkcji i importu, zgodnie z literą Protokołu Montrealskiego oraz przepisów państwowych Kanady i USA. Podane daty dotyczą pełnego wycofania, następującego po okresie stopniowej redukcji zużycia

tego płynu. Niektóre kraje – zwłaszcza wiele państw europejskich – przyspieszyły realizację owych posunięć. Z powodu powszechnego wykorzystania w przeszłości i obecnie, duża ilość wyposażenia zaprojektowanego dla R 22 pozostanie w eksploatacji jeszcze przez dziesięciolecia, długo po zakończeniu produkcji tego czynnika. Zasadniczym sposobem utrzymania tych urządzeń w ruchu będzie wykorzystywanie R 22 pochodzącego z limitowanej produkcji, ze zgromadzonych uprzednio zapasów oraz z odzysku z instalacji przezbrajanych na inny czynnik chłodniczy lub wycofywanych z eksploatacji. Ponadto istnieć będą możliwości wymiany tego płynu roboczego na jego substytuty, spośród których niektóre opracowano specjalnie z myślą o przezbrajaniu istniejących urządzeń, nie przewidując wykorzystania w nowych instalacjach.

Kilka państw, znów głównie w Europie, przedsięwzięło ostrzejsze restrykcje. Zakazały one użycia R 22 już teraz, bądź w niedalekiej przyszłości – w zależności od rodzaju i wielkości instalacji. Z drugiej strony, Protokół Montrealski zezwala krajom rozwijającym się (wymienionym w Art. 5(1), na podstawie poziomu użycia substancji kontrolowanych) na rozciągnięcie okresu dozwolonego używania R 22 do roku 2040.

### WARIANTY SUBSTYTUCJI R 22

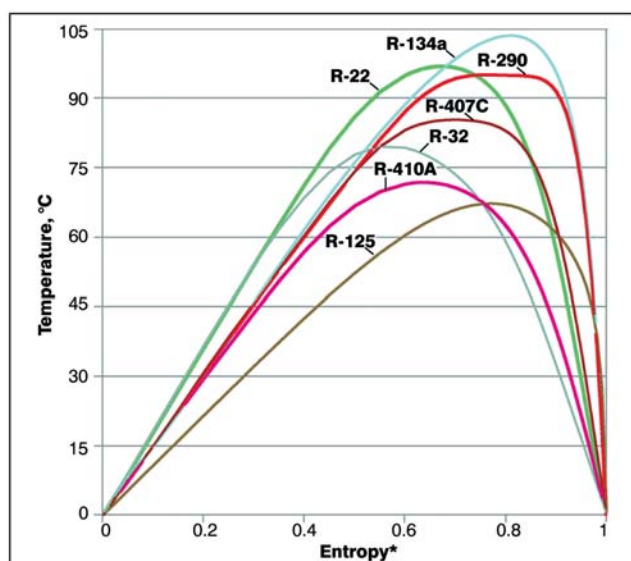
Nie istnieje jednorodny czynnik chłodniczy, mogący wprost zastąpić R 22, jednak producenci wypuścili na rynek przynajmniej osiem mieszanin, przeznaczonych do przezbrajania istniejących urządzeń (zgodnie z odpowiednią procedurą) oraz kilka innych, przewidzianych dla nowych instalacji. Ilo-

ści te wzrastają odpowiednio do ponad 20 i ponad 10 kompozycji, jeśli wziąć pod uwagę konieczność zastąpienia czynnika R 502 – mieszaniny zawierającej R 22, powszechnie wykorzystywanej w niskotemperaturowych, handlowych urządzeniach chłodniczych. Mieszaniny te wymieniono w tabeli 2. W dalszej części artykułu wspomniano o kilku czynnikach jednorodnych, mogących zastąpić R 22, jednak dopiero po uwzględnieniu pewnych różnic.

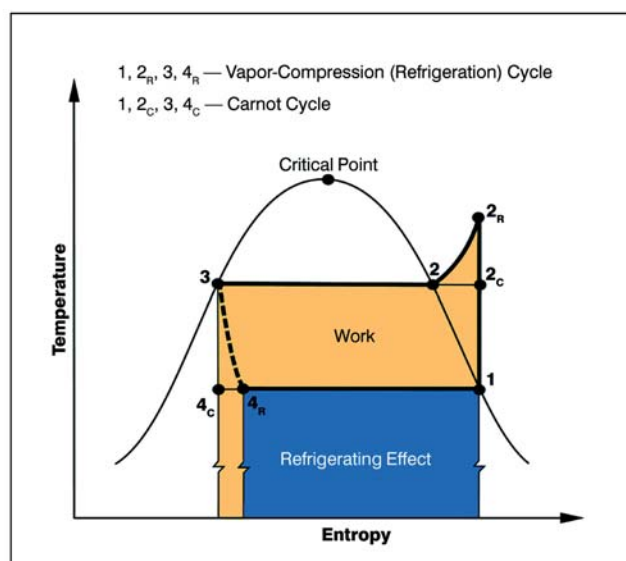
Szeroko zakrojone badania, prowadzone przez poszczególnych producentów czynników i wyposażenia chłodniczego, na uniwersytetach i w innych placówkach naukowych oraz siłami laboratoriów sponsorowanych przez rządy różnych państw, składają się na wspólny wysiłek przedstawicieli branży chłodniczej i klimatyzacyjnej, zmierzający do kompleksowego przetestowania zamienników czynnika R 22. To międzynarodowe przedsięwzięcie nazwano „R 22 Alternative Refrigerants Evaluation Program” (AREP), a jego część realizowaną przez Japonię – JAREP. Celem tego nakreślonego w latach dziewięćdziesiątych programu była eliminacja wzajemnego dublowania się prac poszczególnych placówek i tym samym marnotrawstwa ograniczonych środków, przeznaczonych na poszukiwanie odpowiednich zamienników.

W przedsięwzięciu tym uczestniczyło 39 podmiotów z Europy, Japonii i Ameryki Północnej. Wymieniały się one wynikami obliczeń teoretycznych i rezultatami badań doświadczalnych, zarówno w odniesieniu do zamienników typu „drop-in” (wymagających minimalnej ingerencji w układ chłodniczy), jak i mieszanin zoptymalizowanych pod względem termodynamicznym.

Członkowie AREP wnikliwie prze-



Rys. 1. Krzywe graniczne dla R 22 i wybranych jego zamienników w układzie temperatura-entropia względna



Rys. 2. Odzworowanie parowego sprężarkowego obiegu chłodniczego na wykresie temperatura-entropia

badali 14 płynów, wyselekcjonowanych pod kątem substytucji R 22. Wśród nich znalazł się czynnik R 134a oraz mieszaniny: R 32/125 (60/40), R 32/134a (20/80 25/75, 30/70, 40/60), R 32/227ea (35/65), R 125/143a (45/55), R 32/125/134a (10/70/20 – R 407B, 24/16/60, 30/10/60) i R 32/125/290/134a (20/55/5/20). Ponadto w ograniczonym zakresie testowano R 290 (propan) i R 717 (amoniak). Pod uwagę wzięto również cztery zamienniki R 502, które stanowiły mieszaniny: R 125/143a (45/55), R 32/125/134a (20/40/40 – R 407A), R 125/143a/134a (10/45/45) i R 125/143a/134a (44/52/4 – R 404A).

Na podstawie otrzymanych wyników, większość wytwórców małych sprężarek i urządzeń chłodniczych, dążąc do maksymalizacji wydajności układu przy wykorzystaniu niepalnego czynnika, zwróciło się ku mieszaninie R 32/125, którą w składzie procentowym 50/50 oznaczono numerem **R 410A**. Ta blisko azeotropowa mieszanina odznacza się wysokim ciśnieniem skraplania – o ok. 60% wyższym niż dla R 22 – lecz pozwala na redukcję rozmiarów urządzenia. Zainteresowanie wzbudziła ponadto kompozycja trójskładnikowa R 32/125/134a, o zależności ciśnienia i temperatury zbliżonej do własności R 22 lub R 502 – dla różnych udziałów poszczególnych składników. Mieszanina o składzie (30/

10/60) okazała się obiecującym zamiennikiem krótkoterminowym. Producenci zmodyfikowali udziały komponentów do wartości (23/25/52), aby zminimalizować niebezpieczeństwo palności czynnika na skutek jego rozwarstwienia. Mieszaninie tej przypisano oznaczenie **R 407C**.

Członkowie AREP dokonali jedynie wstępnej selekcji. Poszczególni wytwórcy wypracowali następnie własne, konkurencyjne podejścia do zagadnień projektowania i optymalizacji rzeczywistych urządzeń. W pracy [3] dokonano przeglądu rozległej literatury na temat prób nowych czynników i wymaganych przeróbek instalacji. Konieczne okazywało się wprowadzanie zmian w sprężarkach, wymiennikach ciepła i elementach automatyki oraz zastosowanie innych środków smarowych. Większość przytoczonych źródeł świadczy, że czynnik R 410A charakteryzuje się podobną lub lepszą efektywnością energetyczną w porównaniu z R 22 – dla chłodzenia obserwuje się jej wzrost o 1 do 7 %, a dla ogrzewania notowano od 3 % spadku do 7 % wzrostu efektywności.

O ile jednolitość wyposażenia serwisowego i powszechność pewnych typów sprężarek i elementów automatyki w urządzeniach domowych i handlowych wymuszała przyjmowanie tożsamych rozwiązań, to w przypadku większych instalacji nie ma aż ta-

kiej konsekwencji. Czynnik **R 134a** jest najpopularniejszym zamiennikiem dla schładzalników cieczy ze sprężarkami śrubowymi (od 175 do 1500 kW), zarówno chłodzonych powietrzem, jak i wodą. Pośród innych, wykorzystywanych w tych urządzeniach płynów roboczych znajduje się R 410A oraz, w ograniczonym zakresie – zasadniczo w Europie, R 717 (amoniak) i R 1270 (propylen). Obecnie słabnie żywe z początku zainteresowanie mieszaniną R 407C, jak również R 404A, aczkolwiek w mniejszym stopniu. Nowoczesny schładzalnik, napełniony czynnikiem R 134a, zamiast sprężarki tłokowej lub śrubowej zawiera sprężarkę odśrodkową o bardzo zwartej konstrukcji i o wydajności regulowanej za pomocą falownika, co wyraźnie poprawia efektywność pracy przy zbliżonej wydajności chłodniczej.

Czynnik R 407C jest wciąż chętnie stosowany w schładzalnikach wodnych, szczególnie na Starym Kontynencie. Chociaż współczynnik wydajności chłodniczej jest w tym przypadku do 7 % niższy niż dla R 22, to możliwe są dwojakie usprawnienia. Zainstalowanie w obiegu regeneracyjnego wymiennika ciepła może prowadzić do podwyższenia współczynnika wydajności o 2 %. Bardziej zauważalną poprawę można uzyskać wykorzystując stosunkowo duży poślizg temperatury mieszaniny R 407C, czyli zmien-

ność temperatury parowania i skraplania w granicach od 4 do 5 K. Instalując przeciwprądowe wymienniki ciepła można przybliżyć cykl przemian termodynamicznych do obiegu Lorenza, wyrównując różnicę temperatury mediów i zwiększając dzięki temu współczynnik wydajności chłodniczej o dalsze 5 %.

## ODDZIAŁYWANIE NA ŚRODOWISKO NATURALNE

O ile decyzję o wycofaniu czynnika R 22 podjęto na podstawie jego szkodliwości wobec ozonu stratosferycznego, to w przypadku jego zamienników należy także brać pod uwagę inne aspekty oddziaływania na środowisko. W tabeli 3 porównano czas życia w atmosferze ( $\tau_{\text{atm}}$ ), potencjał niszczenia ozonu (ODP) i potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (GWP) dla R 22 oraz wybranych zamienników.

Czas życia w atmosferze określa przeciętną trwałość czynnika chłodniczego wyemitowanego do otoczenia, do chwili gdy jego cząsteczki ulegną rozpadowi, wejdą w reakcje z innymi związkami, zostaną wymyte, bądź usunięte w inny sposób. Świadczy on więc o średnim okresie przebywania czynnika w atmosferze, a w następstwie o jego potencjale akumulacyjnym. Długi czas życia oznacza powolne ustępowanie problemów ekologicznych, zarówno obecnie znanych, jak i mogących pojawić się w przyszłości. Stąd, pożądanym jest jak najkrótszy czas życia czynnika w atmosferze.

Wartości  $\tau_{\text{atm}}$  odnoszą się do całego przekroju atmosfery. W poszczególnych jej warstwach dominują różne mechanizmy usuwania czynnika chłodniczego, zatem możliwe jest określanie czasu życia oddzielnie: w troposferze (warstwie dolnej, którą zasiedlamy), w stratosferze (położonej wyżej, gdzie tworzy się „dziura ozonowa”) oraz w kolejnych warstwach. ODP jest znormalizowanym wskaźnikiem potencjału niszczenia ozonu stratosferycznego, odniesionym do potencjału czynnika R 11. Przytoczone wartości są wynikiem obliczeń modelowych, prowadzonych przez międzyna-

rodowe ośrodki naukowe. ODP dla mieszanin określono jako wartość średnią ważoną względem masowych udziałów składników.

Zarówno ODP, jak i GWP obliczono na podstawie czasu życia czynnika w atmosferze, jego wyznaczonych doświadczeniach własności fizycznych i innych danych dotyczących atmosfery. Idealny czynnik chłodniczy powinien się charakteryzować jak najmniejszymi wartościami  $\tau_{\text{atm}}$ , ODP i GWP. Równolegle jednak należy mieć na uwadze kryteria wydajności i efektywności, bezpieczeństwa użytkowania płynu oraz jego chemicznej i termicznej stabilności w czasie eksploatacji. W pracy [4] przedyskutowano znaczenie tych własności, jak również wskazano inne sposoby wyznaczenia wskaźnika ODP.

## EFEKTYWNOŚĆ UŻYTKOWANIA

Energetyczna efektywność wykorzystania danego płynu roboczego zależy głównie od pięciu czynników:

### Własności termodynamicznych:

1. Jak głęboko poniżej punktu krytycznego realizowany jest obieg chłodniczy (co ma wpływ na stosunek ciepła parowania do ciepła właściwego cieczy przy stałym ciśnieniu).
2. Pochylenia krzywych granicznych, od którego zależy wpływ przegrzania i dochłodzenia oraz strata dławienia. Pochylenie to zależy w dużym stopniu od molowego ciepła właściwego czynnika.

### Własności termokinetycznych:

3. Przewodności cieplnej i lepkości, determinujących intensywność wymiany ciepła i spadki ciśnienia w przepływie.

### Zastosowania:

4. Poślizgu temperaturowego i organizacji przepływu w wymienniku ciepła.
5. Stopnia zoptymalizowania obiegu dla danego czynnika chłodniczego pod kątem doboru przegrzania i dochłodzenia oraz zastosowania chłodzenia międzystopniowego przez wtrysk, regeneracyjnego wymiennika ciepła i innych rozwiązań.

Aby ułatwić jakościową ocenę wpływu własności termodynamicznych płynu roboczego na współczynnik wydajności chłodniczej, na rysunku 1 przedstawiono przebieg krzywych granicznych w układzie współrzędnych temperatura-entropia dla czynnika R 22 i wybranych jego zamienników. Na osi poziomej odmierzone entropię względną, odniesioną do szerokości obszaru dwufazowego. Należy zauważyć, że temperatura krytyczna (na wierzchołku krzywych) czynnika R 134a jest wyższa niż dla R 22. Z kolei jest ona niższa w przypadku R 410A oraz R 125, będącego składnikiem (o udziale 50%) mieszaniny R 410A. Przy tej samej temperaturze parowania i skraplania, obieg z R 134a jest realizowany w większym oddaleniu od punktu krytycznego niż w przypadku R 22, a tym bardziej R 410A i R 125. Na rysunku 2 schematycznie odwzorowano prosty parowy sprężarkowy obieg chłodniczy na wykresie temperatura-entropia. W tym układzie współrzędnych jednostkowa wydajność chłodnicza jest równoważna polu pod przemianą parowania, a jednostkowa praca potrzebna do realizacji obiegu – polu pod linią skraplania i dochładzania, pomniejszonemu o pole jednostkowej wydajności chłodniczej. W porównaniu do obiegu Carnota, nieodwracalność wprowadzona przez dławienie zmniejsza jednostkową wydajność chłodniczą o wartość równoważną polu pod linią 4C-4R, które to pole reprezentuje także wymaganą dodatkową pracę – stratę dławienia. Dodatkowa praca dla pary przegrzanej symbolizowana jest przez pole 2-2C-2R. Nieodwracalności spowodowane dławieniem i sprężaniem pary przegrzanej uwarunkowane są pochyleniem krzywych granicznych. Straty z nimi związane są zatem większe w pobliżu punktu krytycznego, gdzie linie nasycenia stają się coraz bardziej nachylone, zamykając obszar pary mokrej.

Czynnik R 410A charakteryzuje się niższą temperaturą krytyczną w porównaniu z R 22, przez co w jego przypadku większe są omawiane nieodwracalności. Spośród dwóch składników tej mieszaniny, R 32 posiada lepsze własności termodynamiczne niż R 125,

Tab. 1. Daty zakończenia produkcji R 22 (z dniem 1 stycznia podanego roku)

	Urządzenia nowe	Urządzenia istniejące
Protokół Montrealski: Kraje rozwinięte	2020	2030
Kraje rozwijające się - Art. 5(1)	2040	2040
USA (przepisy z 1990 roku) i Kanada	2010	2020

Tab. 2. Mieszaniny przewidziane jako zamienniki dla R 22 i R 502R 407A

	Urządzenia istniejące (może być wymagany retrofit)	Urządzenia nowe
R 22	R 407C R 411A R 417A R 419A R 421A R 421B	R 407C R 407E <b>R 410A</b> R 410B
R 502	R 402A R 402B R 403A R 403B R 404A R 407A R 407B R 408A R 411B R 422A R 507A	R 407A <b>R 404A</b> R 509A <b>R 507A</b> węglowodory

Tab. 3. Wybrane własności czynnika R 22 i jego zamienników [4-6]

Czynnik	$\tau_{atm}$ [lat]	ODP	GWP <sub>100 lat</sub>
R 22	12,0	0,034	1780
R 134a	14,0	0	1320
R 407C	a	0	1700
R 407E	a	0	1400
R 410A	a	0	2000
R 32	4,9	0	543
R 32/600 (95/5)	a	0	520
R 32/600a (90/10)	a	0	490
R 290 (propan)	b	0	20
R 717 (amoniak)	b	0	<1
R 744 (CO <sub>2</sub> )	>50	0	1
R 1270 (propylen)	b	0	20

Uwagi: a – w atmosferze następuje rozdział składników, b – brak danych

Tab. 4. Współczynnik wydajności chłodniczej dla klimatyzatorów indywidualnych obliczony z wykorzystaniem programu CYCLE\_D 3.0 [9]

Parametr	Obieg teoretyczny (warunki standardowe A [8])		Typowe warunki rzeczywiste	
	Współczynnik wydajności chłodniczej	Względne zużycie mocy [kW/t]	Współczynnik wydajności chłodniczej	Względne zużycie mocy [kW/t]
Średnia temperatura parowania	10 °C		10 °C	
Przegrzanie	0 °C		5 °C	
Średnia temperatura skraplania	35 °C		46 °C	
Dochłodzenie	0 °C		5 °C	
Sprawność izentropowa	100 %		70 %	
Sprawność agregatu	100 %		90 %	
Inne nakłady energetyczne	0		0	
Czynnik chłodniczy	Współczynnik wydajności chłodniczej	Względne zużycie mocy [kW/t]	Współczynnik wydajności chłodniczej	Względne zużycie mocy [kW/t]
R 22	9,85	0,36	4,06	0,87
R 32	9,55	0,37	3,84	0,92
R 134a	9,86	0,36	4,13	0,85
R 290 (popan)	9,68	0,36	4,05	0,87
R 407C	9,60	0,37	3,97	0,89
R 407E	9,67	0,36	4,00	0,88
R 410A	9,29	0,38	3,77	0,93
R 32/600 (95/5)	9,54	0,37	3,85	0,91
R 32/600a (90/10)	9,43	0,37	3,81	0,92

Uwaga: Wykrzyknikiem wyróżniono czynniki palne.



Tab. 5. Współczynnik wydajności chłodniczej dla schładzalników cieczy ze skraplaczem wodnym obliczony z wykorzystaniem programu CYCLE\_D 3.0 [9]

Parametr	Obieg teoretyczny (warunki standardowe [10])		Typowe warunki rzeczywiste	
Średnia temperatura parowania	6,7 °C		5 °C	
Przegrzanie	0 °C		1 °C	
Średnia temperatura skraplania	29,4 °C		35 °C	
Dochłodzenie	0 °C		5 °C	
Sprawność izentropowa	100 %		80 %	
Sprawność agregatu	100 %		95 %	
Inne nakłady energetyczne	0		0	
Czynnik chłodniczy	Współczynnik wydajności chłodniczej	Względne zużycie mocy [kW/t]	Współczynnik wydajności chłodniczej	Względne zużycie mocy [kW/t]
R 22	10,92	0,32	6,18	0,57
R 32 !	10,64	0,33	5,97	0,59
R 123	11,42	0,31	6,52	0,54
R 134a	10,93	0,32	6,24	0,56
R 407C	10,69	0,33	6,09	0,58
R 410A	10,42	0,34	5,90	0,60
R 717 (amoniak) !	11,21	0,31	6,24	0,56
R 1270 (propylen) !	10,72	0,33	6,10	0,58

Uwaga: Wykrzyknikiem wyróżniono czynniki palne

Tab. 6. Główne substytuty R 22 w wybranych rodzajach układów

Rodzaj urządzenia	Typowe zastosowanie	Zamienniki
Klimatyzatory okienne	Gospodarstwa domowe	R 410A
Klimatyzatory indywidualne, i typu „split” oraz pompy ciepła powietrze-powietrze	Gospodarstwa domowe, drobny handel	R 410A
Instalacje klimatyzacyjne, pompy ciepła z wymiennikiem gruntowym lub wodnym, urządzenia typu „multisplit”	Handel, przemysł	R 410A
Instalacje chłodnicze, urządzenia typu „multisplit”	Gospodarstwa domowe, handel, przemysł	R 410A, R 407C
Duże agregaty chłodnicze	Handel, przemysł	R 410A
Schładzalniki cieczy: chłodzone powietrzem chłodzone wodą	Układy scentralizowane	R 134a, R 410A, R 123; R 123, R 134a
Handlowe układy chłodnicze	Handel	R 134a, R 404A, R 410A, R 507
Przemysłowe instalacje chłodnicze	Przemysł	R 134a, amoniak
Urządzenia chłodnicze w środkach transportu	Transport	R 134a

podczas gdy dodatek R 125 kompensuje palność R 32. Ponadto zawartość R 125 zwiększa wartość wskaźnika GWP dla całej mieszaniny. Interesującą alternatywę mogą zatem stanowić inne kompozycje zawierające R 32. Dwa przykłady – R 32/600 (95/5) i R 32/600a (90/10) – uwzględniono w tabelach 3 i 4. Te azeotropowe mieszaniny R 32 z n-butanem i izobutanem charakteryzują się atrakcyjnymi wla-

snościami energetycznymi [7] i mogą współpracować z olejami mineralnymi. Oba czynniki są jednak palne.

Obliczenia modelowe pozwalają na porównanie energetycznej efektywności obiegów teoretycznych, bez uwzględnienia własności termodynamicznych czynnika, możliwych indywidualnych modyfikacji układu i wpływu obecności oleju. W tabelach 4 i 5 zamieszczono rezultaty obliczeń

współczynnika wydajności chłodniczej dla wybranych zamienników R 22 i prostego, jednostopniowego obiegu chłodniczego o parametrach typowych dla klimatyzatorów indywidualnych oraz schładzalników ze skraplaczem wodnym. W tabelach podano także jednostkowe zużycie mocy (odwrotność współczynnika wydajności chłodniczej), która to wielkość jest często podawana dla schładzalników cieczy.

Czynniki charakteryzujące się mniejszą intensywnością wymiany ciepła mogą odznaczać się mniejszą efektywnością energetyczną, pomimo lepszych własności termodynamicznych, jednakże odpowiednie rozwiązanie układu chłodniczego może zniwelować tę różnicę. Mieszanki posiadające duży poślizg temperaturowy, takie jak R 407C, mogą nie uzyskiwać podanej efektywności w przypadku zastosowania wymienników ciepła o krzyżowym przepływie mediów, a z wymiennikami przeciwproudowymi mogą ją przekraczać.

Niektóre z zamienników, jak R 134a w obiegu schładzalnika, charakteryzują się wyższym współczynnikiem wydajności chłodniczej w porównaniu do R 22. Dla innych płynów, wytwórcy urządzeń udoskonaliili konstrukcję podzespołów, aby zrekompenzować niższą teoretyczną efektywność pracy czynnika w obiegu. W pracach [11,12] przeanalizowano niektóre konsekwencje niskiej efektywności teoretycznej i sposoby jej podwyższenia. W [13] wykazano, że czynnik R 410A w porównaniu z R 22 charakteryzuje się niższym współczynnikiem wydajności chłodniczej w wysokich temperaturach skraplania, podczas gdy dla typowych warunków pracy efektywność wykorzystania obu czynników może być zbliżona. W pracy [14] omówiono zagadnienia związane ze spadkami ciśnienia i intensywnością wymiany ciepła, które mogą przyczyniać się do poprawy efektywności obiegu. Z kolei w [7] zaproponowano ciekawe sposoby uzyskania wysokiego współczynnika wydajności chłodniczej dzięki wykorzystaniu azeotropowych i blisko azeotropowych mieszanin R 32 z węglowodorami, które to kompozycje mogą ponadto współpracować z olejem mineralnym, będąc jednak czynnikami palnymi.

Wiele rozbieżnych wymagań stawia się efektywnemu wykorzystaniu dwutlenku węgla (R 744). Jednym z powodów jest to, że większość zastosowań tego płynu wymaga realizacji obiegu nadkrytycznego. CO<sub>2</sub> jawi się jednak jako czynnik o znacznym potencjale dla pewnych aplikacji. Przykładem są to niskie stopnie kaskado-

wych układów przemysłowych, gdzie w większości przypadków dwutlenek węgla byłby alternatywą raczej wobec amoniaku. W pracy [15] dokonano szczegółowej analizy wykorzystania obiegów tradycyjnych i nadkrytycznych w urządzeniach domowych. W konkluzji stwierdzono, że w obiegach z tradycyjnymi wymiennikami ciepła R 744 charakteryzuje się wyraźnie niższym współczynnikiem wydajności chłodniczej. Oznacza to, że lepsze własności termokinetyczne i wyższa izentropowa sprawność sprężania nie rekompensują niedostatków termodynamicznych, co szczególnie wyraźnie można zaobserwować dla układów o wyższym poziomie efektywności energetycznej, niż przyjmowany obecnie. Energetyczne własności węglowodorów przedstawiono na przykładzie propanu (R 290) w tabeli 4 i propylenu (R 1270) w tabeli 5, a ich wybrane własności ekologiczne zamieszczono w tabeli 3. Zasadniczym ograniczeniem stosowania tych substancji nie jest efektywność, lecz bezpieczeństwo eksploatacji, omówione w dalszej części artykułu.

Współczynnik wydajności chłodniczej w przypadku węglowodorów jest istotny z dwóch powodów. Po pierwsze, względy globalnego ocieplenia klimatu wymuszają znaczną poprawę efektywności działania układów, w celu redukcji zależnej od energochłonności emisji gazów cieplarnianych. Po drugie, minimalny poziom efektywności energetycznej, ustalony dla urządzeń domowych w USA zostanie podwyższony o 30 % wraz z wycofaniem czynnika R 22 ze stosowania w nowym sprzęcie tego rodzaju.

W pracy [16] przeanalizowano energetyczne własności szeregu proponowanych zamienników R 22 z grupy wodorofluoroeterów (HFE), włącznie z mieszaninami związków typu HFE i HFC. Obliczeniowe współczynniki wydajności chłodniczej przyjmowały wartości od 80 do 90 % w porównaniu z R 22. Wskazano na płyn R-E125 (CHF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>) oraz jego trójskładnikowe mieszaniny z R 32 i R 134a lub R 152a, jako na najbardziej obiecujące alternatywy, przy czym nawet w ich przypadku uzyskano tylko 90 do 93 % współczynnika wydajności chłodniczej R 22.

## WZGLĘDY BEZPIECZEŃSTWA UŻYTKOWANIA

Fluorowane płyny robocze wprowadzono do użytku w celu poprawy bezpieczeństwa eksploatacji urządzeń chłodniczych. Wraz z wycofaniem kilku kluczowych czynników, łącznie z R 22, pojawiły się propozycje powrotu do płynów roboczych nazywanych naturalnymi. W grupie tej znajduje się amoniak, dwutlenek węgla i węglowodory. Zaletami amoniaku (R 717) są wysoka efektywność (tab. 5) oraz niska cena. Jest to najbardziej popularny czynnik w przemyśle przetwórczym żywności i napojów oraz w dużych chłodniach, podczas gdy z uwagi na toksyczność, agresywność wobec skóry i palność został on wyparty z zastosowania w urządzeniach domowych i biurowych. Dwutlenek węgla (R 744) był jednym z pierwszych czynników chłodniczych i wciąż jest eksploatowany w układach przemysłowych. Jednakże, charakteryzuje się o wiele wyższymi ciśnieniami roboczymi niż R 22, a także wymaga realizacji obiegów nadkrytycznych, gdyż typowe temperatury skraplania przewyższają temperaturę jego punktu krytycznego. Z kolei węglowodory – w szczególności etan (R 170), propan (R 290), n-butan (R 600), izobutan (R 600a), etylen (R 1150) i propylen (R 1270) – charakteryzują się dobrą efektywnością energetyczną i własnościami zbliżonymi do niektórych czynników fluorowanych. Są tanie i przyjazne środowisku naturalnemu, ale z uwagi na palność wymagają znacznie większej dbałości o względy bezpieczeństwa użytkowania. W Europie węglowodory cieszą się większą akceptacją, zarówno w małych układach (np. jako zamienniki R 12 w chłodziarkach domowych i w handlowych schładzalnikach napojów), jak i w większych instalacjach. Amoniak i propylen bywają stosowane w chłodzonych wodą schładzalnikach, ulokowanych w odpowiednio zabezpieczonych maszynowniach, jednak rynek owych agregatów jest stosunkowo mały. Względem odpowiedzialności prawnej i przepisy bezpieczeństwa tłumią zainteresowanie tymi czynnikami w Ameryce Północnej oraz w rozwi-

niętych krajach azjatyckich. Dokument ANSI/ASHRAE Standard 15 „Bezpieczeństwo instalacji chłodniczych” limituje ilość palnego płynu roboczego w układzie. Wytwórcy urządzeń skupili swoją uwagę przede wszystkim na czynnikach sklasyfikowanych w normie ANSI/ASHRAE Standard 34 „Projektowanie i klasy bezpieczeństwa wyposażenia chłodniczego” jako A1 – płyny o niskiej toksyczności i braku propagacji ognia w określonych warunkach. Sytuacja taka ma miejsce zwłaszcza w odniesieniu do małych urządzeń domowych i handlowych.

## ZGODNOŚĆ MATERIAŁOWA

Najdrastyczniejsza zmiana, spowodowana wprowadzeniem do użytku zamienników R 22, jest związana z doborem odpowiedniego środka smarnego. O ile w układach napełnionych zastępowanym płynem wykorzystywano zwykle wzbogacone, naftenowe oleje mineralne, to czynniki z grupy HFC wymagają stosowania olejów syntetycznych, rozpuszczalnych z nimi w celu umożliwienia powrotu środka smarnego do sprężarki. Pośród nich dominują oleje poliestrowe (POE) o odpowiedniej lepkości. Do specyficznych zastosowań przeznaczono środki smarne alkilobenzenowe (AB) i poliwinyleterowe (PVE), zaś w instalacjach klimatyzacji pojazdów i w chłodzonych środkach transportu czynnik R 134a współpracuje z olejem polialkiloglikolowym (PAG).

Wybór odpowiedniego oleju jest kwestią złożoną i powinien odzwierciedlać zalecenia producenta urządzenia lub sprężarki. W przypadku syntetycznych środków smarnych jeszcze większego znaczenia nabiera zapobieganie zanieczyszczeniu i zawilgoceniu układu.

Operacje przebrojenia (retrofitu) urządzenia z czynnika R 22 na jego syntetyczny zamiennik zwykle wymagają usuwania starego oleju w oparciu o specjalne procedury. Z drugiej strony, niektórzy producenci czynników chłodniczych oferują płyny opracowane w taki sposób, aby wymiana środka smarnego nie była konieczna. Wszakże, dopóki czynnik R 22 jest łatwo

dostępny, większość użytkowników nie jest zmuszona do wymiany płynu roboczego w prawidłowo eksploatowanych i obsługiwanych układach chłodniczych.

Kompatybilność pozostałych materiałów wykorzystanych do budowy urządzenia jest zagadnieniem skomplikowanym. Przemysł chłodniczy i klimatyzacyjny wdrożył rozległy, wieloletni program znany jako Studium Zgodności Materiałów i Olejów (MCLR), mający na celu ocenę możliwości współpracy nowych czynników chłodniczych z tworzywami używanymi do budowy układów chłodniczych. Zarówno producenci urządzeń i podzespołów, jak również wytwórcy płynów roboczych i środków smarnych prowadzili szeroko zakrojone, dodatkowe badania, zmierzające do wyselekcjonowania odpowiednich materiałów. Problem ten został generalnie rozwiązany dla zamienników czynnika R 22, przy czym projektanci układów chłodniczych i ich elementów muszą uważnie dobierać odpowiednie tworzywa.

Szczególną alternatywę wobec R 22 stanowi amoniak. Wyposażenie chłodnicze dla R 717 różni się w pewnym stopniu, z uwagi na obecność nierozpuszczalnych środków smarnych. Sam amoniak nie jest agresywny wobec miedzi, jednak sytuacja ulega zmianie w obecności wilgoci. Wobec tego, nie stosuje się dla tego czynnika miedzianych wymienników ciepła, uzwojeń silników, ani przewodów. Przebrojenie urządzeń z R 22 na amoniak jest najczęściej niewykonalne.

Węglowodory z reguły są kompatybilne z materiałami używanymi do budowy układów zaprojektowanych dla R 22 i często mogą współpracować z takimi samymi lub podobnymi olejami. Przebrajanie układów na czynniki węglowodorowe wymaga wszakże zwrócenia szczególnej uwagi na kwestie bezpieczeństwa, z uwzględnieniem specyfiki poszczególnych zastosowań.

## NAJPOPULARNIEJSZE ZAMIENNIKI R 22

Głównym substytutem w indywidual-

nych klimatyzatorach i pompach ciepła – czyli w najszerszym obszarze zastosowania czynnika R 22 – stała się mieszanina R 410A, pomimo tego, że zamiana nie jest w tym przypadku prosta, gdyż różnice między tymi płynami wymuszają przyjęcie odmiennych rozwiązań. Większość wiodących wytwórców sprzętu chłodniczego oferuje obecnie typowej wielkości wyroby dla R 410A. Około 10 % agregatów chłodniczych jest aktualnie napełnionych tym czynnikiem, przy czym odsetek ten ma przekroczyć w USA poziom 80 % z upływem 2007 roku, a na koniec roku 2009 zbliżyć się do 100 %.

R 410A jest także pierwszoplanowym zamiennikiem w przypadku nowo projektowanych klimatyzatorów okiennych, układów typu ”split” pomp ciepła z wymiennikiem gruntowym lub wodnym i małych schładzalników cieczy. W miarę zwiększania rozmiaru urządzenia, wybór czynnika staje się bardziej zróżnicowany, szczególnie w odniesieniu do schładzalników ze sprężarkami śrubowymi. W układach tego typu o średniej wydajności, najczęściej wykorzystywanym płynem jest R 134a, chociaż niektórzy producenci i tu stosują R 410A lub jeszcze inne czynniki chłodnicze. Ciśnienia robocze w przypadku R 134a są zdecydowanie niższe niż dla R 410A, stąd rozwiązania konstrukcyjne znów są odmienne. W większości dużych schładzalników cieczy, wyposażonych w sprężarkę odśrodkową, zaprzestano stosowania R 22 na korzyść R 123, bądź R 134a. R 123 cieszy się przy tym obecnie największą akceptacją, chociaż należąc do grupy HCFC także ulegnie wycofaniu, później jednak niż R 22 z uwagi na mniejszy potencjał niszczenia ozonu i istotne dodatkowe zalety [12, 17, 18].

W tabeli 6 zestawiono najpopularniejsze zamienniki czynnika R 22 w zależności od rodzaju urządzenia i zastosowania.

Bieżąca produkcja R 22 jest mniejsza niż nałożone limity. W przyszłości nie są spodziewane znaczne niedobory tego płynu, z uwagi na dozwolone jego wytwarzanie do celów serwisowych, dostęp do zgromadzonych zapasów, istnienie zamienników typu

„drop-in” oraz szerokie możliwości odzysku eksploatowanego do tej pory czynnika. Jakikolwiek większe zapotrzebowanie serwisu na R 22 prowadzi będzie do wzrostu ceny tego płynu i – w rezultacie – do szybszego jego zastępowania alternatywnymi czynnikami.

## PODSUMOWANIE

Wszystko wskazuje na to, że zastępowanie czynnika R 22 przebiegać będzie w sposób zorganizowany. Ponieważ dla większości zastosowań, żaden płyn jednoskładnikowy nie okazał się odpowiednią alternatywą, uwagę zwrócono na mieszaniny. Przemysł chłodniczy i klimatyzacyjny opracował dla nowych czynników wyposażenie o efektywności energetycznej na poziomie dotychczasowym lub wyższym. Pozytywne wnioski z eksploatacji pionierskich urządzeń oraz doświadczenie płynące z uprzedniego wycofania czynników grupy CFC, pozwalają przypuszczać, że redukcja R 22 przebiegnie pomyślnie i da bodziec do wyraźnego postępu technologicznego. Podobnie jak to się okazało w przypadku czynników z grupy CFC, nie są spodziewane istotne niedobory R 22 do celów serwisowych, pomimo zakończenia jej produkcji.

## LITERATURA:

1. UNEP. 1987 with subsequent amendments. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme (UNEP).
2. UNEP. 2003. Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer (sixth edition). Nairobi, Kenya: UNEP Ozone Secretariat.
3. Minor, B.H. 2004. "R410A and R407C design and performance - a literature review," Proceedings of the Earth Technologies Forum. Arlington, Va: Alliance for Responsible Atmospheric Policy.
4. Calm, J.M., and G.C. Hourahan.

5. IPCC. 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis — Contribution of Working Group J to the IPCC Third Assessment Report. Intergovernmental Panel on Climate Change of the World Meteorological Organization and the United Nations Environment Programme (UNEP). Edited by J. T. Houghton, et al. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press.
6. WMO. 2003. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, report 47. Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization (WMO) Global Ozone and Research Monitoring Project. Nairobi, Kenya: UNEP. Washington, D.C.: National Oceanic and Atmospheric Administration. Washington, D.C.: National Aeronautics and Space Administration Office of Earth Science. Brussels, Belgium: European Commission, Research Directorate General. Chaired by A.-L.N. Ajavon, D.L. Albritton, G. Megie, and R.T. Watson.
7. Yoshida Y, et al. 1999. "Residential use air conditioner for advanced COP: acceptability of HFC-32/hydrocarbon mixtures." Heat Pumps - a Benefit for the Environment (proceedings of the Sixth IEA Heat Pump Conference). Frankfurt am Main, Germany: VWEW-Verlag.
8. ARI. 2003. Standard for Unitary-Air-Conditioning and Air-Source Heat Pump Equipment (Standard 210/240-2003). Arlington, Va.: Air-Conditioning and Refrigeration Institute.
9. Domanski, P.A., D.A. Didion, and J.S.W. Chi. 2003. CYCLE\_D: NIST Vapor-Compression Design Program (version 3.0), Standard reference database 49. Gaithersburg, Md.: National Institute of Standards and Technology.
10. ARI. 1998. Standard for Water Chilling Packages Using the Vapor-Compression Cycle (Standard 550/590-1998). Arlington, Va.: Air-Conditioning and Refrigeration Institute.
11. Domanski, P.A. 1995. "Minimizing

- throting losses in the refrigeration cycle." Proceedings of the International Congress of Refrigeration pp. 766-773. Paris: International Institute of Refrigeration.
12. Calm, J.M. and D.A. Didion. 1997. "Trade-offs in refrigerant selections: past, present, and future." Refrigerants for the 21st Century (proceedings of the ASHRAE/NIST Refrigerants Conference, Gaithersburg, Md, October 6-7, 1997) 6-19. Atlanta: ASHRAE.
13. Payne, W.V. and Domanski, P.A. 2002. "A comparison of an R22 and an R410a air conditioner operating at high ambient temperatures." Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Refrigeration Conference at Purdue, paper R2-1. West Lafayette, Ind.: Purdue University.
14. Spatz, M.W. and S.F. Yana Motta. 2003. "An evaluation of options for replacing HCFC-22 in commercial refrigeration systems." Proceedings of the International Congress of Refrigeration paper ICR0510. Paris: International Institute of Refrigeration.
15. Brown, J.S., Y. Kim, and P.A. Domanski. 2002. "Evaluation of carbon dioxide as R-22 substitute for residential air conditioning." ASHRAE Transactions 108(2).
16. Kul, I., D.D. DesMarteau and A.L. Beyerlein. 2004. "Coefficient of performance of fluorinated ether and fluorinated ether mixtures." ASHRAE Transactions 110(2).
17. Calm, J.M. 2000. "Options and outlook for chiller refrigerants," Proceedings of the Earth Technologies Forum pp. 239-248. Arlington, Va.: Alliance for Responsible Atmospheric Policy.
18. UNEP. 2003. Report of the Refrigeration, Air-Conditioning and Heat Pumps Technical Options Committee - 2002 Assessment, United Nations Environment Programme (UNEP) Ozone Secretariat, Nairobi, Kenya.

Tłumaczenie:  
**Waldemar TARGAŃSKI**