Utjecaj svojstava radnih tvari na energijske značajke rashladnih procesa

Antolković, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:938757

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Antolković
DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Ana Antolković

Predala je izrađen diplomski rad dana: 13. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Veljko Filipan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Igor Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Izv. prof. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 18. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
Studij: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Ana Antolković

UTJECAJ SVOJSTAVA RADNIH TVARI NA ENERGIJSKE ZNAČAJKE RASHLADNIH PROCESA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Veljko Filipan

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof.dr.sc. Veljko Filipan
prof.dr.sc. Igor Sutlović
prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2023.

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Veljku Filipanu, na pomoći, uputama i susretljivosti koju mi je pružio tijekom pisanja diplomskog rada.

Zahvaljujem prijateljima koji su mi bili podrška tijekom studiranja i učinili ga posebnim i pozitivnim iskustvom.

Najveća zahvala mojim roditeljima i bratu koji su uvijek uz mene, puni podrške i razumijevanja tijekom svih godina mog studiranja te se raduju svakom mom uspjehu.

SAŽETAK RADA

Rashladni procesi odvijaju se posredstvom radnih tvari koje imaju povoljna termodinamička svojstva pri niskim temperaturama. U radu se opisuju svojstva sljedećih radnih tvari: amonijak, ugljikov dioksid, R-22 (klorodifluorometan), propan te R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetan) i ispituje utjecaj na karakteristične veličine u termodinamičkom procesu. Korišten je računalni program REFPROP pomoću kojeg su izračunata termodinamička svojstva čistih fluida kojeg je izradio NIST. Termodinamički proces prikazuje se u odgovarajućim termodinamičkim dijagramima kako bi se vidio utjecaj svojstava radnih tvari na energijske značajke. Budući da se sve više pridaje važnost zaštiti okoliša i utjecaja radnih tvari na okoliš, opisat će se primjena radnih tvari na isti.

Ključne riječi: termodinamički proces, rashladni proces, REFPROP, energetske veličine, radne tvari

ABSTRACT

The influence of working media properties on energy characteristics of refrigeration processes

Refrigeration processes use working media that have favorable thermodynamic properties at low temperatures. The paper describes the properties of the following working media: ammonia, carbon dioxide, R-22 (chlorodifluoromethane), propane and R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane) and examines the influence on the characteristic thermodynamic variables in the thermodynamic process. The computer program REFPROP was used to calculate the thermodynamic properties of pure fluids created by NIST. The thermodynamic process is shown in the appropriate thermodynamic diagrams in order to see the influence of the properties of the working media on the energy characteristics. Since the importance of environmental protection and the impact of working media on the environment is becoming more and more important, the application of working media to it will be described

.Keywords: thermoydinamic process, refrigeration process, REFPROP, energy characteristics, working media

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 2
2.1. Termodinamičke osnove rashladnog procesa 3
2.2. Energijski opis procesa 5

3. REFPROP 7

4. RADNE TVARI I NJIHOVA TERMODINAMIČKA SVOJSTVA 8
4.1. Radne tvari u rashladnim procesima 8
4.2. Označavanje radnih tvari 8
4.3. Amonijak 9
4.4. Ugljikov dioksid 13
4.5. Freon R-22 16
4.6.Propan 19
4.7. Freon R-134a 23
4.8. Freon R-410a 26

5. UTJECAJ RADNIH TVARI NA OKOLIŠ 31
5.1. Montrealski protokol 31
5.2. Kriterij za vrjednovanje radnih tvari 32

6. ZAKLJUČAK 34

7. POPIS OZNAKA I INDEKSA 35

8. LITERATURA 36

1. UVOD

Rashladni uređaji upotrebljavaju se u svrhu hlađenja radne tvari na temperaturu nižu od temperature okoline. Primjena rashladnih uređaja je od velikog značaja, te se upotrebljavaju u prehrambenoj industriji, farmaceutskoj industriji , kemijskoj industriji, medicini itd.

Tema ovog rada je ispitati svojstva radnih tvari i odrediti utjecaj na energijske značajke rashladnih procesa. U radu će se koristiti program REFPROP koji omogućuje izračun veličina stanja pojedinog fluida. Ispitat će se termodinamička svojstva nekoliko radnih medija prikladnih za primjenu u rashladnim procesima te na temelju njihovih prednosti, odnosno nedostataka, izvesti zaključak o njihovoj primjeni u procesima.

Opisati će se povoljna termodinamička i ekološka svojstva nekoliko novih radnih tvari kao zamjena za radne tvari koje su se nekoć primjenjivale.

Nakon provedene analize usporediti će se dobivene energetske veličine, odnosno toplina i rad, dobivene za svaku radnu tvar i ispitati njihova primjenjivost na stvarnom postrojenju.

2. OPĆI DIO

Rashladni proces označava prijenos topline od niže na višu okolišnu temperaturu. Ovisno o odnosu maksimalne i minimalne temperature prema temperaturi okoline, razlikujemo tri vrste takvih procesa. Niskotemperaturne uređaje koji se s obzirom na minimalnu temperaturu dalje dijele na rashladne uređaje ($T_{min} > 120\ K$), odnosno kriogene uređaje ($T_{min} < 120\ K$). Nadalje, dizalice topline u kojima je minimalna temperatura u procesu viša ili jednaka temperaturi okoline, a maksimalna temperatura u procesu veća od okolne. Treću vrstu ljevokretnih procesa čine kombinirani uređaji koji imaju funkciju rashladnog uređaja i dizalice topline, uz uvjete: $T_{min} < T_o < T_{max}$. [1]

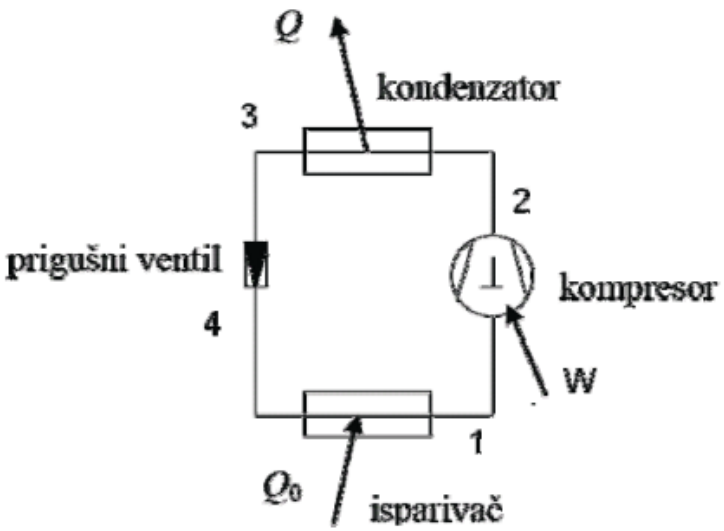
Prema načinu rada rashladne procese dijelimo na termomehaničke i elektromagnetske. Termomehanički procesi temelje se na povišenju tlaka, a dijele se na kompresijske koji troše mehanički rad i apsorpcijske koji troše energiju u obliku topline. Elektromagnetski procesi temelje se na primjeni konstantnog ili promjenjivog magnetskog ili električnog polja. [2] Prema vrsti i agregatnom stanju radne tvari kompresijski uređaji dijele se na parne i plinske (zračne). U parnim rashladnim uređajima primjenjuju se radne tvari koje se lako ukapljuju, a izmjena topline odvija uz promjenu agregatnog stanja, što je znatno učinkovitije, uz manji omjer tlakova. Radna tvar parnih rashladnih uređaja često je amonijak, ali i organske tvari pod komercijalnim nazivom freoni, od kojih neki imaju štetan učinak na ozonski omotač, pa se zbog toga danas zamjenjuju novim tvarima, s manje štetnim učinkom na okoliš.

U plinskim rashladnim uređajima kao radni medij koristi se zrak uz slabu učinkovitost budući plin ima malen toplinski kapacitet te zahtjeva veće omjere tlakova pri kompresiji i ekspanziji i samim time veći utrošak energije.

Apsorpcijski rashladni uređaji razvili su se nešto kasnije te kao radnu tvar koriste smjese, najčešće dvojne.

2.1. Termodinamičke osnove rashladnog procesa

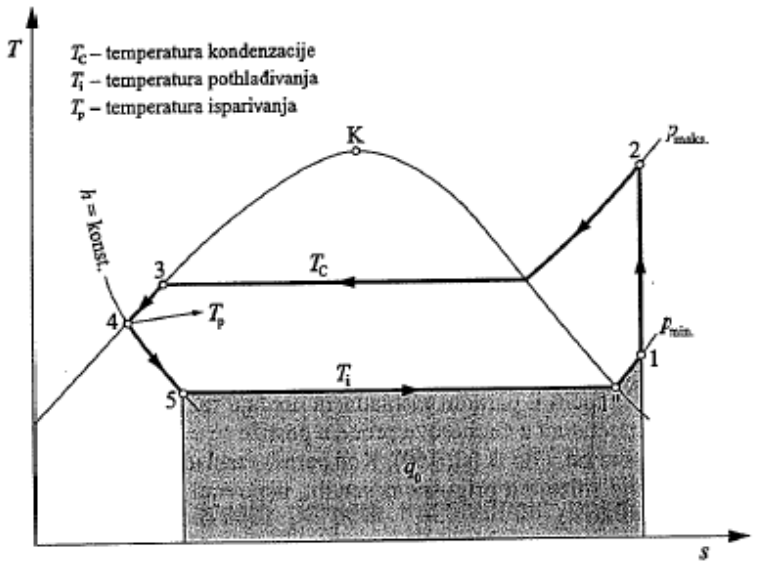
Rad rashladnih uređaja bazira se na ljevokretnim kružnim procesima. U parnim rashladnim procesima primjenjuju se dva toplinska spremnika, ogrjevni i rashladni, kompresor i prigušni ventil. Sam proces prikazan je na slici 1.:



Slika 1. Prikaz rashladnog procesa. [3]

a sastoji se od nekoliko faza:

I. (4-1) isparavanje
II. (1-2) kompresija
III. (2-3) kondenzacija
IV. (3-4) prigušivanje



Slika 161.b Termodinamički proces s pregrijavanjem suho zasićene pare i pothlađivanjem kondenzata

Slika 2. Termodinamički proces s pregrijavanjem suho zasićene pare i pothlađivanjem kondenzata. [1]

Pri isparivačkom tlaku, p_i, kompresor usisava paru radne tvari i komprimira je izentropski na kondenzatorski tlak, p_k.

Toplinu koju je radna tvar preuzela na sebe u isparivaču, predaje se okolini u kondenzatoru te se radna tvar potpuno kondenzira. Na izlazu iz kondenzatora radi bolje učinkovitosti uređaja, povećanja rashladnog učina, radna tvar se na izlazu pothladi za 3 – 5°C. Pothlađivanje se može provoditi na jedan od dva načina. Primjenom protustrujnog kondenzatora gdje se rashladni medij i voda gibaju protustrujno, ili kod velikih uređaja, primjenom posebnog izmjenjivača topline koji se uključuje između kondenzatora i prigušnog ventila. [1]

Nadalje, radna tvar adijabatski se prigušuje do tlaka i temperature u isparivaču. Najčešće se koristi termoekspanzijski ventil (TEV) ili ventil s plovkom na niskotlačnoj strani (VPNT). [1]

U isparivaču mokroj pari dovodi se toplinski tok pri isparivačkom tlaku te prelazi u stanje suhozasićene pare. Radna tvar blago se pregrije za otprilike 5-10°C kako bi osigurali da nema kapljevite faze koja bi mogla uzrokovati hidrauličke udare. Raste rashladni učin procesa, a pregrijavanje se kontrolira pomoću termoekspanzijskog ili prigušnog ventila.

2.2. Energijski opis procesa

Proces se može opisati energetski na idući način:

Jedinični rashladni učin, količina topline koju određena masa radne tvari može preuzeti uz konstantan tlak isparavanja:

$$q_o = h_1 - h_5 \tag{1}$$

toplina oslobođena iz kondenzatora:

$$q_c = h_2 - h_3 \tag{2}$$

odvođenje topline uslijed pothlađivanja:

$$q_{pothlađivanje} = h_3 - h_4 \tag{3}$$

ukupna toplina predana okolini:

$$q_{uk} = q_c - q_{pothlađivanje} \tag{4}$$

utrošeni rad u parnom rashladnom procesu jednak je radu koji se troši u kompresoru:

$$w_k = h_2 - h_1 \tag{5}$$

ukupni rad:

$$w_{uk} = q_{uk} - q_o \tag{6}$$

rashladni stupanj ili koeficijent koji određuje efikasnost rada rashladnog procesa opisuje se kao:

$$\varepsilon_R = \frac{q_o}{w_k} \tag{7}$$

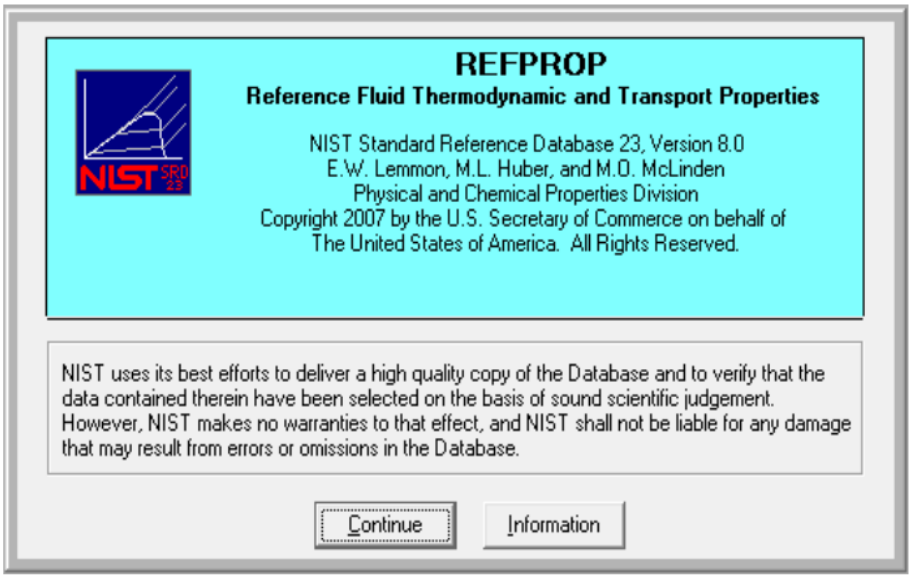
Rashladni stupanj je količina topline koja se dovodi rashladnom mediju od tijela koje se hladi. U pravilu je veći od jedan. Omjer rashladnog učina i utrošene energije naziva se stupanj iskorištenja procesa. [2] Stupanj iskorištenja kompresora definira se kao omjer utrošenog rada izentropske kompresije i stvarnog utrošenog rada:

$$\eta_K = \frac{|w_{K,\text{izentropski}}|}{|w_{K,\text{stvarni}}|} \tag{8}$$

3. REFPROP

REFPROP (REFerence fluid PROPerties) program omogućuje izračun veličina stanja određenog fluida ili smjese pomoću termodinamičkih dijagrama i tablica. REFPROP se temelji na trenutno najpreciznijim modelima čiste tekućine i mješavine. Implementira tri modela za termodinamička svojstva čistih tekućina: jednadžbe stanja izražene u Helmholtzovoj energiji, modificiranu Benedict-Webb-Rubinovu jednadžbu stanja i prošireni model korespodentnih stanja (ECS). [4]

Nakon što je program instaliran, otvara se sučelje koje je prikazano na slici 3.



Slika 3. Sučelje programa REFPROP 8.0

Program sadrži oko 80 radnih tvari čistih fluida i 50 primjera smjesa najčešće korištenih u industriji. Sam program sadrži alatnu traku pomoću koje možemo na jednostavan način doći do informacija za zadanu tvar ili fluid kao što su, molarna masa fluida, temperatura trojne točke, područje primjene, viskoznosti, toplinska vodljivost, informacije o kritičnom tlaku, temperaturi i slično. Jedinice veličina mogu se namještati po želji.

Opcija *„Plot“* na alatnoj traci omogućava crtanje određenog dijagrama, pr T-s, h-s, p-v itd., iz kojeg možemo iščitati različita svojstva fluida.

4. RADNE TVARI I NJIHOVA TERMODINAMIČKA SVOJSTVA

4.1. Radne tvari u rashladnim procesima

Kao što je već rečeno, radna tvar prenosi toplinu s tijela niže na tijelo više temperature. [1] Radne tvari moraju zadovoljavati određene zahtjeve, budući utječu na ekonomičnost rada, dimenzije sustava, protočnu količinu.

Poželjna svojstva rashladnih radnih tvari:

-maksimalni tlak u kondenzatoru ne smije prelaziti 15 do 17 bara

-budući da vlažni zrak smanjuje rashladni učinak, poželjno je da tlak u isparivaču bude nešto viši od okolišnog

-velika latentna toplina koja omogućava veći rashladni učinak i rad s manjom količinom radne tvari, a samim time i manjim dimenzijama uređaja

-visok stupanj termodinamičkog savršenstva koji se izražava omjerom rashladnog stupnja stvarnog procesa i stupnja djelovanja usporedbenog Carnotova procesa: $\frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_C}$

-mala viskoznost i visoka temperaturna provodljivost

Radna tvar mora zadovoljiti i određena sigurnosna svojstva, kao i svojstva vezana za zaštitu okoliša:

-nezapaljivost, neotrovnost i nekorozivnost

-mora biti neutralna, odnosno da ne reagira s materijalom uređaja

-ne smiju utjecati na razgradnju ozonskog sloja te moraju imati što manji potencijal globalnog zagrijavanja (GWP)

Završno, radna tvar mora biti ekonomična i raspoloživa.

4.2. Označavanje radnih tvari

Radne tvari možemo podijeliti na: anorganske, organske, azeotropske i zeotropske. Prijašnjih godina kao radni medij najčešće su se primjenjivali amonijak, ugljikov dioksid i slično, danas se najčešće koriste freoni. [5] Oznaka radne tvari započinje slovom R- (eng.refrigerant – radni medij) iza koje slijedi brojčana oznaka. Kod tvari anorganskog podrijetla prva brojka je uvijek 7, nakon koje slijede dvije brojke koje predstavljaju zaokruženu vrijednost molekularne mase tvari. Kod tvari organskog podrijetla, prva brojka označava broj ugljikovih atoma minus jedan,

druga brojka broj vodikovih atoma plus jedan, zadnja je broj atoma fluora. [1] Ukoliko su prisutni atomi klora, oni ne uzlaze u oznaku.
Primjer označavanja radne tvari,
anorganskog:

Amonijak (NH_3, M ≈ 17 g/mol) – R-717
Ugljikov dioksid (CO_2, M ≈ 44 g/mol) – R-744
Sumporov dioksid (SO_2, M ≈ 64 g/mol) – R-764

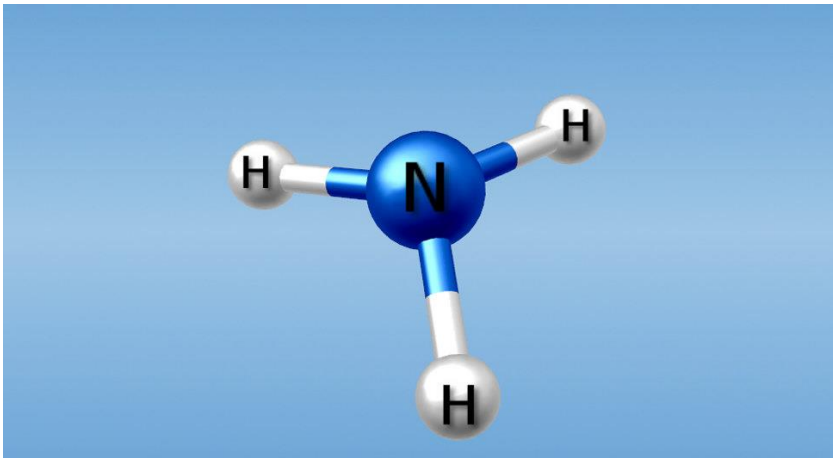
i organskog podrijetla:

metan (CH_4) označava se kao R-50, što slijedi iz:
ugljik (C) 1 atom – 1 = 0
vodik (H) 4 atoma +1 = 5
fluor (F) 0 atoma = 0 → u spojevima s jednim atomom ugljika ne piše se nula kao oznaka broja atoma fluora
propan ($CH_3CH_2CH_3$) označava se kao R-290, što slijedi iz:
ugljik (C) 3 atom – 1 = 2
vodik (H) 8 atoma +1 = 9
fluor (F) 0 atoma = 0

1,1,1,2-tetrafluoroetan ($C_2H_2F_4$) označava se kao R-134a, što slijedi iz:
ugljik (C) 2 atom – 1 = 1
vodik (H) 2 atoma +1 = 3
fluor (F) 4 atoma = 4

4.3. Amonijak

Amonijak je spoj dušika i vodika koji čine formulu NH_3. Alkalni je i bezbojni kemijski spoj pri atmosferskom tlaku. Budući da je blago zapaljiva i otrovna tvar prema pojedinim materijalima. Što se tiče utjecaja na okoliš, nema štetnog utjecaja na ozonski omotač i globalno zagrijavanje kada se ispusti u atmosferu, stoga su njegove vrijednosti ODP (potencijal razgradnje ozona) i GWP (potencijal globalnog zagrijavanja) jednake nuli. U stratosferi životni vijek NH_3 je oko sedam do četrnaest dana, stoga se smatra vrlo kratkotrajnim.



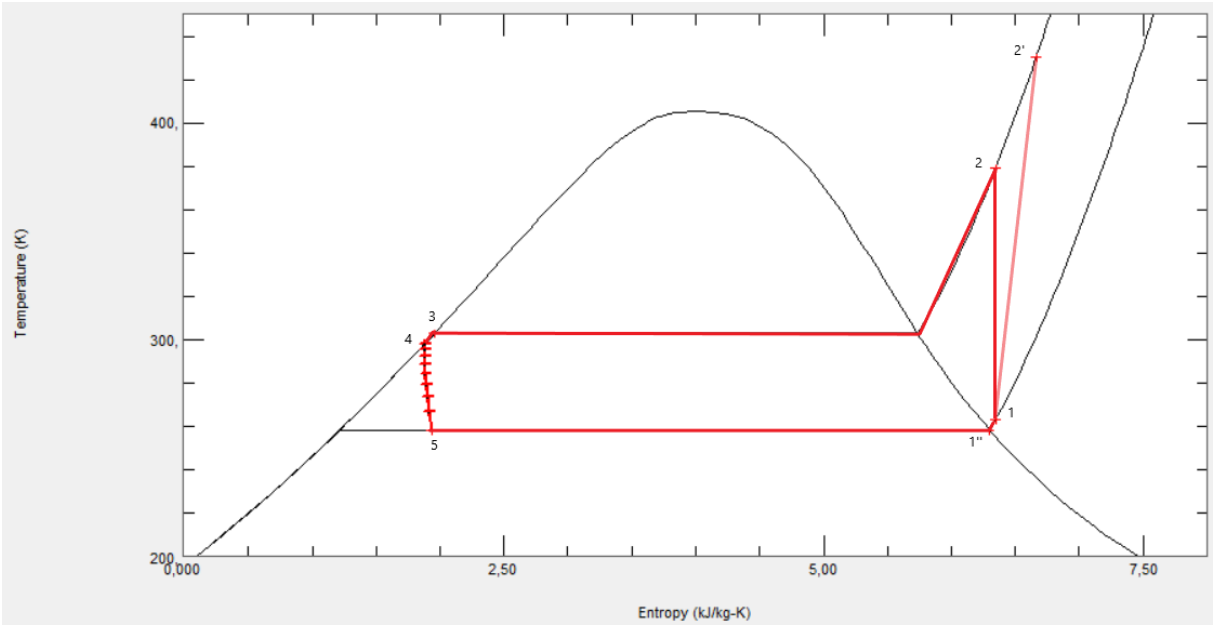
Slika 4. molekula amonijaka. [10]

R-717 dostupan je na tržištu po vrlo niskoj cijeni. Rad na standardnim radnim tlakovima, njegova dobra termodinamička svojstva, kao što je visoka latentna toplina isparavanja, stavljaju ga među rashladna sredstva s najvećom energetskom učinkovitošću za rad na srednjim i niskim temperaturama. [6]

Međutim, toksičnost i zapaljivost R-717 ograničila je njegovu upotrebu na javnim mjestima. Ostvaren je napredak kako bi se smanjili rizici za ljudsko zdravlje, poput razvoja hermetički zatvorene opreme ili sustava za otkrivanje curenja.

Sa stajališta ukupnih troškova, rashladni sustavi s amonijakom kao radnim medijem rade posebno dobro sa svojim niskim operativnim troškovima u usporedbi s npr. R-134a i R-404a. Čak i u usporedbi s u međuvremenu zabranjenim rashladnim sredstvom R-22 amonijak kao radni medij je bolji - prvenstveno zbog male potrošnje energije. Zbog izvanredno velike razlike entalpije amonijaka (oko 6 puta veće od R-22) i relativno niskog cirkulirajućeg masenog protoka, amonijak ima daleko najbolje vrijednosti. Odnosno ima najveći rashladni kapacitet po kilogramu rashladnog sredstva. Stoga rashladni sustavi s amonijakom postižu visoke COP vrijednosti (koeficijent učinkovitosti) u usporedbi s drugim rashladnim sredstvima. Osim toga, amonijak je daleko najjeftiniji u usporedbi sa svim ostalim rashladnim sredstvima. [6]

R-717 se već dugi niz godina uglavnom koristi u industrijskom hlađenju, no njegova se upotreba proširuje i na druge primjene, kao što je komercijalno hlađenje kao sekundarna tekućina, primjena u rashladnim sustavima za brzo hlađenje i skladištenje hrane (tuneli, rashladne komore). Prema prethodnim priopćenjima znanstvenih i razvojnih istraživanja, R-717 bi u skoroj budućnosti mogao naći primjenu i u kombinaciji s poluhermetičkim i hermetičkim kompresorima koja je do nedavno bila u potpunosti isključena.



Slika 5. Realni proces u T-s dijagramu s amonijakom kao radnom tvari

Tablica 1. svojstva amonijaka kao radne tvari.

Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
17,03 kg/mol	195,5 K	239,82 K
	Kritična točka	
Temperatura	Tlak	Gustoća
405,4 K	11,333 MPa	225,0 kg/m³
	Područje primjenjivosti	
Min.temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak
195,5 K	700,0 K	1000,0 MPa
Maks. gustoća		
901,16 kg/m³		

Svojstva radnih tvari su u daljnjem tekstu, ako to nije drukčije navedeno, dana za standardni rashladni proces, prikazan na slici 2. (temperatura kondenzacije +30 °C, temperatura pothlađenja +25 °C i temperatura isparavanja -15 °C). Stupanj iskorištenja kompresora iznosi 65%. Radna tvar na usisu u kompresor je suhozasićena para. Idealna (izentropska) kompresija

(1-2) te stvarna kompresija (1-2') sa stupnjem iskorištenja kompresora od 65% mogu se prikazati preko razlika entalpija preko izraza:

$$\eta_K = \frac{|h_1 - h_2|}{|h_1 - h_{2'}|} \tag{9}$$

Tablica 2. Veličine stanja u pojedinim točkama procesa.

Temperaturno područje	Točka procesa	p, kPa	T, K	h, kj/kg	s, kj/kgK	v, m³/kg
$\vartheta_i = -15℃$ $\vartheta_k = +30℃$	1''	236,17	258,15	1587,5	6,3005	0,5087
	1	236,17	263,15	1599,8	6,3476	0,5207
	2	1167,2	379,29	1836,6	6,3476	0,1507
	2'	1167,2	430,70	1964,1	6,6628	0,1746
	3	1167,2	303,15	484,91	1,9597	0,0017
	4	1167,2	298,15	460,89	1,8797	0,0016
	5	236,17	258,15	460,89	1,9363	0,0736

Proces se može opisati energetski na idući način:

$$q_o = h_1 - h_5 = 1599{,}8\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 460{,}89\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 1138{,}91\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{10}$$

toplina oslobođena iz kondenzatora:

$$q_c = h_2 - h_4 = 1836{,}6\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 460{,}89\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 1375{,}71\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{11}$$

odvođenje topline uslijed pothlađivanja:

$$q_{pothlađivanje} = h_3 - h_4 = 484{,}91\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 460{,}89\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 24{,}02\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{12}$$

ukupna toplina predana okolini:

$$q_{uk} = q_o + w_k = 1138{,}91\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} + 236{,}80\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 1375{,}71\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{13}$$

utrošeni rad u parnom rashladnom procesu jednak je radu koji se troši u kompresoru:

$$w_k = h_2 - h_1 = 1836{,}6\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 1599{,}8\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 236{,}80\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{14}$$

rashladni stupanj ili koeficijent koji određuje efikasnost rada rashladnog procesa opisuje se kao:

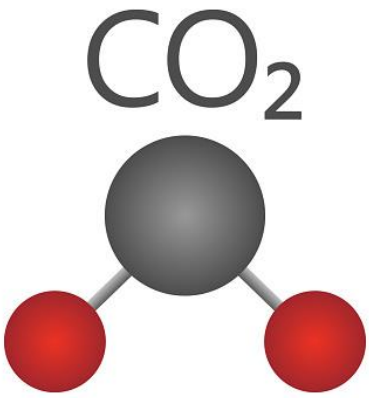
$$\varepsilon_R = \frac{q_o}{w_k} = \frac{1138{,}91\frac{\text{kj}}{\text{kg}}}{236{,}80\frac{\text{kj}}{\text{kg}}} = 4{,}810 \tag{15}$$

Tablica 3. Energijski opis procesa s amonijakom kao radnom tvari.

Specifični učin isparivača, kj/kg	1138,91
Specifični učin kondenzatora, kj/kg	1375,71
Specifična toplina pothlađivanja, kj/kg	24,02
Ukupna okolini predana specifična toplina, kj/kg	1375,71
Specifični rad kompresije, kj/kg	236,80
Faktor hlađenja	4,810

4.4. Ugljikov dioksid

Ugljikov dioksid (CO_2, R-744) kemijski je spoj koji se sastoji od dva atoma kisika vezanih za atom ugljika, teži od zraka u normalnim uvjetima i bez mirisa u niskim koncentracijama. Ugljikov dioksid je nezapaljiva i neotrovna tvar.

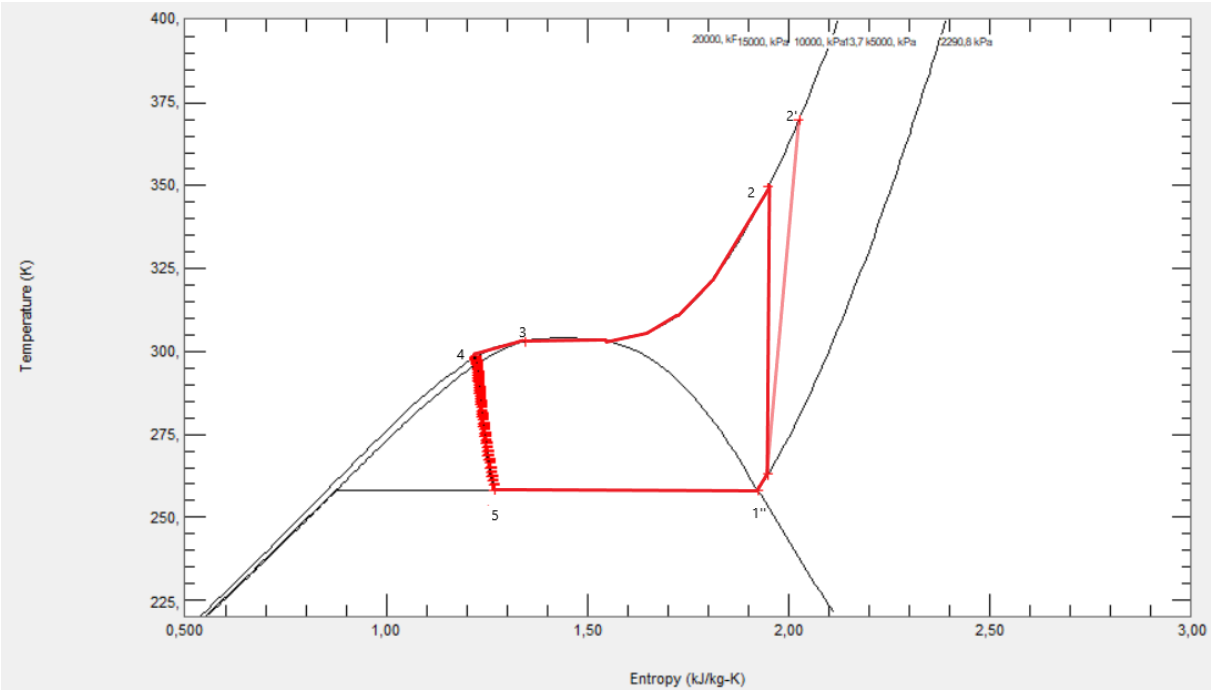


Slika 6. molekula ugljikova dioksida. [11]

Učinak R-744 na ozonski omotač ne postoji, odnosno ODP iznosi nula. Što se tiče njegovog utjecaja na globalno zagrijavanje, njegov GWP jednak je jedinici, što je referentna vrijednost za usporedbu izravnog utjecaja drugih rashladnih sredstava. Međutim, može se smatrati da R-744 ne pridonosi klimatskim promjenama, jer se dobiva kao nusproizvod iz industrijskih procesa i inače bi bio ispušten u atmosferu. Druge prednosti korištenja R-744 kao rashladnog sredstva uključuju činjenicu da je široko dostupan na tržištu po vrlo niskoj cijeni. Dodatno, R-744 ima izvrstan koeficijent toplinskog prijenosa i iznimno nisku viskoznost.

Njegov tehnički nedostatak je visoka temperatura trojne točke i niska kritična temperatura(T_K=31,2 °C, p_K= 73,8 bara). Stoga CO_2 kao čista tvar ne može biti alternativno rashladno sredstvo.

Potrebno je usvojiti mjere za držanje tih vrijednosti pod kontrolom, kako bi se optimizirala izmjena topline i maksimizirala učinkovitost. Štoviše, radni tlakovi su vrlo visoki, a to predstavlja najveći izazov za komponente u instalaciji, kao što su kompresori, ventili i cjevovod. Unatoč tome, treba naglasiti da visoki tlak znači da se mogu koristiti cijevi manjeg promjera, a pad tlaka i omjer kompresije su manji. Što se tiče primjene u kojima se R-744 koristi kao alternativa sintetičkim rashladnim sredstvima, jedna od najpopularnijih je hlađenje u supermarketima. Ostale primjene uključuju grijače vode toplinske pumpe, komercijalne rashladne automate, sekundarne ekspanzijske sustave, industrijske i transportne rashladne sustave ili sustave klimatizacije vozila. [7]



Slika 7. Realni proces u T-s dijagramu s ugljikovim dioksidom kao radnom tvari.

Tablica 4. svojstva ugljikova dioksida kao radne tvari.

Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
44,01 kg/mol	216,59 K	194,69 K
Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
304,13 K	7,3773 MPa	467,6 kg/m³
Područje primjenjivosti		
Min.temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak
216,59 K	2000,0 K	800,0 MPa
Maks. gustoća		
1638,9 kg/m³		

Tablica 5. Veličine stanja u pojedinim točkama procesa.

Temperaturno područje	Točka procesa	p, kPa	T, K	h, kj/kg	s, kj/kgK	v, m³/kg
$\vartheta_i = -15℃$ $\vartheta_k = +30℃$	1''	2290,8	258,15	436,27	1,9237	0,0165
	1	2290,8	263,15	442,98	1,9494	0,0172
	2	7213,7	349,61	494,19	1,9494	0,0070
	2'	7213,7	369,99	521,76	2,0261	0,0079
	3	7213,7	303,15	304,55	1,3435	0,0017
	4	7213,7	298,15	267,37	1,2201	0,0013
	5	2290,8	258,15	267,37	1,2694	0,0068

Proces se može opisati energetski na idući način:

$$q_o = h_1 - h_5 = 442{,}98\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 267{,}37\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 175{,}61\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{16}$$

toplina oslobođena iz kondenzatora:

$$q_c = h_2 - h_4 = 494{,}19\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 267{,}37\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 226{,}82\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{17}$$

odvođenje topline uslijed pothlađivanja:

$$q_{\text{pothlađivanje}} = h_3 - h_4 = 304{,}55\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 267{,}37\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 37{,}18\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \quad (18)$$

ukupna toplina predana okolini:

$$q_{uk} = q_o + w_k = 175{,}61\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} + 51{,}21\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 226{,}82\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \quad (19)$$

utrošeni rad u parnom rashladnom procesu jednak je radu koji se troši u kompresoru:

$$|w_k| = h_2 - h_1 = 494{,}19\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 442{,}98\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 51{,}21\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \quad (20)$$

rashladni stupanj ili koeficijent koji određuje efikasnost rada rashladnog procesa opisuje se kao:

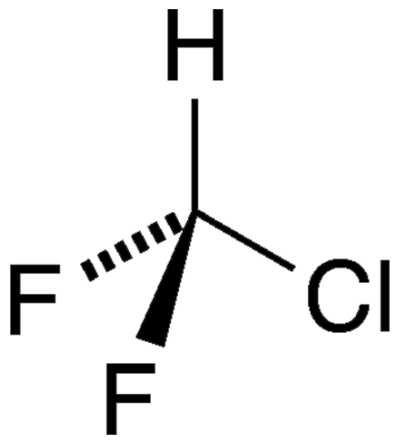
$$\varepsilon_R = \frac{q_o}{|w_k|} = \frac{175{,}61\frac{\text{kj}}{\text{kg}}}{51{,}21\frac{\text{kj}}{\text{kg}}} = 3{,}429 \quad (21)$$

Tablica 6. Energijski opis procesa s ugljikovim dioksidom kao radnom tvari.

Specifični učin isparivača, kj/kg	175,61
Specifični učin kondenzatora, kj/kg	226,82
Specifična toplina pothlađivanja, kj/kg	37,18
Ukupna okolini predana specifična toplina, kj/kg	226,82
Specifični rad kompresije, kj/kg	51,21
Faktor hlađenja	3,429

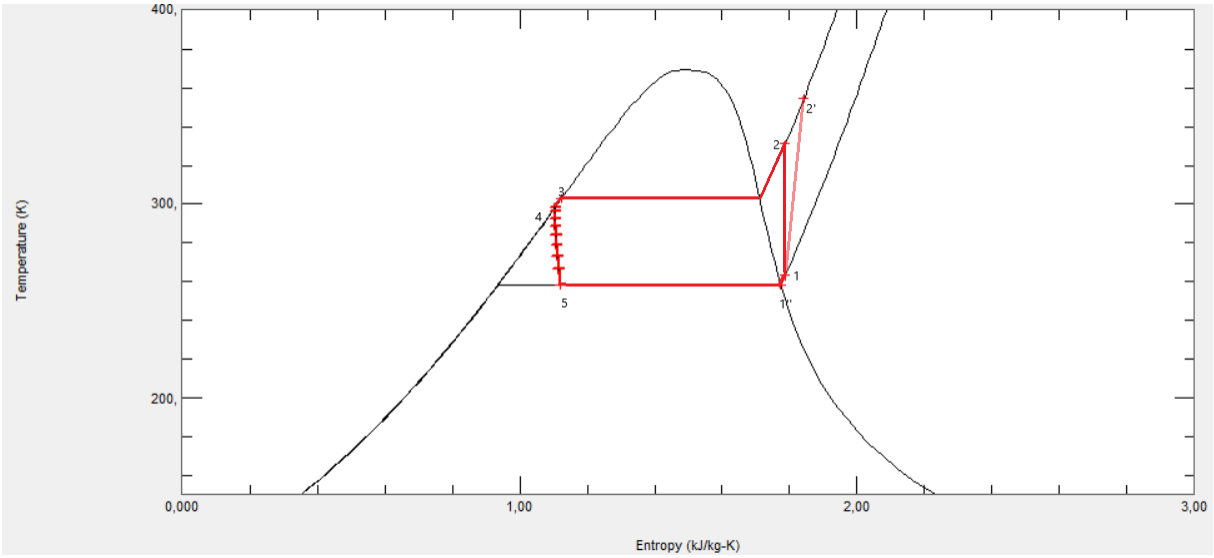
4.5. Freon R-22

Freon R-22 (klorodifluorometan) spada u hidroklorofluorougljik te je bezbojan plin koji se često koristio u klima uređajima i toplinskim pumpama.



Slika 8. strukturna formula R-22. [12]

Nedavno, točnije 2020. godine, EPA (Američka agencija za zaštitu okoliša) zabranila je proizvodnju i uvoz R-22 zbog posebno štetnog utjecaja na ozonski omotač kada se ispusti u zrak. EPA je također objavila kako će se R-22 koristiti samo iz recikliranih i uskladištenih količina, a cilj je eliminirati ne samo proizvodnju već i upotrebu R-22, kao i ostalih HCFC-a. Najčešća zamjena za R-22 je R410-A, rashladno sredstvo koje radi potpuno istu stvar, ali oštećivanja ozonskog omotača.



Slika 9. Realni proces u T-s dijagramu s R-22 kao radnom tvari.

Tablica 7. svojstva R-22 kao radne tvari.

Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
86,468 kg/mol	115,73 K	232,34 K
Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
369,30 K	4,99 MPa	523,84 kg/m³
Područje primjenjivosti		
Min.temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak
115,73 K	550,0 K	60,0 MPa
Maks. gustoća		
1721,60 kg/m³		

Tablica 8. Veličine stanja u pojedinim točkama procesa.

Temperaturno područje	Točka procesa	p, kPa	T, K	h, kj/kg	s, kj/kgK	v, m³/kg
$\vartheta_i = -15℃$ $\vartheta_k = +30℃$	1''	296,20	258,15	399,16	1,7740	0,0775
	1	296,20	263,15	402,57	1,7870	0,0795
	2	1191,9	331,27	438,30	1,7870	0,0232
	2'	1191,9	354,94	457,54	1,8431	0,0257
	3	1191,9	303,15	236,62	1,1252	0,0008
	4	1191,9	298,15	230,29	1,1041	0,0008
	5	296,20	258,15	230,29	1,1198	0,0176

Proces se može opisati energetski na idući način:

$$q_o = h_1 - h_5 = 402{,}57\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 230{,}29\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 172{,}28\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{22}$$

toplina oslobođena iz kondenzatora:

$$q_c = h_2 - h_4 = 438{,}30\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 230{,}29\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 208{,}01\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{23}$$

odvođenje topline uslijed pothlađivanja:

$$q_{pothlađivanje} = h_3 - h_4 = 236{,}62\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 230{,}29\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 6{,}33\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \quad (24)$$

ukupna toplina predana okolini:

$$q_{uk} = q_o + w_k = 172{,}28\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} + 35{,}73\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 208{,}01\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \quad (25)$$

utrošeni rad u parnom rashladnom procesu jednak je radu koji se troši u kompresoru:

$$|w_k| = h_2 - h_1 = 438{,}30\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 402{,}57\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 35{,}73\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \quad (26)$$

rashladni stupanj ili koeficijent koji određuje efikasnost rada rashladnog procesa opisuje se kao:

$$\varepsilon_R = \frac{q_o}{|w_k|} = \frac{172{,}28\frac{\text{kj}}{\text{kg}}}{35{,}73\frac{\text{kj}}{\text{kg}}} = 4{,}822 \quad (27)$$

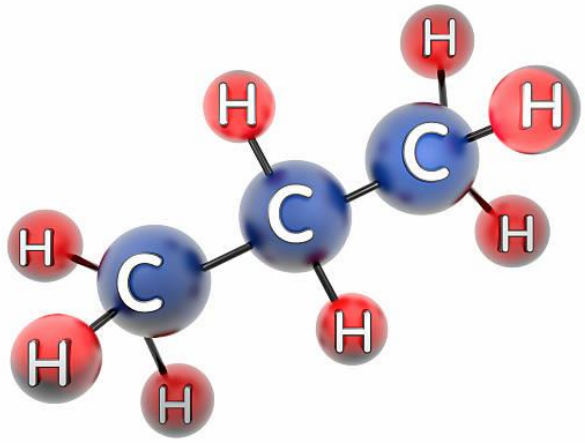
Tablica 9. Energijski opis procesa s R-22 kao radnom tvari.

Specifični učin isparivača, kj/kg	172,28
Specifični učin kondenzatora, kj/kg	208,01
Specifična toplina pothlađivanja, kj/kg	6,33
Ukupna okolini predana specifična toplina, kj/kg	208,01
Specifični rad kompresije, kj/kg	35,73
Faktor hlađenja	4,822

4.6. Propan

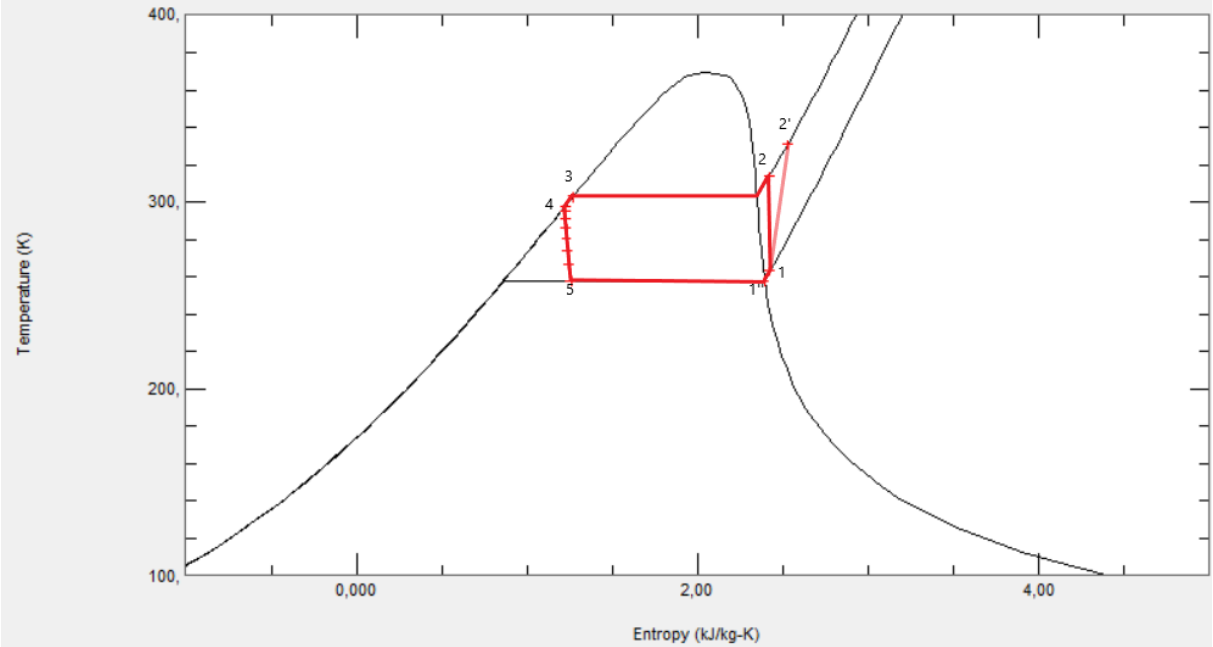
Propan je plin iz skupine ugljikovodika čija formula glasi C_3H_8. Koristi se već dulje vrijeme kao radni medij u komercijalnoj klimatizaciji, velikim rashladnim postrojenjima, posebice u petrokemijskoj industriji. Iako ima izvrsna termodinamička svojstva koja su bliska svojstvima amonijaka, uz manju toksičnost, opasnost od eksplozije i požara je daleko veća. No, ukoliko se

poštuju mjere opreza, zapaljivi plinovi ne uzrokuju probleme prilikom njihove primjene. Hlađenje propanom u industriji prerade prirodnog plina omogućuje potrebno hlađenje za kondenzaciju teških komponenti mokrog plina. [8]



Slika 10. Molekulna formula propana. [13]

Što se tiče ODP i GWP, potencijal razaranja ozona jednak je nuli, a mogućnost globalnog zagrijavanja je zanemariva. Molarna masa koja iznosi 44 g/mol pruža prednost za upotrebu u turbokompresorima. Budući da propan ne djeluje korozivno na materijale poput aluminija, bakra, bronce itd. može se koristiti s postojećim komponentama koje su prisutne u sustavima za hlađenje (pr. izmjenjivači topline, ventili, kompresori itd.). James i Missenden (1992.) proveli su studiju s ciljem ispitivanja područja primjene propana u kućanskim hladnjacima u odnosu na potrošnju energije, podmazivanje kompresora, troškove, dostupnost, čimbenike okoliša i sigurnost, te uspoređene s rezultatima dobivenim za R- 12, R-22 i R-134a. Pokusom je utvrđeno da propan može zamijeniti R-12 sa sličnim performansama uz niže punjenje i zaključili te je ekološki prihvatljiva alternativa.



Slika 11. Realni proces u T-s dijagramu s propanom kao radnom tvari

Tablica 10. svojstva propana kao radne tvari.

Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
44,096 kg/mol	85,525 K	231,04 K
	Kritična točka	
Temperatura	Tlak	Gustoća
369,89 K	42,512 bar	220,48 kg/m³
	Područje primjenjivosti	
Min.temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak
85,525 K	650,0 K	10000,0 bar
Maks. gustoća		
908,37 kg/m³		

Tablica 11. Veličine stanja u pojedinim točkama procesa.

Temperaturno područje	Točka procesa	p, kPa	T, K	h, kj/kg	s, kj/kgK	v, m³/kg
$\vartheta_i = -15℃$ $\vartheta_k = +30℃$	1''	291,62	258,15	557,93	2,3918	0,1538
	1	291,62	263,15	566,03	2,4229	0,1577
	2	1079,0	314,48	628,93	2,4229	0,0457
	2'	1079,0	331,07	662,80	2,5279	0,0499
	3	1079,0	303,15	278,83	1,2695	0,0021
	4	1079,0	298,15	265,11	1,2238	0,0020
	5	291,62	258,15	265,11	1,2575	0,0410

Proces se može opisati energetski na idući način:

$$q_o = h_1 - h_5 = 566{,}03\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 265{,}11\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 300{,}92\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{28}$$

toplina oslobođena iz kondenzatora:

$$q_c = h_2 - h_4 = 628{,}93\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 265{,}11\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 363{,}82\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{29}$$

odvođenje topline uslijed pothlađivanja:

$$q_{pothlađivanje} = h_3 - h_4 = 278{,}83\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 265{,}11\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 13{,}72\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{30}$$

ukupna toplina predana okolini:

$$q_{uk} = q_o + w_k = 300{,}92\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} + 62{,}90\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 363{,}82\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{31}$$

utrošeni rad u parnom rashladnom procesu jednak je radu koji se troši u kompresoru:

$$|w_k| = h_2 - h_1 = 628{,}93\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 566{,}03\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 62{,}90\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{32}$$

rashladni stupanj ili koeficijent koji određuje efikasnost rada rashladnog procesa opisuje se kao:

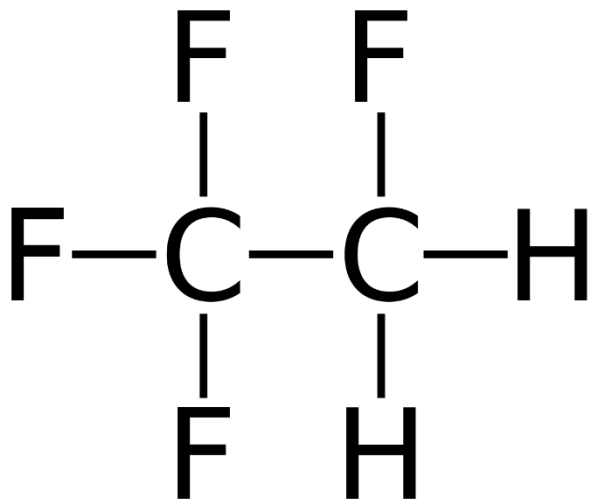
$$\varepsilon_R = \frac{q_o}{|w_k|} = \frac{300{,}92\frac{\text{kj}}{\text{kg}}}{62{,}90\frac{\text{kj}}{\text{kg}}} = 4{,}784 \tag{33}$$

Tablica 12. Energijski opis procesa s propanom kao radnom tvari.

Specifični učin isparivača, kj/kg	300,92
Specifični učin kondenzatora, kj/kg	363,82
Specifična toplina pothlađivanja, kj/kg	13,72
Ukupna okolini predana specifična toplina, kj/kg	363,82
Specifični rad kompresije, kj/kg	62,90
Faktor hlađenja	4,784

4.7. Freon R-134a

Freon R-134a je rashladno sredstvo poznato kao tetrafluoroetan te je netoksična i nezapaljiva zamjena za R-12. Prema trenutnim podacima o toksičnosti, R-134a smatra se jednim od najsigurnijih rashladnih sredstava koja su dosad uvedena.

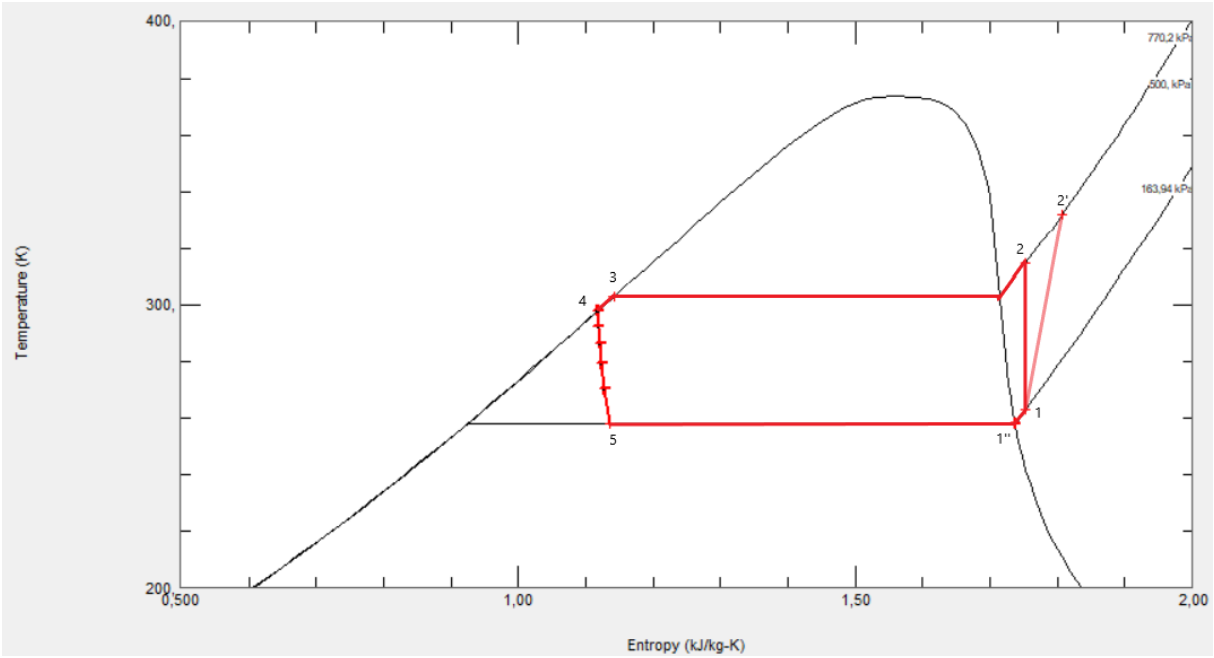


Slika 12. Strukturna formula R-134a. [14]

Proizvođači kemikalija i različiti instituti ispitali su zapaljivost i korozivnost svake potencijalne zamjene za R-12. Kao i R-12, R-134a nije zapaljiv na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Za neke mješavine zraka i R-134a pokazalo se da su zapaljive pri povišenom tlaku. Ove smjese

mogu biti potencijalno opasne, uzrokujući ozljede ili materijalnu štetu. R-134a nije korozivan prema materijalima izrađenih od čelika, aluminija i bakra.

Padovi tlaka u cijevima rashladnog sredstva mogu imati značajan učinak na faktor hlađenja s R-134a kao radnim medijem, stoga su potrebne veće cijevi nego u sustavima s R-22. Trenutno se R-134a ne razmatra za široku upotrebu u klipnim rashladnim uređajima, no nekoliko proizvođača nudi kao alternativu R-22 za vijčane i centrifugalne rashladne uređaje s natopljenim isparivačima. EPA preporučuje da se radna tvar R-134a koristi samo tamo gdje su temperature okoline niže od 70 ◦C zbog vrlo visokih tlakova u sustavu. R-134a ne doprinosi oštećenju ozona. GWP R-134a i životni vijek u atmosferi bliski su onima drugih alternativa koje su prihvatljive u ovoj krajnjoj upotrebi. Iako je R-134a kompatibilan s većinom postojećih dijelova opreme za hlađenje i klimatizaciju, nije kompatibilan s mineralnim uljima koja se trenutno koriste u takvim sustavima.



Slika 13. Realni proces u T-s dijagramu s R-134a kao radnom tvari.

Tablica 13. svojstva R-134a kao radne tvari.

Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
102,03 kg/mol	169,85 K	247,08 K
Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
374,21 K	4,0593 MPa	511,9 kg/m³
Područje primjenjivosti		
Min.temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak
169,85 K	455,0 K	70,0 MPa
Maks. gustoća		
1591,7 kg/m³		

Tablica 14. Veličine stanja u pojedinim točkama procesa.

Temperaturno područje	Točka procesa	p, kPa	T, K	h, kj/kg	s, kj/kgK	v, m³/kg
$\vartheta_i = -15℃$ $\vartheta_k = +30℃$	1''	163,94	258,15	389,63	1,7371	0,1207
	1	163,94	263,15	393,80	1,7531	0,1236
	2	770,20	314,62	426,74	1,7531	0,0285
	2'	770,20	332,19	444,48	1,8080	0,0312
	3	770,20	303,15	241,72	1,1435	0,0008
	4	770,20	298,15	234,55	1,1196	0,0008
	5	163,94	258,15	234,55	1,1364	0,0319

Proces se može opisati energetski na idući način:

$$q_o = h_1 - h_5 = 393{,}80\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 234{,}55\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 159{,}25\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{34}$$

toplina oslobođena iz kondenzatora:

$$q_c = h_2 - h_4 = 426{,}74\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 234{,}55\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 192{,}19\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{35}$$

odvođenje topline uslijed pothlađivanja:

$$q_{pothlađivanje} = h_3 - h_4 = 241{,}72\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 234{,}55\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 7{,}17\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{36}$$

ukupna toplina predana okolini:

$$q_{uk} = q_o + w_k = 159{,}25\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} + 32{,}94\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 192{,}19\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{37}$$

utrošeni rad u parnom rashladnom procesu jednak je radu koji se troši u kompresoru:

$$|w_k| = h_2 - h_1 = 426{,}74\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 393{,}80\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 32{,}94\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{38}$$

rashladni stupanj ili koeficijent koji određuje efikasnost rada rashladnog procesa opisuje se kao:

$$\varepsilon_R = \frac{q_o}{|w_k|} = \frac{159{,}25\frac{\text{kj}}{\text{kg}}}{32{,}94\frac{\text{kj}}{\text{kg}}} = 4{,}834 \tag{39}$$

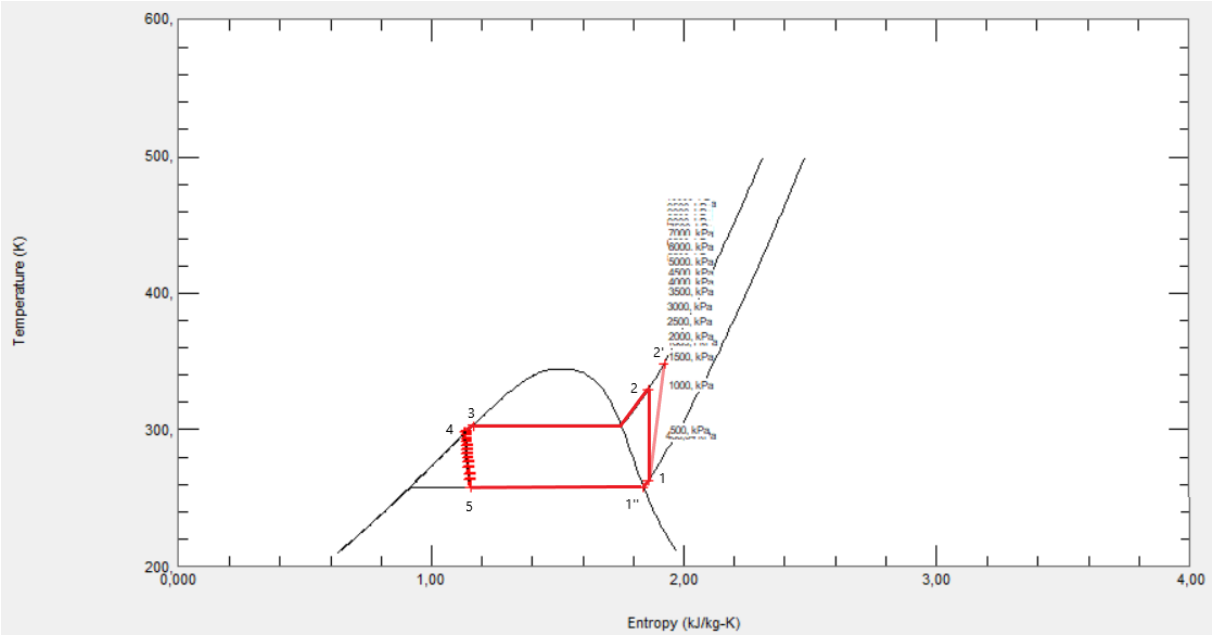
Tablica 15. Energijski opis procesa s R-134a kao radnom tvari.

Specifični učin isparivača, kj/kg	159,25
Specifični učin kondenzatora, kj/kg	192,19
Specifična toplina pothlađivanja, kj/kg	7,17
Ukupna okolini predana specifična toplina, kj/kg	192,19
Specifični rad kompresije, kj/kg	32,94
Faktor hlađenja	4,834

4.8. Freon R-410a

R-410A je zeotropna, ali gotovo azeotropna smjesa difluorometana (CH_2F_2, nazvan R-32) i pentafluoroetana (CHF_2CF_3 , nazvan R-125) koji se koristi kao rashladno sredstvo u klima uređajima i toplinskim pumpama. HFC-i imaju visok potencijal globalnog zatopljenja i doprinose klimatskim promjenama. Zahtjeva se smanjenje proizvodnje i potrošnje HFC-a za

85% od 2022. do 2036. godine, tu spada i R-410a jer sadrži HFC R-125. Ostala rashladna sredstva (poput R-32) zamijenit će R-410A u većini primjena, baš kao što je R-410A zamijenio ranije rashladno sredstvo, R-22. [16]



Slika 13. Realni proces u T-s dijagramu s R-410a kao radnom tvari.

Tablica 13. svojstva R-410a kao radne tvari.

Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
72,585 kg/mol	200,0 K	221,71 K
	Kritična točka	
Temperatura	Tlak	Gustoća
344,49 K	4901,2 kPa	459,03 kg/m³
	Područje primjenjivosti	
Min.temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak
200,0 K	500,0 K	50,0 MPa
Maks. gustoća		
1416,1 kg/m³		

Tablica 14. Veličine stanja u pojedinim točkama procesa.

Temperaturno područje	Točka procesa	p, kPa	T, K	h, kj/kg	s, kj/kgK	v, m³/kg
$\vartheta_i = -15℃$ $\vartheta_k = +30℃$	1''	480,04	258,15	416,15	1,8408	0,0542
	1	480,04	263,15	421,12	1,8599	0,0559
	2	1889,1	329,59	460,61	1,8599	0,0162
	2'	1889,1	348,54	481,87	1,9226	0,1796
	3	1889,1	303,15	248,38	1,1644	0,0009
	4	1889,1	298,15	239,72	1,1356	0,0009
	5	480,04	258,15	239,72	1,1574	0,0148

Proces se može opisati energetski na idući način:

$$q_o = h_1 - h_5 = 421{,}12\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 239{,}72\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 181{,}40\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{40}$$

toplina oslobođena iz kondenzatora:

$$q_c = h_2 - h_4 = 460{,}61\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 239{,}72\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 220{,}89\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{41}$$

odvođenje topline uslijed pothlađivanja:

$$q_{pothlađivanje} = h_3 - h_4 = 248{,}38\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 239{,}72\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 8{,}66\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{42}$$

ukupna toplina predana okolini:

$$q_{uk} = q_o + w_k = 181{,}40\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} + 39{,}49\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 220{,}89\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{43}$$

utrošeni rad u parnom rashladnom procesu jednak je radu koji se troši u kompresoru:

$$|w_k| = h_2 - h_1 = 460{,}61\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} - 421{,}12\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = 39{,}49\,\frac{\text{kj}}{\text{kg}} \tag{44}$$

rashladni stupanj ili koeficijent koji određuje efikasnost rada rashladnog procesa opisuje se kao:

$$\varepsilon_R = \frac{q_o}{|w_k|} = \frac{181{,}40\frac{\text{kj}}{\text{kg}}}{39{,}49\frac{\text{kj}}{\text{kg}}} = 4{,}594 \tag{45}$$

Tablica 15. Energijski opis procesa s R-410a kao radnom tvari.

Specifični učin isparivača, kj/kg	181,40
Specifični učin kondenzatora, kj/kg	220,89
Specifična toplina pothlađivanja, kj/kg	8,66
Ukupna okolini predana specifična toplina, kj/kg	220,89
Specifični rad kompresije, kj/kg	39,49
Faktor hlađenja	4,594

Prilikom odabira optimalne radne tvari za odvijanje rashladnih procesa potrebno je uzeti u obzir više kriterija. Iako određene radne tvari imaju dobra termodinamička svojstva, mogu imati nepoželjna ekološka svojstva i negativan utjecaj na okoliš. Budući da ne može jedna radna tvar ispuniti sve kriterije koji se tiče termodinamike, okoliša i sigurnosti, odabire se optimalna radna tvar koja će imati najmanji negativan utjecaj na isto.

Viši tlak radne tvari pridonosi manjim dimenzijama kompresora, odnosno veća gustoća doprinosi većem volumetričkom rashladnom učinku. Amonijak ima viši tlak u odnosu na ostale radne tvari koje su odabrane u ovom radu. Poželjna je visoko položena kritična točka, te se prednost daje amonijaku koji ima višu kritičnu temperaturu i time šire područje primjene. Kritična temperatura za CO2 kao radnu tvar u rashladnoj tehnici, iznosi 31,1 °C, što je relativno niska temperatura u usporedbi s kritičnim temperaturama ostalih radnih tvari. Budući da ugljikov dioksid ima veliku gustoću, za istu rashladnu snagu, zahtijeva kompresore nekoliko puta manjih u odnosu na ostale radne tvari, pr. R-134a.

Ispod je dana tablica (tablica 16.) koja daje uvid u dobivene energetske veličine za odabrane radne tvari.

Tablica 16. Usporedba energetskih veličina za odabrane radne tvari.

Radna tvar	w_K, kj/kg	q_o, kj/kg	ε_R, -	$T_{2'}$, K
Amonijak	236,80	1138,91	4,810	430,70
Ugljikov dioksid	51,21	175,61	3,429	521,76
R-22	35,73	172,28	4,822	354,94
Propan	62,90	300,92	4,784	331,07
R-134a	32,94	159,25	4,834	332,19
R-410a	39,49	181,40	4,594	348,54

Uočavamo da R-22 i R-134a imaju povoljniji faktor hlađenja u odnosu na ostale radne tvari zbog krivulje napetosti koja je položenija u odnosu na ostale radne tvari.

Pri istim temperaturama isparavanja i kondenzacije, amonijak ima najveći rashladni učinak, odnosno visoka kritična temperatura omogućuje veći rashladni učinak.

Za rad rashladnih uređaja troši se mehanički rad. Utrošeni mehanički rad najveći je kod amonijaka, a najniži za R-134a.

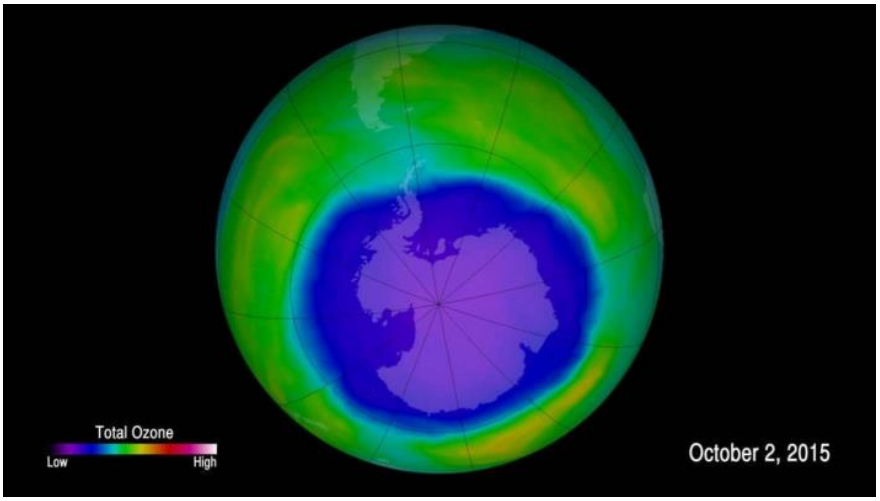
Uspoređene su dobivene temperature za stvarnu kompresiju (1-2') za svaku radnu tvar. Najnižu temperaturu, $T_{2'}$, imaju propan i R-134a, te su povoljniji za primjenu. Ukoliko konačna temperatura komprimiranog plina preraste dozvoljenu temperaturu, potrebno je primijeniti višestupanjsku kompresiju.

5. UTJECAJ RADNIH TVARI NA OKOLIŠ

Već je spomenuto da radna tvar mora ispuniti niz zahtjeva koji se odnose na termodinamička, fizikalna, sigurnosna i kemijska svojstva, kao i na zahtjeve vezane na očuvanje okoliša. Iako su se prijašnjih godina koristili radni medij kao što su amonijak, metilklorid, sumporov dioksid i sl., danas se sve više stavlja naglasak na nove radne tvari koje su ekološki prihvatljive.
Oštećenje stratosferskog ozonskog omotača kemijsko je uništenje koje nadilazi prirodne reakcije i poznato je kao jedan od globalnih ekoloških problema. Pokazalo se da ovaj problem uglavnom uzrokuju tvari koje oštećuju ozonski omotač (ODS). Razni ODS-ovi, međutim, ubrzavaju procese uništavanja, što rezultira nižim razinama ozona od normalnih. ODS-ovi uključuju CFC, HCFC, halone, metil bromid, ugljikov tetraklorid i metil kloroform. Kada se raspadnu, oslobađaju atome klora ili broma, koji zatim oštećuju ozon. [9]
ODP je broj koji se odnosi na količinu oštećenja ozona u stratosferi uzrokovanu tvarima. Rashladna sredstva s atomima vodika poznata su kao HCFC (npr. R-22, R-123, R-124, R-141b i R-142b); nisu potpuno halogenirani i manje su stabilni od CFC-a. Izračunate vrijednosti ODP za HCFC rashladna sredstva vrlo su niske u usporedbi s procijenjenim vrijednostima za CFC. Iz tog je razloga Montrealski protokol imao glavni cilj postupnog ukidanja rashladnih sredstava tipa CFC.

5.1. Montrealski protokol

Oštećenje ozonskog omotača i efekt staklenika (izravni ili neizravni) prvi su ekološki problemi koji su proizašli iz uporabe CFC-a. Zbog svoje niske toksičnosti, niske reaktivnosti i niske zapaljivosti, ti spojevi su se koristili u rashladnim uređajima i sprejevima, te kao otapala u industriji. Godine 1974. zabilježena je rupa u ozonskom omotaču iznad Antarktike, za koju se smatralo da je neuobičajna, slika 14.



Slika 14. Antarktička ozonska rupa. [15]

U rujnu 1987.godine, 22 zemlje na sastanku u Montrealu potpisale su Protokol o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, odnosno međunarodni ugovor koji regulira zaštitu stratosferskog ozona. Također, Multilateralni fond osigurava sredstva zemljama u razvoju za promicanje prijelaza na tehnologije koje štite ozonski omotač. Kasnije su mnoge zemlje usvojile propise strože od onih iz Montrealskog protokola. Danas Montrealski protokol broji 197 zemalja članica. U industriji rashladnih i klimatizacijskih uređaja traže se odgovarajuće zamjene za CFC koji se sada postupno ukida. Nedavno se povećao interes za istraživanje i razvoj u mnogim područjima, na primjer, ekološki fenomeni, toksikologija tekućina, termodinamička i tehnološka svojstva alternativnih rashladnih sredstava i opreme te uporaba novih ciklusa i sustava. [9]

Godine 2014. otkrivena su prva povećanja stratosferskog ozona u više od 20 godina te da se antarktička ozonska rupa znatno smanjila.

5.2. Kriterij za vrjednovanje radnih tvari

GWP – Potencijal globalnog zagrijavanja

GWP je broj koji se odnosi na količinu globalnog zagrijavanja uzrokovanu nekom tvari. Predstavlja brojčanu vrijednost koja uspoređuje djelovanje 1 kilogram radne tvari u odnosu na 1 kilogram CO_2, u određenom vremenskom razdoblju. GWP vrijednost za CO_2 iznosi 1,0. Razni HCFC i HFC imaju GWP u rasponu od 93 do 12 100. Odabiru se radne tvari s nižom

vrijednošću GWP i smanjivanjem njegove količine smanjit će se i utjecaj na okoliš ako radna tvar slučajno ipak iscuri u atmosferu.

ODP – Potencijal razgradnje ozona

Potencijal razgradnje ozona (ODP) vrijednost je koja označava štetan utjecaj kemijskih tvari na ozonski omotač u stratosferi. Radi se o relativnoj vrijednosti koja uspoređuje utjecaj radne tvari na sličnu masu radne tvari R-11. Usvojena ODP vrijednost radne tvari R-11 iznosi 1.

Tablica 17. Usporedba ODP i GWP vrijednosti nekih radnih tvari.

Radna tvar	Kategorija	ODP	GWP, $CO_2 = 1$
			100 godina
R-717	NH_3	0	0
R-744	CO_2	0	1
R-11	CFC	1	4700
R-12	CFC	1	10700
R-22	HCFC	0,05	1800
R-290	HC	0	3
R-134a	HFC	0	1300
R-410a	HFC	0	1890

6. ZAKLJUČAK

Djelatne tvari su od iznimne važnosti u rashladnoj tehnici te moraju zadovoljavati niz kriterija. Ovim radom ispitao se njihov utjecaj na energijske značajke rashladnih procesa pomoću dijagrama dobivenih REFPPROP programom koji omogućuje izračun veličine stanja za pojedinu radnu tvar. Kao što je ranije navedeno ispitane su sljedeće radne tvari: amonijak, ugljikov dioksid, R-22, propan i R-134a te opisana njihova termodinamička, funkcionalna i ekološka svojstva. Amonijak i Ugljikov dioksid spadaju u skupinu radnih tvari koje su se prvo primjenjivale. Ugljikov dioksid bio je često korišteno rashladno sredstvo od kasnog devetnaestog i duboko u dvadeseto stoljeće. Neke od glavnih prednosti ugljikova dioksida su niska cijena, nezapaljivost i neotrovnost. Zbog svoje visoke gustoće kod upotrebe ugljikova dioksida, cijevi i armature su manjih promjera. Ugljikov dioksid ima nisku kritičnu temperaturu (31,1°C), u odnosu na ostale radne tvari, stoga nema široku primjenu. Zbog svoje potpune bezopasnosti bio je općenito preferirani izbor za korištenje na brodovima, dok je amonijak bio češći u stacionarnim primjenama. Dobiveni T-s dijagram za amonijak ukazuje na to da amonijak kao radna tvar ima najšire temperaturno područje, kao i područje jediničnih entropija. To je upravo zbog jakih vodikovih veza koje od svih radnih tvari, postoje samo između molekula amonijaka. Za isti rashladni učinak sustavi s amonijakom imaju manje dimenzije cjevovoda u odnosu na R-22. Amonijak ima svojih nedostataka, kao što su zapaljivost i eksplozivnost. Također, u prisutnosti vlage korozivno djeluje na bakar, stoga je ograničena primjena kod poluhermetičkih i hermetičkih kompresora.

Danas se sve više ispituje kako radna tvar utječe na okoliš te se daje prednost tvarima koje imaju minimalan negativan utjecaj na okoliš i ozonski omotač. Freoni imaju slične kritične temperature, iako najvišu ima R-134a zbog veće relativne molekulske mase, odnosno između molekula djeluju jače privlačne sile. Radna tvar R-410a nije štetan za ozon, no ima relativno visoku GWP vrijednost. Iako većina klima uređaja koristi R-410a, zbog njegovog štetnog utjecaja na okoliš njegova upotreba se ograničava te će se na posljetku zabraniti. U manjim rashladnim uređajima i dizalicama topline ugljikovodici (R600a, R-290) zbog svojih dobrih svojstava i ekološke prihvatljivosti potiskuju freone iz rada.

7. POPIS OZNAKA I INDEKSA

h – specifična (jedinična) entalpija tvari, J/kg

p – apsolutni tlak, Pa

p_K – kritični tlak, Pa

q – specifična (jedinična) toplina, J/kg

s – specifična (jedinična) entropija tvari, J/kgK

T – apsolutna temperatura, K

T_K – kritična temperatura, K

v – specifični (jedinični) volumen tvari, m³/kg

w_{teh} – specifični (jedinični) tehnički rad, J/kg

w_K – specifični (jedinični) rad kompresora, J/kg

ε_R – rashladni koeficijent ili faktor hlađenja, -

q_c – specifični učin kondenzatora, W/kg

q_o – specifični rashladni učinak, kJ/kg

ϑ_i – temperatura isparavanja, °C

ϑ_K – temperatura kondenzacije, °C

ϑ_p – temperatura pothlađivanja, °C

η_k – stupanj djelovanja kompresora, -

8. LITERATURA

[1] Budin, R., Mihelić Bogdanić, A., Osnove tehničke termodinamike, 2. izdanje, Školska knjiga Zagreb, 2002.

[2] Filipan, V., Predavanja iz Tehničke termodinamike, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za termodinamiku, strojarstvo i energetiku, Zagreb, 2017.

[3] Pavković, B., Tehnika hlađenja, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Zavod za termodinamiku i energetiku, Rijeka, 2016.

[4] Lemmon, E. W., Huber, M. L., McLinden, M. O., Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties— REFPROP, User's Guide, Version 8.0, April, 2007

[5] Žilić, D. Prilagodba rashladnih sustava novim radnim tvarima, Zagreb, 2000.

[6] Glavan, I., Poljak, I., Mustać, Marin., Lonić, I., Natural Refrigerant on Board Marine Vessels, University of Zadar, Departmant of Maritime Sciences, Zadar, 2022.

[7] https://natref.carel.com/what-are-natural-refrigerants pristup (1.9.2023.)

[8] Bahadori, A. "Jednostavan pristup procjeni djelovanja sustava hlađenja u industriji prerade prirodnog plina", Nafta, Vol. 63 No. 1-2, (2012.): 58-62

[9]https://direns.mines-paristech.fr/Sites/Thopt/en/co/problematique-fluides.html(pristup 6.9.2023.)

[10] https://hr.mozaweb.com/hr/search?search=amonijak (pristup 6.9.2023.)

[11] https://stock.adobe.com/hr/search?k=carbon+dioxide+molecule (pristup 31.8.2023.)

[12] https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/c/chlorodifluoromethane.html (pristup 31.8.2023.)

[13]https://stock.adobe.com/de/images/c3h8-propane-gas-3d-model-isolated-on-white/194213436 (pristup 2.9.2023.)

[14] https://ro.wikipedia.org/wiki/1,1,1,2-tetrafluoretan (pristup 8.9.2023.)

[15] https://www.vox.com/future-perfect/22686105/future-of-life-ozone-hole-environmental-crisis-united-nations-cfcs (pristup 8.9.2023.)

[16] https://en.wikipedia.org/wiki/R-410A (pristup 11.9.2023.)