

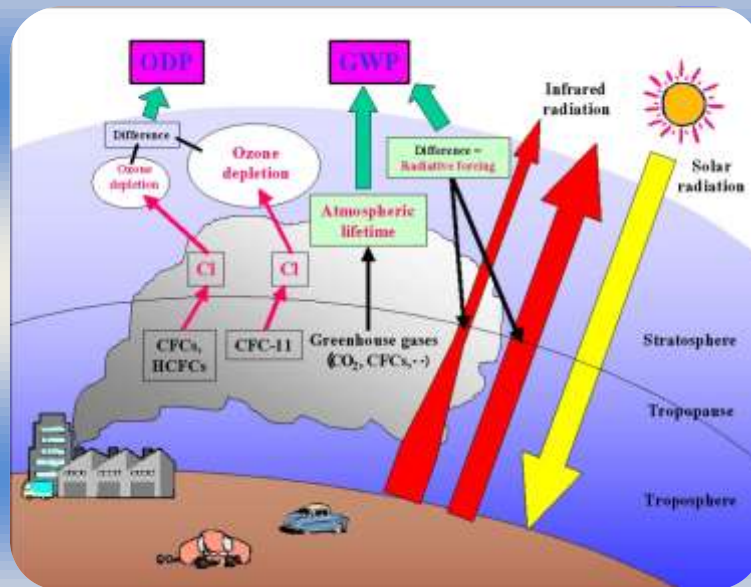


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΣΤΗ ΝΕΑ ΓΕΝΙΑ ΨΥΚΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΒΑΣΕΙ ΤΟΥ F-GAS REGULATION



Διπλωματική Εργασία

Φοιτητής: ΚΑΡΑΤΖΑΣ ΣΤΑΥΡΟΣ, ΑΜ:899

Βόλος, Ιούλιος 2017

© 2017 Σταύρος Καρατζάς

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής: Δρ. Ανδρίτσος Νικόλαος
(Επιβλέπων) Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής: Δρ. Πελεκάσης Νικόλαος
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής: Δρ. Σταπουντζής Ερρίκος
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρίτσο, καθώς και τον Καθηγητή κ. Βασίλη Μποντόζογλου για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή τους κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Νίκο Πελεκάση και Ερρίκο Σταπουντζή για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ευχαριστώ τον συνάδελφο μου Γκούντα Αποστόλη για την πολύτιμη βοήθειά του. Επίσης ευχαριστώ όλους τους φίλους(ες) μου για την ηθική υποστήριξή τους. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Γιώργο και Ελένη για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια, καθώς επίσης και στην αδερφή μου Κατερίνα.

Αφιερώνω αυτή την εργασία στην οικογένεια μου.

Σταύρος Καρατζάς

ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΣΤΗ ΝΕΑ ΓΕΝΙΑ ΨΥΚΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΒΑΣΕΙ ΤΟΥ F-GAS REGULATION

ΣΤΑΥΡΟΣ ΚΑΡΑΤΖΑΣ

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάπτυξη των ψυκτικών μέσων τους τελευταίους αιώνες είχε σαν αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανάπτυξης μεγάλων ψυκτικών εγκαταστάσεων για βιομηχανικούς και οικιακούς σκοπούς. Η εκτεταμένη χρήση ορισμένων ψυκτικών μέσων απέφερε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα (καταστροφή της στρωβάδας όζοντος, συνεισφορά στην παγκόσμια υπερθέρμανση), οπότε κρίθηκε επιτακτική η επιβολή περιοριστικών μέτρων και κανονισμών (Πρωτόκολλο Μόντρεαλ, πρωτόκολλο Κιότο, κανονισμός (ΕΚ) 517/2014 της Ευρωπαϊκής Ένωσης). Τα μέτρα αυτά είχαν σαν αποτέλεσμα τη στροφή σε κάποια φυσικά ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν και στη χρήση νέων που δεν έχουν σοβαρό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σαν στόχο τη διερεύνηση των υποψηφίων εναλλακτικών ψυκτικών μέσων σύμφωνα με τις επιταγές της σύγχρονης νομοθεσίας.

Αρχικά, γίνεται μια ιστορική αναδρομή στα χρησιμοποιούμενα ψυκτικά μέσα και στη συνέχεια αναλύθηκε ο κύκλος λειτουργίας αντλιών θερμότητας. Ύστερα ακολουθεί η περιγραφή των επιθυμητών ιδιοτήτων των ψυκτικών μέσων και γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στα αλογονούχα ψυκτικά μέσα που κυριάρχησαν τον 20^ο αιώνα, που όμως συνέβαλαν στην επιδείνωση των περιβαλλοντικών ζητημάτων που ήδη αναφέρθηκαν. Έπειτα, γίνεται μια ανασκόπηση των πρώτων πολιτικών που εφαρμόστηκαν για τον περιορισμό της χρήσης των ψυκτικών μέσων, ενώ δίνεται έμφαση στον κανονισμό (ΕΚ) 517/2014, όπου παραθέτονται οι βασικότερες διατάξεις του. Στο τελευταίο κομμάτι της διπλωματικής εργασίας, παρουσιάζονται τα υποψήφια εναλλακτικά ψυκτικά μέσα (ιδιότητες, πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα, λειτουργία ψυκτικού κύκλου κτλ).

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διπλωματική εργασία είναι αρχικά ότι δεν υπάρχει το «τέλειο» ψυκτικό μέσο που θα μπορούσε να λύσει όλα τα προβλήματα που προκύπτουν. Επίσης, η επιστημονική κοινότητα θα πρέπει να βρίσκεται σε εγρήγορση, καθώς είναι πιθανό το σενάριο της επιβολής επιπλέον περιοριστικών μέτρων που θα έχουν σαν αποτέλεσμα την κατάργηση της χρήσης κάποιων ψυκτικών μέσων που σήμερα θεωρούνται ως εναλλακτικές λύσεις.

ABSTRACT

The development of refrigerants over the last few decades resulted to the development of large refrigeration setups for industrial and residential purposes. The extended use of certain refrigerants caused serious environmental problems (ozone layer depletion, contribution to global warming), and as a result restraining policies and regulations were needed (Montreal Protocol, Kyoto Protocol, regulation (EU) No 517/2014 of the European Union). These measures have resulted in a switch to some of the natural refrigerants which were used in the past and in the use of new ones that do not have a serious environmental impact. This thesis aims at investigating alternative refrigerants according to the requirements of modern legislation.

Firstly, a historical review of the refrigerants was provided, followed by the analysis of the heat pump operation cycle. At the next chapter, a description of the desirable properties of refrigerants was made and there is particular reference to the halogenated refrigerants that dominated the 20th century, which have contributed to the deterioration of the environmental issues already mentioned. Next, a review of the first policies implemented to limit the use of chlorinated refrigerants is made, with an emphasis in Regulation (EC) 517/2014. In the last part of the thesis, the candidate alternative refrigerants (properties, advantages-disadvantages, refrigeration cycle, etc.) are presented.

The conclusions drawn from the thesis are initially that there is no "perfect" refrigerant that could solve all the problems that arise. Also, the scientific community should be alert, as the scenario of imposing additional restrictive measures is likely, should lead to the elimination of some refrigerants currently considered as alternatives.

Πίνακας περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1. Σκοπός της εργασίας	9
1.2. Δομή της εργασίας	10
1.3. Ιστορική αναδρομή εξέλιξης ψυκτικών μέσων	11
1.4. Αντλίες Θερμότητας.....	15
1.4.1. Ορισμός.....	15
1.4.2. Κύκλος λειτουργίας Αντλιών Θερμότητας	15
1.5. Συστήματα όπου χρησιμοποιούνται τα ψυκτικά μέσα.....	22
2. ΤΑ ΨΥΚΤΙΚΑ ΜΕΣΑ.....	23
2.1. Επιθυμητές ιδιότητες ψυκτικών μέσων.....	23
2.2. Κατηγοριοποίηση ψυκτικών μέσων.....	25
2.3. Αλογονούχα ψυκτικά μέσα.....	26
2.3.1. Χλωροφθοράνθρακες (CFCs).....	26
2.3.2. Υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFCs)	28
2.3.3. Υδροφθοράνθρακες (HFCs)	29
2.4. Επίδραση αλογονούχων ψυκτικών ρευστών στο περιβάλλον.....	31
2.4.1. Επίδραση στην καταστροφή της στρωβάδας όζοντος.....	31
2.4.2. Επίδραση στην υπερθέρμανση του πλανήτη	34
3. ΕΥΡΩΠΑΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΠΟΛΙΤΙΚΗ ΚΑΙ ΝΕΑ ΓΕΝΙΑ ΨΥΚΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ	36
3.1 Ανασκόπηση προηγούμενων πολιτικών πριν τη θέσπιση του F-GAS Regulation	36
3.1.1. Η Σύμβαση της Βιέννης και το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ	36
3.1.2. Το πρωτόκολλο του Κιότο	39
3.2. Ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα φθοριούχα αέρια (F-GAS Regulation).....	41
3.2.1. Ο κανονισμός (ΕΚ) 842/2006.....	42
3.2.2. Η οδηγία 2006/40 / (ΕΚ).....	44
3.2.3. Ο κανονισμός (ΕΚ) 517/2014.....	45
3.2.3.1. Προβλέψεις (ΕΚ) 517/2014	47
4. ΝΕΑ ΓΕΝΙΑ ΨΥΚΤΙΚΩΝ	52
4.1. Φυσικά ψυκτικά μέσα	53
4.1.1. Το διοξείδιο του άνθρακα ως ψυκτικό μέσο	54
4.1.2. Η αμμωνία ως ψυκτικό μέσο	59

4.1.3.	Το νερό ως ψυκτικό μέσο	65
4.1.4.	Ο αέρας ως ψυκτικό μέσο	68
4.2.	Υδρογονάνθρακες ως ψυκτικά μέσα	72
4.2.1.	Το ισοβουτάνιο ως ψυκτικό μέσο	72
4.2.2.	Το προπάνιο ως ψυκτικό μέσο.....	74
4.3.	Υδροφθοράνθρακες με χαμηλό δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη.....	75
4.3.1.	Το 1,1-Διφθοροαιθάνιο ως ψυκτικό μέσο	76
4.3.2.	Το φθοροαιθάνιο ως ψυκτικό μέσο.....	77
4.3.3.	Το R-1234yf ως ψυκτικό μέσο	79
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	81
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	82
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	85

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Σκοπός της εργασίας

Η θέρμανση και η ψύξη αποτέλεσαν έννοιες πολύ σημαντικές σε όλη την ιστορία της ανθρωπότητας. Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, οπότε η τεχνολογία αρχίζει να αναπτύσσεται, ο άνθρωπος εξέλιξε τις μεθόδους θέρμανσης, ψύξης και κλιματισμού προκειμένου να καλύψει ανάγκες που προέκυψαν σε βιοτικό και βιομηχανικό επίπεδο. Από τη χρήση πάγου μονωμένου με υλικά όπως ψάθες και υφάσματα για την όσο δυνατόν μεγαλύτερη διάρκεια διατήρησης της ψύξης, κατέληξε σε ολοκληρωμένα βιομηχανικά συστήματα ψύξης και κλιματισμού. Η μεγάλη αυτή εξέλιξη οφείλεται κατά ένα μεγάλο μερίδιο στην ανάπτυξη των ψυκτικών μέσων (refrigerants) που συνέβαλαν στην κατασκευή ψυκτικών μηχανισμών μεγαλύτερης ικανότητας.

Η εκτεταμένη όμως χρήση κάποιων εξ αυτών -όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια- είτε σαν ψυκτικά μέσα είτε σαν προωθητικά αέρια σε αφρούς και σε σπρέι προκάλεσε μια σειρά από σοβαρά περιβαλλοντολογικά προβλήματα. Αρχικά αποδείχθηκε ότι συνεισφέρουν καθοριστικά στην καταστροφή του στρώματος όζοντος που υπάρχει στη στρατόσφαιρα (ozone layer depletion), ενώ, τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ψυκτικά μέσα αποτελούν αέρια του θερμοκηπίου (Greenhouse gases ή εν συντομία GHGs) και συνεισφέρουν στην αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης. Τα δυο αυτά ζητήματα αποτέλεσαν τα κυριότερα θέματα συζήτησης και προβληματισμού σε παγκόσμια κλίμακα στο τέλος του 20^{ου} αιώνα.

Εξαιτίας των καταστρεπτικών συνεπειών των μέσων αυτών λήφθηκαν αποφάσεις, οι οποίες μετουσιώθηκαν σε νομοθεσίες για σταδιακό περιορισμό ή και απαγόρευση τους και την αντικατάστασή τους με μια νέα γενιά ψυκτικών μέσων που θα είναι πιο ασφαλή για το περιβάλλον. Οι αποφάσεις αυτές λήφθηκαν αρχικά στο πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών (Πρωτόκολλο Μόντρεαλ, 1987) αλλά και σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης (F-Gas Regulation (EC) No 842/2006 το 2006 και αναθεώρηση του το 2013). Ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης θα αναλυθεί σε ένα από τα παρακάτω κεφάλαια της εργασίας

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η βιβλιογραφική μελέτη των ψυκτικών μέσων που χρησιμοποιούνται σε κύκλους αντλιών θερμότητας, η έρευνα του τρόπου που επιδρούν οι ιδιότητες τους στη λειτουργία του κύκλου και η εξέλιξη τους σύμφωνα με τις επιταγές της περιβαλλοντικής νομοθεσίας που επικρατεί σήμερα.

1.2. Δομή της εργασίας

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αρχικά μια ιστορική αναδρομή της εξέλιξης των ψυκτικών μέσων που χωρίζεται σε τέσσερις γενιές, ενώ ακολουθεί η περιγραφή της λειτουργίας των αντλιών θερμότητας και γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στη λειτουργία των δυο πιο διαδεδομένων αντλιών θερμότητας, του ψυγείου και του κλιματιστικού. Το κεφάλαιο κλείνει με την αναφορά όλων των εφαρμογών στις οποίες χρησιμοποιούνται τα ψυκτικά μέσα.

Το δεύτερο κεφάλαιο αρχίζει με τις επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές, ασφάλεια ,κόστος) που πρέπει να έχει ένα ψυκτικό μέσο. Ύστερα ακολουθεί η ταξινόμηση των ψυκτικών μέσων σε αλογονούχα και φυσικά ψυκτικά μέσα, ενώ το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την αναλυτική περιγραφή των αλογονούχων ψυκτικών μέσων, τα οποία αφενός κυριάρχησαν τον προηγούμενο αιώνα, αφετέρου «κατηγορήθηκαν» για μια σειρά περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Το τρίτο κεφάλαιο έχει σαν κεντρικό θέμα την Ευρωπαϊκή περιβαλλοντική πολιτική. Στην αρχή γίνεται μια ανασκόπηση των προηγούμενων περιβαλλοντικών πολιτικών του Ο.Η.Ε. (Πρωτόκολλο Μόντρεαλ, Πρωτόκολλο Κιότο), όπου στην ουσία μπήκαν τα θεμέλια για τους Ευρωπαϊκούς κανονισμούς. Έπειτα, περιγράφεται αναλυτικά ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου [(ΕΚ) 842/2006 και η αναθεώρησή του (ΕΚ) 517/2014], καθώς επίσης και η οδηγία 2006/40 / (ΕΚ) που έχει σαν κύριο αντικείμενο τις εκπομπές των συστημάτων κλιματισμού των αυτοκινήτων.

Το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τα φιλικά προς το περιβάλλον ψυκτικά μέσα, που εναρμονίζονται στις διατάξεις του κανονισμού που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Εν πρώτοις παρουσιάζονται τα φυσικά ψυκτικά μέσα (διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία, νερό, αέρας), ενώ ακολουθούν οι

υδρογονάνθρακες, οι υδροφθοράνθρακες με χαμηλό δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη και τέλος ένα ψυκτικό μέσο που συγκαταλέγεται στις υδροολεφίνες.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της εργασίας, ενώ ακολουθεί η Βιβλιογραφία και το Παράρτημα.

1.3. Ιστορική αναδρομή εξέλιξης ψυκτικών μέσων

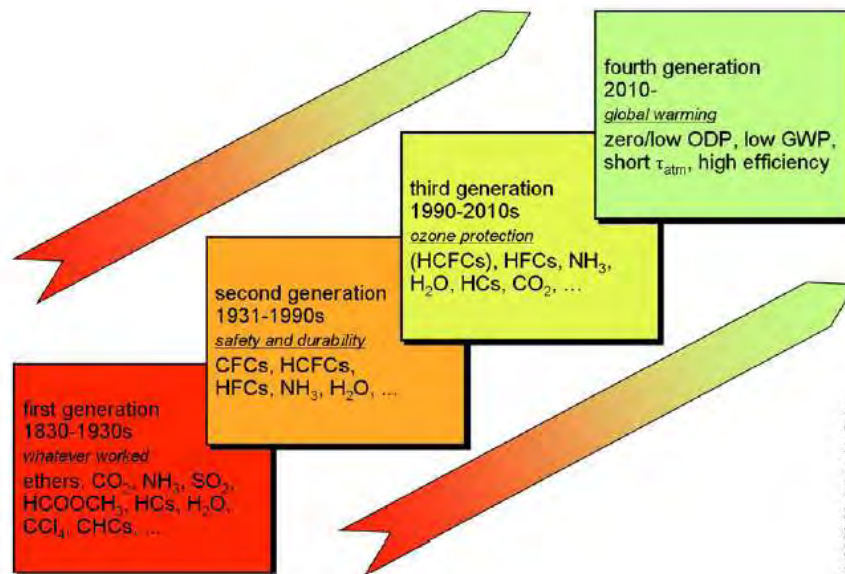
Τα ψυκτικά μέσα στη μορφή που συναντώνται σήμερα παρουσιάστηκαν για πρώτη φορά περί το 1830 από τον J. Perkins. Η πατέντα που κατοχύρωσε το 1834 περιγράφει έναν ψυκτικό κύκλο όπου χρησιμοποιείται ένα πτητικό ρευστό με σκοπό την παραγωγή ψύξης και κατάψυξης, και μάλιστα χωρίς σχεδόν καθόλου απώλειες.

Στη συνέχεια, η εξέλιξη των ψυκτικών μέσων μπορεί να χωριστεί σε 4 περιόδους, που κάθε μια συνθέτει μια γενιά ψυκτικών μέσων (Εικόνα 1-1). (Calm, 2008)

1^η γενιά ψυκτικών μέσων (1830 – 1930)

Τα πιο συνηθισμένα ψυκτικά μέσα της εκατονταετίας αυτής ήταν παρόμοιοι διαλύτες και άλλα πτητικά ρευστά. Σε γενικές γραμμές χρησιμοποιούνταν οτιδήποτε ήταν διαθέσιμο εκείνη την περίοδο και είχε τις επιθυμητές ιδιότητες. Η συντριπτική πλειοψηφία των πρώιμων ψυκτικών μέσων ήταν είτε εύφλεκτα, είτε τοξικά (είτε και τα δύο μαζί) και επίσης μερικά παρουσίαζαν εξαιρετικά αντιδραστική δραστηριότητα. Τα ατυχήματα στους χώρους εργασίας ήταν πολύ συνηθισμένα. Η πρώτη συστηματική έρευνα για την εύρεση ενός ψυκτικού μέσου που να προσφέρει ένα πρακτικό σχεδιασμό με βελτιωμένη απόδοση, καταγράφηκε από τους W. Carrier και R.W. Waterfall τη δεκαετία του 1920. Οι δυο τους εξέτασαν μια σειρά από υποψήφια ψυκτικά μέσα για να δουν την καταλληλότητα τους σε μηχανές θετικής εκτόπισης και φυγοκεντρικούς συμπιεστές.

Αρχικά απέρριψαν το διοξείδιο του άνθρακα καθώς είχε τη χαμηλότερη επίδοση από τα ρευστά που εξετάστηκαν. Στη συνέχεια, η αμμωνία και το νερό απορρίφθηκαν καθώς απαιτούσαν παραπάνω διαδικασίες για την επίτευξη των επιθυμητών συνθηκών ψύξης για τους φυγοκεντρικούς συμπιεστές.



Εικόνα 1-1: Ιστορική αναδρομή εξέλιξης ψυκτικών μέσων (Πηγή: J.Calm, 2008).

Επιπρόσθετα, το διοξείδιο του θείου και το τετραχλωρίδιο του άνθρακα απορρίφθηκαν για λόγους ασφαλείας και ασυμβατότητας με τα μέταλλα αντίστοιχα. Τελικά οι ερευνητές επέλεξαν τη ένωση 1,2- διχλωροαιθάνιο (που είναι χλωριούχος υδρογονάνθρακας) για το φυγοκεντρικό συμπιεστή.

2^η γενιά ψυκτικών μέσων (1931 – 1990)

Η δεύτερη γενιά ψυκτικών μέσων χαρακτηρίζεται από τη στροφή στα φθοριούχα για ασφάλεια και διάρκεια. Οι συνεχείς διαρροές των μέσων που κυριαρχούσαν εκείνη την περίοδο (όπως ο μεθανικός μεθυλεστερας και το διοξείδιο του θείου) καθυστέρησαν τις προσπάθειες εισόδου στην αγορά των ψυγείων έναντι των παγοκιβωτίων¹ που λειτουργούσαν ως ψυγεία. Οι Thomas Midgley, Jr., μαζί με τους βοηθούς του Albert L. Henne και Robert R. McNary ανέτρεξαν στον πίνακα χημικών ενώσεων αναζητώντας χημικές ενώσεις με το επιθυμητό σημείο βρασμού. Περίορισαν την έρευνα στα στοιχεία που είναι σταθερά αλλά επίσης έπρεπε να μην είναι ούτε τοξικά ούτε εύφλεκτα. Το γνωστό μέχρι τότε σημείο βρασμού του τετραφθοράνθρακα έστρεψε την προσοχή των μελετητών στις φθοριούχες οργανικές

¹ Τα παγοκιβώτια (iceboxes) αποτέλεσαν τον πρόδρομο των σημερινών ψυγείων. Ανακαλύφθηκαν στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και ήταν μη μηχανικές κατασκευές που διατηρούσαν τον πάγο που μαζεύονταν από τις περιοχές με χιονόπτωση και διαμοιράζονταν στους κατοίκους/

ενώσεις, καθώς υποπεύθησαν ότι το πραγματικό σημείο βρασμού ήταν αρκετά χαμηλότερα από αυτό που έλεγε ο πίνακας.

Έπειτα, οι μελετητές στράφηκαν στον περιοδικό πίνακα και αφού αρχικά απέκλεισαν τα στοιχεία με ανεπαρκή πτητικότητα στη συνέχεια απέρριψαν τα στοιχεία που αντιδρούν στις χημικές ενώσεις όπως επίσης και τα αδρανή αέρια, βασιζόμενοι στο γεγονός ότι έχουν χαμηλό σημείο βρασμού. Έτσι, παρέμειναν 8 χημικά στοιχεία (άνθρακας, άζωτο, οξυγόνο, θείο, υδρογόνο, φθόριο, χλώριο και βρώμιο). Παρατήρησαν επίσης ότι όλα τα γνωστά ψυκτικά μέσα μέχρι τότε συνδύαζαν επτά από τα προαναφερθέντα στοιχεία – όλα εκτός από το φθόριο. Η πρώτη τους δημοσίευση στα φθοριούχα ψυκτικά δείχνει πώς η μεταβολή της χλωρίωσης και φθορίωσης των υδρογονανθράκων επηρεάζει το σημείο βρασμού, την ευφλεκτότητα και την τοξικότητα. (Midgley and Henne, 1930).

Η παραγωγή για εμπορικούς σκοπούς του διφθοροδιχλωρομεθάνιου (γνωστό και ως Freon-12) ξεκίνησε το 1931 και ακολούθησε η παραγωγή του τριφθοροδιχλωρομεθάνιου το 1932. Οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs εφεξής) και μετά οι υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFCs εφεξής) -ειδικότερα από την δεκαετία του 1950 και μετά στα περισσότερα οικιακά και εμπορικά κλιματιστικά και αντλίες θερμότητας- κυριάρχησαν κατά τη δεύτερη γενιά των ψυκτικών μέσων. Η αμμωνία (όπως και στις μέρες μας) εξακολούθησε να είναι η πρώτη επιλογή για μεγάλα βιομηχανικά συστήματα ειδικά στον τομέα της διακίνησης και αποθήκευσης τροφίμων και ποτών.

3η γενιά ψυκτικών μέσων (1991-2010)

Τα περιβαλλοντικά ζητήματα που εγέρθηκαν στη δεκαετία του '80 και η σύνδεση των εκπεμπόμενων CFCs (συμπεριλαμβανομένων και των ψυκτικών) με τη μείωση του στρώματος του όζοντος στη στρατόσφαιρα έπαιξε καταλυτικό ρόλο στην τρίτη γενιά ψυκτικών μέσων, καθώς δόθηκε έμφαση στην προστασία του στρατοσφαιρικού όζοντος. Η σύμβαση της Βιέννης και το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ οδήγησαν στην απαγόρευση των ουσιών που μειώνουν το όζον. Οι χλωροφθοράνθρακες παρέμειναν η κύρια στόχευση με έμφαση στους HCFCs για μεταβατική χρήση και στους υδροφθοράνθρακες (HFCs εφεξής) σε πιο μακροχρόνιο διάστημα. Οι αλλαγές στη νομοθεσία ανανέωσαν το ενδιαφέρον στα φυσικά ψυκτικά ρευστά (όπως αμμωνία, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογονάνθρακες και νερό), όπως και ορισμένες

τροποποιήσεις του κλασικού κύκλου που δεν ήταν συνήθειες μέχρι τότε. Οι πρώτες έρευνες εξέτασαν μη φθοριούχα και υδροφθοροαιθέρες (HFES), αλλά δεν κατέληξαν σε ελπιδοφόρα αποτελέσματα.

Τα πρώτα εναλλακτικά ψυκτικά μέσα βγήκαν στις αγορές στο τέλος του 1989 και μέσα στα επόμενα δέκα χρόνια παρουσιάστηκαν εναλλακτικές για τα περισσότερα ψυκτικά που μειώνουν το όζον. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, οι πιο αναπτυγμένες χώρες απαγόρευαν τη χρήση CFCs από το 1996 σε νέους εξοπλισμούς με τις υπόλοιπες χώρες να πρέπει να συμμορφωθούν μέχρι το 2010, ενώ για τα HCFCs το πρωτόκολλο περιόρισε σταδιακά τη χρήση τους μέχρι την οριστική κατάργησή τους το 2030.

4^η γενιά ψυκτικών μέσων (2010 -)

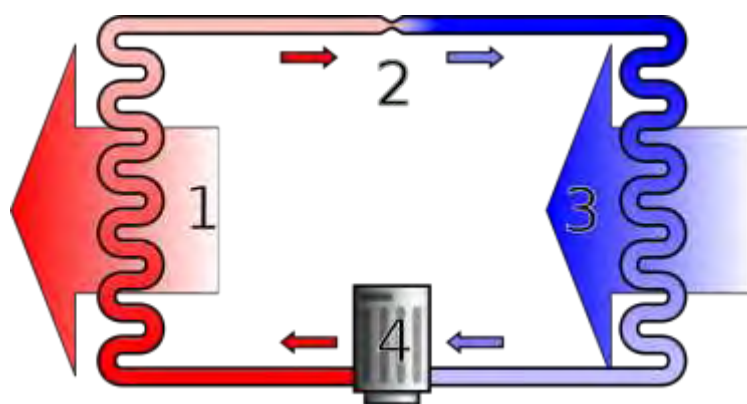
Η επιτυχημένη ανταπόκριση στη μείωση του όζοντος στη στρατόσφαιρα έρχεται σε πλήρη αντιδιαστολή με την επιδείνωση του φαινομένου της κλιματικής αλλαγής. Οι ειδικοί περιβαλλοντολόγοι συμφωνούν ομόφωνα ότι ο κίνδυνος της κλιματικής αλλαγής είναι αδιαμφισβήτητος και προφανής από τις μετρήσεις της μέσης θερμοκρασίας αέρα και θάλασσας, το λιώσιμο των πάγων και την αύξηση της στάθμης της θάλασσας. Οι εκτιμήσεις τους κατέληξαν στο ότι όλα τα προηγούμενα οφείλονται κυρίως στις αυξανόμενες συγκεντρώσεις αερίων του θερμοκηπίου που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. (Calm, 2008)

Το Πρωτόκολλο του Κιότο αποτελεί έναν «οδικό χάρτη», στον οποίο περιλαμβάνονται τα απαραίτητα βήματα για τη μακροπρόθεσμη αντιμετώπιση της αλλαγής του κλίματος που προκαλείται λόγω της αύξησης των ανθρωπογενών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με αυτό, τα κράτη που το έχουν συνυπογράψει δεσμεύονται να ελαττώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου την πρώτη περίοδο ανάληψης υποχρεώσεων (2008-2012) κατά ένα συγκεκριμένο στόχο σε σχέση με τις εκπομπές του 1990 (ή του 1995 για ορισμένα αέρια). Αυτά είναι τα εξής: διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υποξείδιο του αζώτου, HFCs, υπερφθοράνθρακες (PFCs) και εξαφθοριούχο θείο. Για τα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης θα γίνει λεπτομερής περιγραφή της νομοθεσίας (F-Gas Regulation) για τα κράτη μέλη σε επόμενο Κεφάλαιο.

1.4. Αντλίες Θερμότητας

1.4.1. Ορισμός

Αντλία θερμότητας (heat pump) ονομάζεται η μηχανολογική διάταξη που επιτρέπει τη μεταφορά ενέργειας από έναν χώρο χαμηλότερης θερμοκρασίας (ψυχρή δεξαμενή), σε έναν χώρο υψηλότερης θερμοκρασίας (θερμή δεξαμενή). Είναι προφανές ότι οι αντλίες θερμότητας σχεδιάζονται για να μεταφέρουν θερμότητα (θερμική ενέργεια) με φορά αντίθετη από αυτήν της φυσικής ροής, οπότε για αυτή τη μεταφορά απαιτείται κατανάλωση ενέργειας. (Levenhagen, 1993)



Εικόνα 1-2: Σχηματική απεικόνιση κύκλου αντλίας θερμότητας.

1.4.2. Κύκλος λειτουργίας Αντλιών Θερμότητας

Τα κυριότερα επιμέρους τμήματα που συνθέτουν μια αντλία θερμότητας είναι δύο εναλλάκτες θερμότητας, ο εξατμιστής και ο συμπυκνωτής, η αντλία ή συμπιεστής και η βαλβίδα εκτόνωσης.

- **Εξατμιστής:** Είναι ένας εναλλάκτης θερμότητας που βρίσκεται στο χώρο που είναι επιθυμητή η ψύξη ή στο μέσο από το οποίο θα αντληθεί θερμότητα. Ο εξατμιστής διαρρέεται από το ψυκτικό μέσο σε χαμηλή πίεση και με χαμηλή θερμοκρασία. Σε αυτό το εξάρτημα, το ψυκτικό μέσο λαμβάνει θερμότητα και συγχρόνως εξατμίζεται. Αυτό προϋποθέτει, ότι η θερμοκρασία της πηγής είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου, επειδή η θερμότητα δε θα μπορούσε να μεταφερθεί αλλιώς.



Εικόνα 1-3: Εναλλάκτης θερμότητας ως εξατμιστής σε ψυκτικό κύκλο

- Αντλία/ συμπιεστής: Σκοπός της συμπίεσης είναι να αναρροφήσει το ψυκτικό ρευστό σε υγρή (αντλία) ή αέρια μορφή (συμπιεστής) από τον εξατμιστή και να το φέρει σε ένα υψηλότερο επίπεδο πίεσης. Την απαιτούμενη ενέργεια που καταναλώνει η αντλία ή ο συμπιεστής την προσφέρουμε στο σύστημα με τη μορφή ηλεκτρικού έργου.

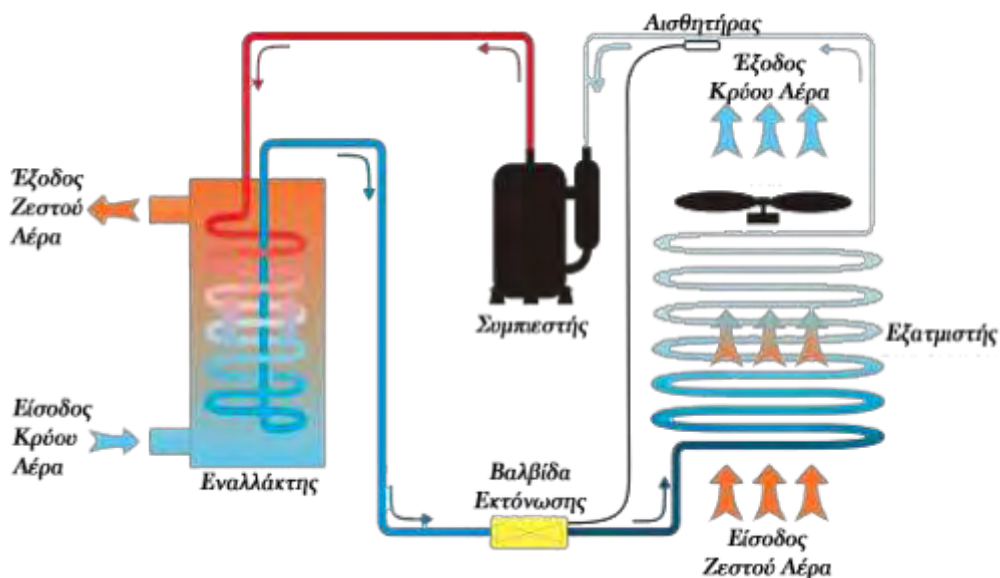


Εικόνα 1-4: Συμπιεστής τύπου scroll για αντλία θερμότητας

- Συμπυκνωτής: Ο υπέρθερμος ατμός του ψυκτικού ρευστού ρέει μετά το συμπιεστή στο συμπυκνωτή. Είναι και αυτός ένας εναλλάκτης θερμότητας που

βρίσκεται στο χώρο που είναι επιθυμητή η θέρμανση ή στο μέσο στο οποίο απορρίπτεται η θερμότητα. Μέσα στον συμπυκνωτή, οι θερμοί ατμοί του ψυκτικού ρευστού αρχικά ψύχονται μέχρι μια ορισμένη θερμοκρασία και στη συνέχεια συμπυκνώνονται, αποβάλλοντας θερμότητα.

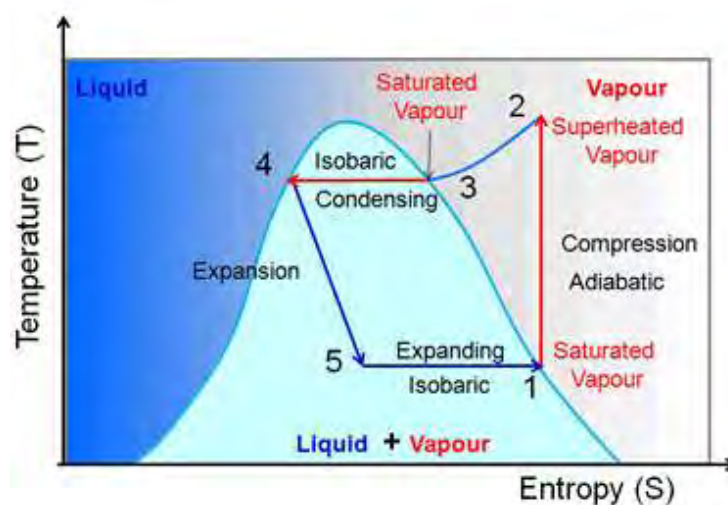
- Βαλβίδα εκτόνωσης: Σκοπός της είναι η μείωση της υψηλής πίεσης που δημιούργησε ο συμπιεστής, ώστε να πέσει το σημείο βρασμού του ψυκτικού μέσου κάτω από τη θερμοκρασία της πηγής θερμότητας, για να μπορεί να αρχίσει ο κύκλος από την αρχή. Επιπλέον, σκοπός της βαλβίδας εκτόνωσης είναι να προσάγει στον εξατμιστή την ποσότητα του ψυκτικού μέσου που χρειάζεται να ατμοποιηθεί σε αυτόν.



Εικόνα 1-5: Σχηματική απεικόνιση του ψυκτικού κύκλου συμπίεσης.

Βέβαια, συχνά σε εφαρμογές συναντιούνται και τροποποιήσεις του βασικού κύκλου με χρήση επιπλέον τμημάτων, όπως ενδιάμεσου εναλλάκτη, προκειμένου να μεγιστοποιείται η απόδοση του κύκλου. Ο βασικός κύκλος αντλίας θερμότητας για ένα ψυκτικό ρευστό, μπορεί να περιγραφεί από το παρακάτω διάγραμμα θερμοκρασίας εντροπίας. Η διεργασία της συμπίεσης 1-2 και της εκτόνωσης 4-5 δεν είναι κάθετες ευθείες, καθώς παρουσιάζουν διεργασίες οι οποίες δεν είναι ιδανικές (ισεντροπικές). Επίσης, θεωρείται πως οι σωληνώσεις στους εναλλάκτες δεν έχουν

πτώση πίεσης και έτσι παρουσιάζονται ως ισοβαρείς καμπύλες στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 1-1 : Διάγραμμα θερμοκρασίας - εντροπίας για υποκρίσιμο ψυκτικό ρευστό

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η ανταλλαγή θερμότητας κατά τη λειτουργία μιας αντλίας θερμότητας πραγματοποιείται στους δύο βασικούς εναλλάκτες θερμότητας, τον εξατμιστή και το συμπυκνωτή, μέσω της μεταβολής της ενθαλπίας όπως φαίνεται στο διάγραμμα με τη μελέτη του ψυκτικού κύκλου που ακολουθεί:

Μεταβολή 1-1': Συνήθως η επιφάνεια του εξατμιστή είναι τέτοια ώστε ο παραγόμενος κεκορεσμένος ατμός της κατάστασης 1 να υπερθερμανθεί μέχρι την κατάσταση 1'. Η υπερθέρμανση αυτή είναι αναγκαία για την καλή λειτουργία του συμπιεστή, επειδή υπάρχει κίνδυνος να σχηματισθούν σταγόνες υγρού μέσα στον συμπιεστή.

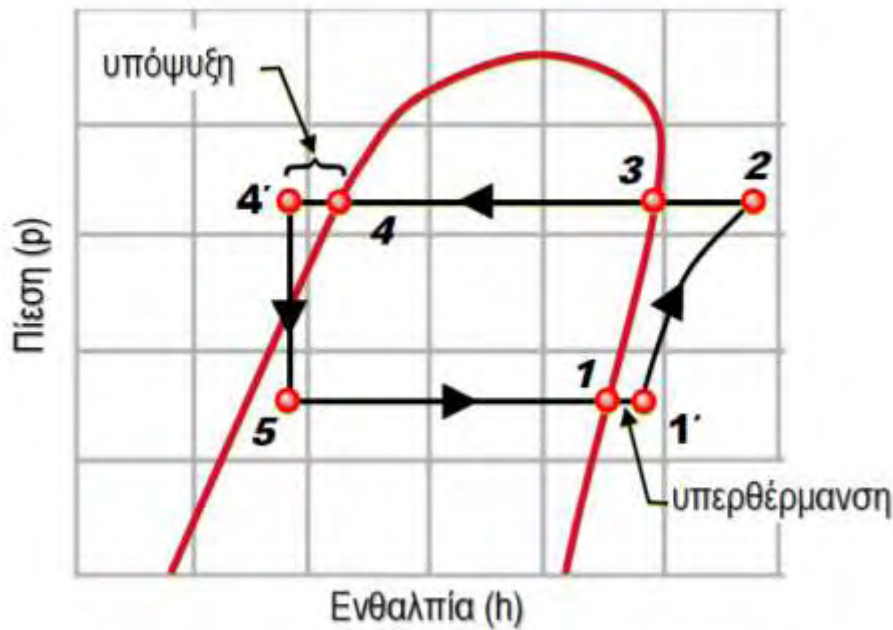
Μεταβολή 1'-2: Το ψυκτικό ρευστό μετά την έξοδό του από τον εξατμιστή ως ατμός με ελαφρά υπερθέρμανση (κατάσταση 1'), εισέρχεται στον συμπιεστή και συμπιέζεται έως την κατάσταση 2, όπου είναι πλέον υπέρθερμος ατμός. Η συμπίεση γίνεται με κατανάλωση μηχανικού έργου W , το οποίο τελικά μετατρέπεται σε θερμότητα, αυξάνοντας την ενθαλπία του ψυκτικού ρευστού. Στην κατάσταση 1' η πίεση του ψυκτικού ρευστού είναι P_0 (χαμηλή πίεση), ενώ στην κατάσταση 2 η πίεση του ψυκτικού ρευστού είναι P (υψηλή πίεση). Επίσης κατά τη συμπίεση αυξάνεται και η θερμοκρασία του ψυκτικού ρευστού.

Μεταβολή 2-4: Οι υπέρθερμοι ατμοί του ψυκτικού ρευστού ψύχονται (συνήθως με νερό ή αέρα) κάτω από σταθερή πίεση P στο συμπυκνωτή. Όπως αναφέρθηκε, ο συμπυκνωτής είναι ένας εναλλάκτης θερμότητας, μέσα στον οποίο η συμπύκνωση των ατμών γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία T , που αντιστοιχεί στην πίεση του ψυκτικού ρευστού. Το μέσο που παίρνει τη θερμότητα συμπύκνωσης (νερό ή αέρας) έχει θερμοκρασία εισόδου θ_2' και εξόδου θ_2'' , δηλαδή μία μέση θερμοκρασία $T_H = (\theta_2' + \theta_2'')/2$, όπου πρέπει να ισχύει $T > T_H$ προκειμένου να μεταφέρεται θερμότητα από το ψυκτικό ρευστό προς το ψυχρότερο μέσο. Λόγω του γεγονότος πως οι ατμοί του ψυκτικού ρευστού είναι υπέρθερμοι, πριν αρχίσουν να συμπυκνώνονται θα πρέπει να ψυχθούν έως τη θερμοκρασία κορεσμού τους T (κατάσταση 3). Η ψύξη αυτή των υπέρθερμων ατμών είναι η μεταβολή 2-3. Στη συνέχεια υγροποιούνται πλήρως έως την κατάσταση 4 (μεταβολή 3-4).

Μεταβολή 4-4': Το υγρό ψυκτικό ρευστό σε κατάσταση κορεσμού (σημείο 4) ψύχεται επιπλέον, οπότε φθάνει σε κατάσταση υπόψυκτου υγρού (σημείο 4'). Η υπόψυξη αυτή πραγματοποιείται για να μην υπάρξει κίνδυνος σχηματισμού ατμού πριν από την εκτονωτική βαλβίδα, αλλά και για να αυξηθεί η ψυκτική ισχύς του εξατμιστή.

Μεταβολή 4'-5: Το υγρό ψυκτικό μέσον (κατάσταση 4') εκτονώνεται στην βαλβίδα εκτόνωσης και φθάνει στην κατάσταση του υγρού ατμού (κατάσταση 5). Κατά τη διέλευση του υγρού μέσα από την εκτονωτική βαλβίδα, δεν αλλάζει η ενθαλπία του ψυκτικού μέσου (μεταβολή χωρίς ανταλλαγή θερμότητας) αλλά η πίεση κατέρχεται από P σε P_0 . Συγχρόνως κατέρχεται και η θερμοκρασία μέχρι τη θερμοκρασία εξάτμισης T_0 .

Μεταβολή 5-1: Το ψυκτικό ρευστό σε κατάσταση υγρού ατμού (σημείο 5), δηλαδή ως μίγμα ατμών και υγρού, εισέρχεται στον εξατμιστή, όπου μεταφέρεται θερμότητα από το ψυκτικό ρευστό προς την ψυχρή δεξαμενή, και το ψυκτικό ατμοποιείται πλήρως (κατάσταση 1) υπό σταθερή πίεση (P_0) και θερμοκρασία (T_0). Το μέσο από το οποίο αφαιρείται η θερμότητα εξάτμισης (νερό, αέρας) έχει θερμοκρασία εισόδου θ_1' και εξόδου θ_1'' , δηλαδή μία μέση θερμοκρασία $T_c = (\theta_1' + \theta_1'')/2$, όπου $T_0 < T_c$. Η διαφορά $T_c - T_0$ είναι απαραίτητη για τη μετάδοση θερμότητας από το μέσο που αφαιρείται η θερμότητα στο ψυκτικό ρευστό.



Διάγραμμα 1-2 : Διάγραμμα πίεσης-ενθαλπίας ψυκτικού κύκλου (Πηγή: Ν.Γιαννακός).

Οι πιο γνωστές αντλίες θερμότητας που συναντάμε σε ευρεία κλίμακα είναι τα ψυγεία και τα κλιματιστικά. Το ψυγείο αντλεί τη θερμότητα από το εσωτερικό του και την απελευθερώνει στον εξωτερικό χώρο. Αυτό επιτυγχάνεται με την κυκλοφορία ενός ψυκτικού ρευστού μέσα και έξω από αυτό. Το ρευστό είναι υγρό, εισάγεται στο ψυγείο υπό πολύ χαμηλή πίεση. Η χαμηλή πίεση έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατροπή του υγρού σε αέριο, μειώνοντας επιπλέον τη θερμοκρασία του (σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση των αερίων), ώστε η θερμοκρασία των προϊόντων που υπάρχουν μέσα στο ψυγείο να είναι μεγαλύτερη από αυτή του αερίου. Το αέριο κυκλοφορεί μέσα στο ψυγείο. Επειδή είναι ψυχρότερο η θερμότητα ρέει αυθόρμητα στο αέριο, ελαττώνοντας τη θερμική ενέργεια των προϊόντων. Ύστερα, το αέριο εξέρχεται από το ψυγείο στην ίδια πίεση που βρισκόταν αρχικά, και διοχετεύεται στη σχάρα που βρίσκεται ακριβώς πίσω από το ψυγείο. Το αέριο μετατρέπεται ξανά σε υγρό, αλλά αυτό το υγρό περιέχει τη θερμική ενέργεια που απορρόφησε, έχοντας μεγαλύτερη θερμοκρασία από το περιβάλλον. Η θερμότητα ρέει από το υγρό διαμέσου της σχάρας στο περιβάλλον, ώστε η ενθαλπία του αερίου να μειωθεί όπως και η θερμοκρασία του. Με αυτόν τον τρόπο ολοκληρώθηκε ένας κύκλος κυκλοφορίας του ρευστού. Αυτός ο κύκλος είναι συνεχής, δηλαδή ένα μέρος του ρευστού είναι εντός ψυγείου, ένα άλλο μέρος στη σχάρα, ενώ ένα άλλο μέρος εξέρχεται και ένα άλλο εισέρχεται ταυτόχρονα. Ο κύκλος αυτός έχει σαν τελικό

αποτέλεσμα τη μεταφορά της θερμότητας από το εσωτερικό του ψυγείου στο εξωτερικό περιβάλλον.

Τα τοιχώματα του ψυγείου είναι θερμομονωμένα, για να μη ρέει η θερμότητα από το εξωτερικό περιβάλλον στο ψυγείο. Ωστόσο, προφανώς δεν υπάρχει τέλεια θερμομόνωση, πάντα υπάρχει διαρροή θερμότητας στο εσωτερικό του ψυγείου, ώστε αυτό χρειάζεται να λειτουργεί συνεχώς.



Εικόνα 1-6: Πραγματική διάταξη αντλίας θερμότητας

Τα κλιματιστικά που χρησιμοποιούνται ευρέως και σε οικιακές εφαρμογές, είναι αντλίες θερμότητας αέρος – αέρος και λειτουργούν και αυτά βάσει του ψυκτικού κύκλου, όπου το ψυκτικό μέσο συμπιέζεται στον συμπιεστή (εξωτερικό μηχανήμα) υγροποιείται και στη συνέχεια εκτονώνεται στην εκτονωτική βαλβίδα και αεριοποιείται και πάλι στον εξατμιστή (εσωτερικό μηχανήμα) .

1.5. Συστήματα όπου χρησιμοποιούνται τα ψυκτικά μέσα

Τα ψυκτικά ρευστά χρησιμοποιούνται ως εργαζόμενα μέσα σε κάθε διεργασία που απαιτεί μεταφορά ενέργειας, ώστε να εκμεταλλευτούμε τις θερμοφυσικές ιδιότητες τους και την αλλαγή φάσης στην οποία υπόκεινται όταν μεταφέρεται μεγάλο ποσό θερμότητας από και προς αυτά. Αυτά τα ρευστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πλήθος εφαρμογών, οι οποίες μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις αντλίες θερμότητας και τους κύκλους παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Οι δύο βασικές κατηγορίες και οι επιμέρους εφαρμογές τους αναφέρονται παρακάτω, ενώ στα επόμενα κεφάλαια οι εφαρμογές τους θα αναλυθούν περαιτέρω.

1. Αντλίες Θερμότητας:

- Ψυκτικοί Θάλαμοι
- Ψυγεία
- Κλιματιστικά
- Ζεστό νερό χρήσης
- Ψύξη αμαξωμάτων για χρήση στις μεταφορές

2. Παραγωγή ενέργειας

- Κύκλος Rankine με τη χρήση ψυκτικών ρευστών

2. ΤΑ ΨΥΚΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

2.1. Επιθυμητές ιδιότητες ψυκτικών μέσων

Το ψυκτικό μέσο που θα χρησιμοποιηθεί σε μια εγκατάσταση θα πρέπει να έχει κάποιες ιδιότητες, οι οποίες θα εξασφαλίζουν τόσο την απόδοση όσο και την ασφάλεια κατά τη λειτουργία της, αφού το ρευστό αλληλεπιδρά με διάφορα υλικά, αλλά επίσης συχνά εισπνέεται ή έρχεται σε επαφή με ανθρώπινους οργανισμούς ή και τρόφιμα.

Τα ψυκτικά ρευστά θα πρέπει να μην είναι τοξικά και δηλητηριώδη για την ασφάλεια των εργαζομένων σε μεγάλες εγκαταστάσεις, όπως και των τεχνικών που αναλαμβάνουν τη συντήρηση. Η ανάγκη αυτή προκύπτει τόσο για εγκαταστάσεις σε χώρους εργασίας ή αποθήκευσης όσο και για οικιακές συσκευές όπως ψυγεία και κλιματιστικά. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως σωληνώσεις πρέπει να έχουν μεγάλους συντελεστές ασφάλειας, ώστε να αποφεύγονται τυχούσες διαρροές. Επίσης, είναι ευνόητο πως για λόγους ασφαλείας τα ψυκτικά μέσα δεν πρέπει να είναι εύφλεκτα και εκρηκτικά. Πολλά πιθανά ρευστά με εξαιρετικές ιδιότητες έχουν απορριφθεί σε εφαρμογές λόγω της υψηλής ευφλεκτότητας που παρουσιάζουν.

Ακόμα μία ιδιότητα που πρέπει να παρουσιάζουν τα ψυκτικά ρευστά αφορά την οσμή και τη γεύση, καθώς θα πρέπει να είναι άοσμα και άγευστα διότι σε περίπτωση διαρροής του μέσου, υπάρχει ο κίνδυνος αλλοίωσης των προϊόντων (π.χ. τρόφιμα) που βρίσκονται σε έναν ψυκτικό θάλαμο. Βέβαια, σε εφαρμογές εύφλεκτων ψυκτικών ρευστών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που δεν έχουν να κάνουν με τρόφιμα, η χαρακτηριστική οσμή είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό, καθώς μία διαρροή μπορεί να αποκαλυφθεί μέσω αυτής.

Στη σύγχρονη εποχή και σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, όπως θα αναφερθεί αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο, τα ψυκτικά μέσα θα πρέπει να παρουσιάζουν χαρακτηριστικά ιδιαίτερα ασφαλή για το περιβάλλον, και κυρίως να μην αλληλεπιδρούν με άλλες χημικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα οδηγώντας στην καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος, αλλά και συνεισφέροντας στην ανάπτυξη

του φαινομένου του θερμοκηπίου με αποτέλεσμα την αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας με ανυπολόγιστες επιπτώσεις στον πλανήτη.

Ακόμα μία πολύ σημαντική ιδιότητα ενός ψυκτικού ρευστού προκειμένου να καταστεί κατάλληλο για πλήθος εφαρμογών είναι η χημική σταθερότητα την οποία παρουσιάζει. Κατά τη διάρκεια του ψυκτικού κύκλου, το ψυκτικό μέσο διέρχεται από διαφορετικές καταστάσεις θερμοκρασίας και πίεσης, επομένως κάτω από αυτές τις διαφορετικές συνθήκες το ψυκτικό μέσο θα πρέπει να διατηρεί τη χημική του σύσταση και να μην μετασχηματίζεται σε άλλες χημικές ενώσεις. Βέβαια, αυτή η ιδιότητα έχει επεκτάσεις και στην χημική αλληλεπίδραση με τα υλικά κατασκευής, στεγανοποίησης και συντήρησης των επιμέρους τμημάτων μιας ψυκτικής εγκατάστασης. Επομένως, ένα ψυκτικό ρευστό είναι ιδιαίτερος σημαντικό να είναι συμβατό με την πλειοψηφία των υλικών με τα οποία θα έρχεται σε επαφή προκειμένου να τίθεται σε όσο το δυνατό λιγότερους περιορισμούς.

Παράλληλα, οι φυσικές ιδιότητες των ψυκτικών καθιστούν ένα ρευστό ιδιαίτερα επιθυμητό ή το αντίθετο ανάλογα με την εφαρμογή, καθώς οι θερμοκρασίες που θα χρησιμοποιηθούν στον κύκλο έχουν άμεση σχέση με το κρίσιμο σημείο του ρευστού. Για παράδειγμα για την αποφυγή του κινδύνου φραξίματος των σωληνώσεων μιας ψυκτικής εγκατάστασης, τα ψυκτικά μέσα θα πρέπει να έχουν σημείο τήξης σημαντικά χαμηλότερο από την ελάχιστη θερμοκρασία που επικρατεί σε αυτήν. Αντίστοιχα, το σημείο βρασμού των ψυκτικών μέσων θα πρέπει να είναι χαμηλό, ώστε η θερμοκρασία εξάτμισης να είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική, για να λειτουργεί η ψυκτική μηχανή επάνω από την περιοχή κενού και έτσι να μην απαιτούνται ειδικά μέτρα στεγανοποίησης των σημείων αναρρόφησης του ψυκτικού κύκλου. Όσον αφορά τις πιέσεις λειτουργίας της ψυκτικής εγκατάστασης, η πίεση συμπίεσης δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλη για την αποφυγή χρήσης μηχανισμών που θα παρέχουν μεγάλη ισχύ συμπίεσης. Επίσης, μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες ενός ψυκτικού ρευστού, ιδιαίτερα αν χρησιμοποιείται σε κύκλους παραγωγής ενέργειας, είναι να έχουν μεγάλη λανθάνουσα θερμότητα, δηλαδή να απαιτείται μεγάλο ποσό θερμότητας προκειμένου να αλλάζει φάση και με αυτόν τον τρόπο να περιορίζεται η παροχή μάζας που κυκλοφορεί σε μια εγκατάσταση, η οποία αυξάνει το κόστος και την επικινδυνότητα της εγκατάστασης.

Ακόμα ένα παράγοντα επιλογής του επιθυμητού ψυκτικού ρευστού αποτελεί η μικρή τιμή του συντελεστή ιξώδους τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια μορφή τους, έτσι ώστε να μειώνεται η απώλεια πίεσης κατά τη ροή τους μέσω των σωληνώσεων και των βαλβίδων της εγκατάστασης. Επίσης, ο ειδικός όγκος του ψυκτικού μέσου στην πλευρά αναρρόφησης (suction side) του συμπιεστή θα πρέπει να είναι μικρός, ώστε να μη χρειάζεται ο συμπιεστής να διαθέτει μεγάλη ογκομετρική ικανότητα και έτσι να απαιτείται μεγαλύτερος συμπιεστής που θα οδηγεί και σε υψηλότερο έργο συμπίεσης και άρα σε χαμηλότερο βαθμό απόδοσης του συστήματος.

Τέλος, ένα κριτήριο το οποίο μπορεί να είναι καθοριστικό για την επιλογή ενός ψυκτικού ρευστού, ιδιαίτερα σε μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, στις οποίες χρησιμοποιούνται τόνοι εργαζόμενων ρευστών, είναι το κόστος. Αυτός μάλιστα ο παράγοντας υπήρξε καθοριστικός στην εξέλιξη των ψυκτικών μέσων, καθώς η ανάπτυξη των CFC's είχε σαν κριτήριο το χαμηλό τους κόστος σε σχέση με άλλα φυσικά ψυκτικά μέσα της εποχής. Βέβαια, πλέον αναβιώνουν φυσικά ψυκτικά όπως το διοξείδιο του άνθρακα (R744) ή η αμμωνία που εκτός των άλλων ιδιοτήτων, έχουν και χαμηλό κόστος. (Stand,2010)

2.2. Κατηγοριοποίηση ψυκτικών μέσων

Τα σημαντικότερα ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνται σήμερα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις εξής δύο κατηγορίες (ASHRAE,2001):

1. Τα αλογονούχα ψυκτικά τα οποία χωρίζονται στις εξής υποκατηγορίες:
 - Χλωροφθοράνθρακες (CFCs)
 - Υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFCs)
 - Υδροφθοράνθρακες (HFCs)

2. Τα ανόργανα ψυκτικά μέσα. Οι κυριότερες ανόργανες ουσίες που χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά μέσα είναι οι παρακάτω:
 - Αμμωνία (NH_3)
 - Νερό (H_2O)

- Αιθέρας
- Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)
- Διοξείδιο του θείου (SO_2)

Στο σημείο αυτό θα γίνει μια λεπτομερής περιγραφή της πρώτης κατηγορίας ψυκτικών μέσων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ευρέως τον 20^ο αιώνα και είχαν σαν αποτέλεσμα τη διόγκωση των φαινομένων της καταστροφής του όζοντος και της παγκόσμιας υπερθέρμανσης και την ανάγκη λήψης μέτρων για τον περιορισμό τους και την αντικατάστασή τους με ψυκτικά μέσα της δεύτερης κατηγορίας.

2.3. Αλογονούχα ψυκτικά μέσα

Τα αλογονούχα ψυκτικά μέσα είναι τεχνητά παρασκευασμένες ουσίες. Προέρχονται από υδρογονάνθρακες, από τους οποίους έχουν αντικατασταθεί άτομα υδρογόνου από άτομα των αλογόνων φθορίου ή χλωρίου. Σε αντίθεση με τους υδρογονάνθρακες, τα αλογονούχα ψυκτικά μέσα δεν είναι εύφλεκτα οπότε έχουν το πλεονέκτημα της ασφάλειας.

Τα ψυκτικά μέσα είναι γνωστά και με το όνομα Freon παρόλο που η ονομασία αυτή χαρακτηρίζει μόνο μια σειρά προϊόντων μια συγκεκριμένης εταιρείας παραγωγής. Τα ψυκτικά μέσα μπορούν να συμβολιστούν και με το γράμμα R (εκ του Refrigerant) και με έναν αριθμό. Επιπρόσθετα, όπου είναι αναγκαίο, χρησιμοποιείται και ένα λατινικό γράμμα (a,b..) που δηλώνει ισομερείς ουσίες, δηλαδή ουσίες με ίδιο χημικό τύπο, αλλά με διαφορετική διάταξη των ατόμων που δίνει όμως διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Παραδείγματα ονομασίας ψυκτικών μέσων είναι R-11, R-12, R401-a, R-507 κ.α. . Στην ουσία αυτή η ονομασία των ψυκτικών μέσων αποτελεί κωδικοποίηση της χημικής σύστασης τους.

2.3.1. Χλωροφθοράνθρακες (CFCs)

Οι χλωροφθοράνθρακες αποτέλεσαν τα πρώτα αλογονούχα ψυκτικά μέσα. Ο πιο αντιπροσωπευτικός χλωροφθοράνθρακας είναι το διφθοροδιχλωρομεθάνιο (R-12, ή φρεόν-12). Άλλα διαδεδομένοι χλωροφθοράνθρακες είναι τα R-11, R113, R-114, R-

115, R-500, R-502, R-503. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν ψυκτικά, παράγοντες διογκώσεως, προωθητικά αέρια για καταναλωτικά αερολύματα (αεροζόλ), ιδιαίτερα σε ιατρικές εφαρμογές, και απογρασωτικούς διαλύτες στη βιομηχανία και το χημικό καθαρισμό, καθαριστικά ηλεκτρονικών και βιομηχανικών προϊόντων, σε συστήματα πυρόσβεσης

Όσον αφορά τον τομέα της ψύξης και του κλιματισμού χρησιμοποιήθηκαν κυρίως τα R-11, R-12, R-113, R-115 και οι βασικότεροι τομείς είναι:

- Ψυγεία για οικιακή χρήση
- Ψυγεία για βιομηχανική χρήση
- Ψυγεία για μεταφορές
- Κλιματιστικά για οικιακή χρήση
- Κλιματιστικά αυτοκινήτων

Τα CFCs είναι αέρια με μοναδικά χαρακτηριστικά. Έχουν εξαιρετική χημική σταθερότητα, είναι αέρια σε θερμοκρασία δωματίου, δεν είναι εύφλεκτα, έχουν χαμηλή διαβρωτικότητα, έχουν χαμηλή τοξικότητα και είναι αδρανή (δεν επηρεάζονται από τις διαδικασίες με τις οποίες καταστρέφονται οι περισσότερες χημικές ενώσεις). Η χημική αδράνεια έχει σαν αποτέλεσμα τα CFCs να μην παρασύρονται από τη βροχή αφού δεν διαλύονται στο νερό, να μην αντιδρούν με το χιόνι, να μην καταστρέφονται από την ηλιακή ακτινοβολία και δεν οξειδώνονται. Αυτή ακριβώς η ιδιότητα της αδράνειας είναι που "ευθύνεται" για την καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος.

Τα CFCs μετατρέπονται εύκολα, υπό χαμηλή πίεση, από υγρά σε αέρια, ιδιότητα πολύτιμη για τη ψύξη και τον κλιματισμό. Επίσης έχουν πολύ καλή θερμοδυναμική συμπεριφορά. Παρασκευάζονται με εύκολο τρόπο και με κοινές χημικές ουσίες όπως είναι ο τετραχλωράνθρακας (CCl₄), το υδροφθορικό οξύ (HF) και το χλωροφόρμιο (ή τριχλωρομεθάνιο CHCl₃), γι' αυτό το λόγο έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής. (ASHRAE,2001)

Τέλος, είναι άοσμα, δεν προκαλούν καρκινογενέσεις και γι' αυτό δεν δημιουργούν προβλήματα και ασθένειες στους εργαζομένους στις βιομηχανίες εκείνες που τα παράγουν ή τα χρησιμοποιούν.

Στον πίνακα 2-1 παρατίθενται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των πιο ευρέως διαδεδομένων χλωροφθορανθράκων:

Πίνακας 2-1: Θερμοδυναμικές ιδιότητες των πιο ευρέως διαδεδομένων χλωροφθορανθράκων
(Παπαευθυμίου Β. Δ. 2006)

<i>ΚΩΔΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΨΥΚΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ</i>	<i>ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ (kf/kmol)</i>	<i>ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ (°C)</i>	<i>ΣΗΜΕΙΟ ΑΤΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΕ 1 ΑΤΜ (°C)</i>	<i>ΚΡΙΣΙΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)</i>	<i>ΑΠΟΛΥΤΗ ΚΡΙΣΙΜΗ ΠΙΕΣΗ (kPa)</i>
<i>R-11</i>	137,38	-100,5	23,71	198	4,408
<i>R-12</i>	120,91	-157,1	-29,75	112	4,136
<i>R-113</i>	187,38	-36,22	47,59	214,1	3,392
<i>R-114</i>	170,92	-94,2	3,6	145,7	3,257
<i>R-500</i>	99,3	-159	-33,5	102,1	4,173
<i>R-502</i>	111,6	-	-45,4	80,73	4,018

2.3.2. Υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFCs)

Οι υδροφθοροχλωράνθρακες προέρχονται από άτομα μεθανίου (CH_4) ή αιθανίου (C_2H_6) τα οποία είναι μερικώς αλογονωμένα. Έχουν στη χημική τους σύσταση κάποια άτομα υδρογόνου, ενώ τα υπόλοιπα έχουν αντικατασταθεί από άτομα χλωρίου ή φθορίου. Οι πιο συνηθισμένοι υδροχλωροφθοράνθρακες είναι το R-22 και το R-123. Άλλοι υδροχλωροφθοράνθρακες είναι τα R-401A, R-401B, R-402A, R-402B, R-408A, R-408B, R-409A, R-404 και R-406.

Οι υδροφθοροχλωράνθρακες, σε αντίθεση με τα CFCs, δεν διασπώνται στην τροπόσφαιρα, ιδιότητα που έχει σαν αποτέλεσμα να θεωρηθούν ασφαλή και αβλαβή για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Επίσης σε σχέση με τα CFCs, τα HCFCs δεν είναι αδρανή, είναι ασταθή στην ατμόσφαιρα, έχουν μικρότερη διαλυτική ικανότητα και λιπαρότητα, συνεργάζονται πιο δύσκολα με διάφορα υλικά με τα οποία πρέπει να συνυπάρξουν, όπως π.χ. ελαστομερή και πλαστικά, παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαβρωτική ικανότητα και μερικά είναι πιο εύφλεκτα. Όπως αναφέρθηκε, τα HCFCs δεν είναι αδρανείς ενώσεις, δηλαδή διασπώνται στην τροπόσφαιρα. Αυτός είναι και ο τρόπος με τον οποίο κατά κύριο λόγο απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα.

Στον πίνακα 2-2 παρατίθενται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των πιο ευρέως διαδεδομένων υδροχλωροφθορανθράκων (Rogers, 2012) :

Πίνακας 2-2: Θερμοδυναμικές ιδιότητες των πιο ευρέως διαδεδομένων υδροχλωροφθορανθράκων (Παπαευθυμίου Β. Δ. 2006)

<i>ΨΥΚΤΙΚΟ ΜΕΣΟ</i>	<i>ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ (kf/kmol)</i>	<i>ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ (°C)</i>	<i>ΣΗΜΕΙΟ ΑΤΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΕ 1 ATM (°C)</i>	<i>ΚΡΙΣΙΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)</i>	<i>ΑΠΟΛΥΤΗ ΚΡΙΣΙΜΗ ΠΙΕΣΗ (kPa)</i>
R-22	86,48	-160	-40,76	96	4,974
R-123	152,93	-107,15	27,82	183,68	3,662
R-124	136,47	-199,15	-11,96	122,3	3,624
R-401A	99,44	-	-34,4	105,3	4,613
R-401B	92,84	-	-35,7	103,5	4,682
R-401C	101	-	-22,9	109,9	4,402
R-402A	101,6	-	-49,2	76,03	4,234
R-402B	94,71	-	-47,2	83	4,525
R-403A	91,99	-	-44	91,2	4,69
R-403B	103,26	-	-43,8	88,7	4,4
R-405A	111,9	-	-32,9	106	4,292
R-406A	89,86	-	-32,7	116,5	4,883
R-408A	87,01	-	-45,5	83,3	4,424
R-409A	97,43	-	-35,4	106,9	4,699
R-409B	96,67	-	-36,5	104,4	4,711
R-411A	82,36	-	-39,7	99,1	4,954
R-411B	83,07	-	-41,6	96	4,947
R-412A	92,17	-	-36,4	107,5	4,88
R-416A	111,9	-	-24,7	111,9	4,015
R-509A	123,96	-	-40,4	87,2	4,03

2.3.3. Υδροφθοράνθρακες (HFCs)

Οι υδροφθοράνθρακες έχουν παρόμοια σύσταση με τους υδροχλωροφθοράνθρακες. Η μόνη τους διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι δεν περιέχουν άτομα χλωρίου και η αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου (από τους υδρογονάνθρακες από όπου προέρχονται) γίνεται μόνο με άτομα φθορίου. Οι πιο διαδεδομένοι υδροφθοράνθρακες είναι το R-134a και το R-23. Σε αντίθεση με τις δυο

προαναφερθείσες κατηγορίες αλογονούχων ψυκτικών μέσων, οι υδροφθοράνθρακες δεν καταστρέφουν τη στοιβάδα του όζοντος, αλλά αποτελούν αέρια του θερμοκηπίου με ισχυρή δράση συμβάλλοντας στην υπερθέρμανση του πλανήτη.

Γενικά τα HFCs είναι σχετικά μη εύφλεκτα, έχουν χημική σταθερότητα και δεν αντιδρούν με τα υπόλοιπα υλικά μιας εγκατάστασης. Τα περισσότερα είναι άχρωμα, άοσμα αέρια, αν και μερικά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Τα HFCs χρησιμοποιούνται κατ' εξοχήν ως ψυκτικά σε ένα ευρύ πλαίσιο εγκαταστάσεων ψύξης και κλιματισμού, από οικιακά ψυγεία και καταψύκτες μέχρι συστήματα κλιματισμού σε αυτοκίνητα. Επίσης, χρησιμοποιούνται σαν διογκωτικά για την παραγωγή αφρωδών πολυμερών, σε συστήματα πυρόσβεσης, σαν διαλύτες σε προϊόντα καθαρισμού, στις διαδικασίες χάραξης στη βιομηχανία ημιαγωγών (όπως π.χ. τα τρανζίστορ) και σαν προωθητικό αέριο σε συσκευές για εισπνοές για την αντιμετώπιση του άσθματος.

Υπάρχουν διαφορετικοί τρόποι σύνθεσης των υδροφθορανθράκων. Για παράδειγμα το R-134a μπορεί να παρασκευαστεί από τριχλωροαιθυλένιο ή τετραχλωροαιθυλένιο μέσω της ανταλλαγής αλογόνων και της φθορίωσης, όπου το χλώριο αντικαθίσταται ή από υδρογόνο και φθόριο ή μέσω ισομερισμού που ακολουθείται από υδρογονόλυση, όπου χρησιμοποιείται υδρογόνο για την διάσπαση ενός ισομερούς στα επιθυμητά προϊόντα αντίδρασης. Άλλοι υδροφθοράνθρακες μπορούν να παρασκευαστούν μέσω της φθορίωσης ολεφινών (ακόρεστων υδρογονανθράκων που περιέχουν τουλάχιστον έναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα) με υδροφθόριο. (Langley, 1994)

Στον πίνακα 2-3 παρατίθενται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των πιο ευρέως διαδεδομένων υδροφθορανθράκων:

Πίνακας 2-3: Θερμοδυναμικές ιδιότητες των πιο ευρέως διαδεδομένων υδροφθορανθράκων
(Παπαευθυμίου Β. Δ. 2006)

ΨΥΚΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ (kg/kmol)	ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ (°C)	ΣΗΜΕΙΟ ΑΤΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΕ 1 ATM (°C)	ΚΡΙΣΙΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΑΠΟΛΥΤΗ ΚΡΙΣΙΜΗ ΠΙΕΣΗ (kPa)
R-125	120,2	-100,63	-48,14	66,2	3,629
R-134a	102,03	-103,3	-26,07	101,1	4,059
R-404A	97,6	-	-46,6	72,1	3,735
R-407A	90,11	-	-45,2	81,9	4,487
R-407B	102,94	-	-46,8	74,4	4,083
R-407C	86,2	-	-43,8	86,1	4,634
R-410A	72,59	-	-51,6	70,2	4,77
R-413A	103,95	-	-29,3	101,4	4,24
R-417A	106,7	-	-41,8	89,9	4,096
R-507A	98,86	-	-47,1	70,8	3,715

2.4. Επίδραση αλογονούχων ψυκτικών ρευστών στο περιβάλλον

Η επίδραση των αλογονούχων ψυκτικών μέσων στο περιβάλλον αφορά στην καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος στην ατμόσφαιρα και στη συνεισφορά τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Το πρώτο περιβαλλοντικό πρόβλημα επιδεινώνεται από τα CFCs κυρίως και τα HCFCs δευτερευόντως, ενώ τα HFCs αποτελούν αέρια θερμοκηπίου (Greenhouse Gases-GHGs) και συνεισφέρουν στη θέρμανση της ατμόσφαιρας. Για αυτό το λόγο, κρίθηκε επιτακτική η λήψη περιοριστικών μέτρων από την κεντρική πολιτική σκηνή, με το πρωτόκολλα του Μόντρεαλ και του Κιότο αρχικά και στη συνέχεια με το F-Gas Regulation της Ευρωπαϊκής Ένωσης που θα αναφερθούν αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο

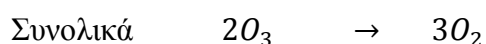
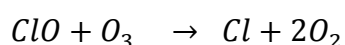
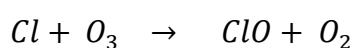
2.4.1. Επίδραση στην καταστροφή της στοιβάδας όζοντος

Το όζον, είναι μια αλλοτροπική μορφή οξυγόνου που έχει τρία άτομα σε κάθε μόριο, με μοριακό τύπο O_3 . Πρόκειται για ένα δηλητηριώδες αέριο με γαλάζιο χρώμα και έντονη μυρωδιά. Το όζον στη γήινη ατμόσφαιρα δημιουργείται όταν τα μόρια του οξυγόνου (O_2) διασπώνται από την υπεριώδη ακτινοβολία και σχηματίζουν ιόντα οξυγόνου (O). Η ένωση ενός ιόντος οξυγόνου και ενός ατόμου οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός μορίου όζοντος. Το όζον συγκεντρώνεται στα

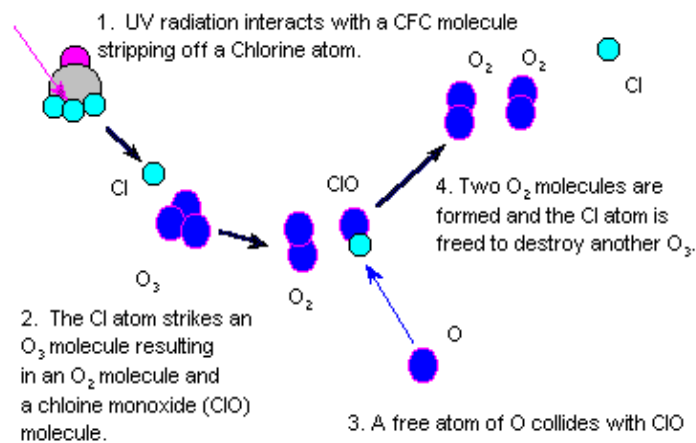
ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, σε ύψος από 19-48 χλμ. , όπου βρίσκεται σε συγκέντρωση μέχρι 10 ppm (parts per million). Εκεί απορροφάει και αντανακλά την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία (UV), η οποία αποτελεί μικρό μέρος του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στο έδαφος της γης. Η ελάττωση της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε όζον έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας στο έδαφος.

Η αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας έχει παρατηρηθεί ότι έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συχνότητας εμφάνισης δερματικών παθήσεων, καρκίνων του δέρματος, καταρράκτη στα μάτια και επηρεάζει την αναπαραγωγή του φυτοπλαγκτόν και τη λειτουργία της τροφικής αλυσίδας στη θάλασσα.

Η καταστροφή του όζοντος εντείνεται με τα μόρια των ψυκτικών μέσων που περιέχουν χλώριο. Αυτά ανήκουν στα CFCs και HCFCs και απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από διαρροές ή κατά τις διαδικασίες συντηρήσεως και αποσύρσεως των ψυκτικών εγκαταστάσεων που χρησιμοποιούν τέτοιες ουσίες. Το μόριο του ψυκτικού μέσου όταν ανέβει στη στρατόσφαιρα, διασπάται από την υπεριώδη ακτινοβολία και απελευθερώνει ιόντα χλωρίου (Cl^+), τα οποία λειτουργούν σαν καταλύτης και διασπούν το όζον σε οξυγόνο. Τα ιόντα χλωρίου συγκρούονται με τα μόρια του όζοντος, αποσπούν ένα ιόν οξυγόνου (O^+) και σχηματίζουν μονοξειδίο του χλωρίου (ClO) και οξυγόνο (O_2). Στη συνέχεια, το μονοξειδίο του χλωρίου ενώνεται μ' ένα ελεύθερο ιόν οξυγόνου, σχηματίζει ακόμα ένα μόριο οξυγόνου και απελευθερώνει το ιόν του χλωρίου, το οποίο συνεχίζει τον κύκλο καταστροφής και άλλων μορίων όζοντος. Υπολογίζεται ότι ένα ιόν χλωρίου μπορεί να καταστρέψει χιλιάδες μόρια όζοντος. Η χημική αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Αντίστοιχα, στο Σχήμα 2-1 απεικονίζεται η διαδικασία της καταστροφής του όζοντος.



Σχήμα 2-1: Διαδικασία καταστροφής του όζοντος από τα χλωριωμένα ψυκτικά μέσα.

Τα CFCs έχουν μεγαλύτερη επιρροή στην καταστροφή του όζοντος απ' ό τι τα HCFCs. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα CFCs έχουν μεγαλύτερη χημική σταθερότητα και συνεπώς φτάνει στη στρατόσφαιρα μεγάλος αριθμός από αυτά, όπου διασπάται από την υπεριώδη ακτινοβολία σε ιόντα χλωρίου, τα οποία καταστρέφουν το όζον. Αντιθέτως, τα HCFCs δεν έχουν τόσο ισχυρή χημική σταθερότητα μεταξύ των μορίων τους με αποτέλεσμα μεγάλο μέρος τους να διασπάται πριν φτάσει στην στρατόσφαιρα. Συνεπώς, η καταστροφή του όζοντος από τα CFCs είναι πολλαπλάσια από αυτήν που προκαλούν τα HCFCs.

Το μέγεθος της καταστροφής που προκαλούν τα ψυκτικά μέσα στο όζον χαρακτηρίζεται από το Δυναμικό Καταστροφής Όζοντος (Ozone Depletion Potential-ODP). Ο ODP ορίζεται ίσος με τη μονάδα για το R-11, ενώ για τα υπόλοιπα ψυκτικά μέσα ορίζεται με τη βλάβη που προκαλούν συγκριτικά με το R-11. Για τα HCFCs, ο ODP είναι μικρότερος από τα CFCs, ενώ για τα HFCs είναι 0 καθώς δεν συμμετέχουν στην καταστροφή του όζοντος. Ενδεικτικές τιμές ODP για άλλες ενώσεις (με βάση το πρωτόκολλο Montreal) είναι οι εξής (Πίνακας 2-4) (ΥΠΕΧΩΔΕ, 2002):

Πίνακας 2-4 : Τιμές δείκτη ODP για διάφορες χημικές ενώσεις

<i>ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ</i>	<i>Δείκτης ODP</i>
CH_3CCl_3	0,1
CF_2ClCF_3	0,6
CCl_4	1,2
CF_2ClBr	3
$CFBr_3$	10

2.4.2. Επίδραση στην υπερθέρμανση του πλανήτη

Η δεύτερη επίδραση των ψυκτικών μέσων στο περιβάλλον είναι η συμμετοχή τους στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Η επιφάνεια της γης, η οποία θερμαίνεται κατά τη διάρκεια της ημέρας ως αποτέλεσμα της απορρόφησης της ηλιακής ενέργειας, ψύχεται τη νύχτα εκπέμποντας την ενέργεια της στο απώτερο διάστημα ως υπέρυθη ακτινοβολία. Τα αέρια καύσης όπως το CO₂ και οι υδρατμοί στην ατμόσφαιρα μεταδίδουν το μεγαλύτερο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας αλλά απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης. Έτσι, υπάρχει ανησυχία ότι η ενέργεια που παγιδεύεται στη γη τελικά θα προκαλέσει υπερθέρμανση του πλανήτη και συνεπώς δραστικές αλλαγές στα καιρικά πρότυπα. Αυτό το φαινόμενο θέρμανσης είναι γνωστό ως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται κυρίως σε θερμοκήπια. (Cengel,2008)

Υπολογίζεται ότι τον τελευταίο αιώνα η μέση παγκόσμια θερμοκρασία έχει αυξηθεί κατά μισό βαθμό Κελσίου λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου. Η συνεχιζόμενη έκλυση αερίων που έχουν συμμετοχή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου ίσως να έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση κατά δύο βαθμούς Κελσίου τον επόμενο αιώνα, γεγονός που θα επιφέρει δραματικές επιπτώσεις στο κλίμα και στη βιωσιμότητα της ανθρωπότητας στο μεγαλύτερο ποσοστό του πλανήτη.

Τα αέρια που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι κατά κύριο λόγο το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, τα οξείδια του αζώτου και ορισμένα ψυκτικά μέσα. Αν και η συνεισφορά των ψυκτικών μέσων στην αύξηση της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας είναι σχετική μικρή, καταβάλλεται προσπάθεια να περιοριστεί, καθώς ο περιορισμός της είναι πιο εύκολος συγκριτικά με τον περιορισμό των υπολοίπων πηγών εκπομπών και κυρίως της καύσης των ορυκτών καυσίμων.

Η συνεισφορά των ψυκτικών μέσων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου εκτιμάται από δυο παράγοντες: την άμεση και την έμμεση συνεισφορά. Η άμεση συνεισφορά σχετίζεται με την ικανότητα του ψυκτικού μέσου να απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, όταν από τις διαρροές από τις ψυκτικές εγκαταστάσεις βρεθεί στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Η έμμεση συνεισφορά, σχετίζεται με την κατανάλωση ενέργειας κατά τη λειτουργία της ψυκτικής εγκατάστασης που προκαλεί

εκπομπή αερίων θερμοκηπίου, κυρίως CO_2 για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για την κίνηση του συμπιεστή.

Η άμεση συνεισφορά των ψυκτικών μέσων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου χαρακτηρίζεται από το Δυναμικό Παγκόσμιας Θέρμανσης (Global Warming Potential – GWP) και ισούται με τη μονάδα για το διοξείδιο, ενώ για τα υπόλοιπα ψυκτικά ο δείκτης εκφράζεται αναλογικά.

Στον Πίνακα 2-5 παρουσιάζονται οι δείκτες ODP και GWP για τα πιο διαδεδομένα ψυκτικά.

Πίνακας 2-5: Δυναμικό Καταστροφής Όζοντος (ODP) και Δυναμικό Παγκόσμιας Θέρμανσης (GWP) των σημαντικότερων ψυκτικών μέσων (Παπαευθυμίου Β. Δ. 2006)

<i>Ψυκτικό ρευστό</i>	<i>Δυναμικό Καταστροφής Όζοντος (ODP)</i>	<i>Δυναμικό Παγκόσμιας Θέρμανσης (GWP)</i>
<i>R-11</i>	1	4000
<i>R-12</i>	1	2400
<i>R-22</i>	0,05	1700
<i>R-32</i>	0	650
<i>R-113</i>	0,8	4800
<i>R-114</i>	1	3,9
<i>R-123</i>	0,02	0,02
<i>R-124</i>	0,02	620
<i>R-125</i>	0	3400
<i>R-134a</i>	0	1300
<i>R-143a</i>	0	4300
<i>R-152a</i>	0	120
<i>R-401A</i>	0,37	1100
<i>R-401B</i>	0,04	1200
<i>R-402A</i>	0,02	2600
<i>R-404A</i>	0	3300
<i>R-407A</i>	0	2000
<i>R-407C</i>	0	1600
<i>R-502</i>	0,283	4,1
<i>R-507</i>	0	3300
<i>R-717</i>	0	0
<i>R-729</i>	0	0
<i>R-744</i>	0	1

3. ΕΥΡΩΠΑΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΠΟΛΙΤΙΚΗ ΚΑΙ ΝΕΑ ΓΕΝΙΑ ΨΥΚΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ

Σε αυτό το κεφάλαιο ακολουθεί μια ανασκόπηση των πρώτων πολιτικών που εφαρμόστηκαν για τον περιορισμό της αλόγιστης χρήσης αλογονούχων ψυκτικών μέσω των οποίων συνέβαλαν στην καταστροφή της στρωβιλάδας και της υπερθέρμανσης του πλανήτη (Σύμβαση της Βιέννης, Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ και Πρωτόκολλο του Κιότο). Στη συνέχεια θα παρατεθεί αναλυτικά ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης για ορισμένα φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου γνωστός και ως F-GAS Regulation. Θα γίνει αναφορά τόσο στις αρχικές του επιταγές το 2006 όσο και στην αναθεώρησή του το 2014.

3.1 Ανασκόπηση προηγούμενων πολιτικών πριν τη θέσπιση του F-GAS Regulation

3.1.1. Η Σύμβαση της Βιέννης και το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ

Η Σύμβαση της Βιέννης για την προστασία της στρωβιλάδας του όζοντος αποκαλείται συχνά ως “Συνθήκη Πλαίσιο” δεδομένου ότι αποτέλεσε το αρχικό πλαίσιο των προσπαθειών για την προστασία της στρωβιλάδας του όζοντος. Η συμφωνία κυρώθηκε το 1985 και εφαρμόστηκε στις 22 Σεπτεμβρίου του 1988. Το 2009 η Σύμβαση της Βιέννης έγινε η πρώτη διεθνής συμφωνία που έτυχε καθολικής επικύρωσης από όλα τα κράτη μέλη του ΟΗΕ. Στόχος της Σύμβασης ήταν η προώθηση της συνεργασίας μεταξύ των κρατών μελών στους τομείς της συστηματικής μελέτης, έρευνας και ανταλλαγής πληροφοριών για τις επιπτώσεις των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στη στρωβιλάδα του όζοντος. Παράλληλα τα μέρη της σύμβασης καλούνταν να λάβουν νομοθετικά και διοικητικά μέτρα για τον έλεγχο των ανθρώπινων δραστηριοτήτων που θα ήταν δυνητικά επιζήμιες στη στρωβιλάδα του όζοντος. Η Σύμβαση της Βιέννης δεν είχε δεσμευτικό ρόλο όσον αφορά τη λήψη συγκεκριμένων μέτρων. Τον ρόλο αυτό ανέλαβε, δύο χρόνια αργότερα, μία δεύτερη διεθνής συμφωνία, στα πλαίσια της Σύμβασης της Βιέννης, το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ.

Το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ είχε σαν αντικείμενο τη μείωση της παραγωγής και κατανάλωσης του ουσιών που καταστρέφουν τη στιβάδα του όζοντος (Ozone Depleting Substances - ODS) με στόχο τη μείωση των συγκεντρώσεων των ουσιών αυτών στην ατμόσφαιρα και την προστασία της εύθραυστης στοιβάδας του όζοντος. Το πρωτόκολλο συμφωνήθηκε στις 16 Σεπτεμβρίου 1987 και τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιανουαρίου 1989.

Το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ θέτει συγκεκριμένους (και υποχρεωτικούς για τις χώρες-μέλη) περιορισμούς στην παραγωγή και κατανάλωση των ODS. Για κάθε μία από τις ομάδες των ODS (CFCs, HCFCs, Halons (χημικές ενώσεις βασισμένες σε αλκάνια), μεθυλοβρωμίδιο (CH₃Br), κλπ.) τίθενται συγκεκριμένα χρονοδιαγράμματα που προβλέπουν αρχικά πάγωμα (σε σχέση με μια περίοδο αναφοράς) της κατανάλωσης των ODS, έπειτα τη μείωση τους μέχρι την τελική απόσυρση τους από την αγορά.

Ισχύουν διαφορετικά χρονοδιαγράμματα για τις αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες, όπως αυτές ορίζονται από το άρθρο 5 του Πρωτοκόλλου. Στις αναπτυσσόμενες χώρες δίνεται συνήθως μια περίοδος χάριτος πριν αρχίσουν τη μείωση. Μέσα σε αυτή την περίοδο μπορούν ακόμη και να αυξήσουν τη χρήση των ODS. Στο Πρωτόκολλο του 1987, οι αναπτυγμένες χώρες ήταν υποχρεωμένες να αρχίσουν τη σταδιακή κατάργηση των χλωροφθορανθράκων (CFCs) το 1993 και να φθάσουν σε μείωση της κατανάλωσης κατά 50% (σε σχέση με τα επίπεδα του 1986) το 1998. Επίσης οι αναπτυγμένες χώρες είχαν την υποχρέωση να παγώσουν την κατανάλωση των Halons στα επίπεδα του 1986. Στις αναπτυσσόμενες χώρες δόθηκε περίοδος χάριτος 10 ετών πριν αρχίσουν τη διαδικασία μείωσης.

Στα επιμέρους άρθρα του Πρωτοκόλλου ορίζονται επίσης διαδικασίες ελέγχου των χωρών-μελών, όπως κανόνες για τη συλλογή και παρουσίαση ετήσιων στοιχείων (έτσι ώστε να είναι δυνατός ο έλεγχος), περιορισμοί στο εμπόριο με μη μέλη του ΟΗΕ και διαδικασίες που ακολουθούνται σε περίπτωση μη συμμόρφωσης. Επιπρόσθετα, προβλέπονται ειδικές διατάξεις προσαρμογής που επιτρέπουν στα συμβαλλόμενα μέρη του Πρωτοκόλλου να ανταποκρίνονται εγκαίρως στις νέες επιστημονικές πληροφορίες και να συμφωνούν στην εντατικοποίηση των μέτρων για τη μείωση χρήσης των ουσιών που καλύπτονται από το Πρωτόκολλο.

Βέβαια, οι αρχικές εκτιμήσεις για τα χρονοδιαγράμματα και την επίτευξη των στόχων του Πρωτοκόλλου έπρεπε να αναδιαμορφωθούν ανάλογα με τη συμμόρφωση των κρατών μελών σε αυτές. Αυτό έγινε με τις διάφορες τροποποιήσεις και προσαρμογές που συμφωνήθηκαν ομόφωνα από τα κράτη μέλη.

Η τροποποίηση του Λονδίνου (1990) άλλαξε τα χρονοδιαγράμματα μείωσης για τα CFCs, τα halons και τον τετραχλωράνθρακα απαιτώντας την πλήρη κατάργησή τους (phase-out) μέχρι το 2000 στις αναπτυγμένες χώρες, και μέχρι το 2010 στις αναπτυσσόμενες. Το μεθυλοχλωροφόρμιο προστέθηκε επίσης στον κατάλογο των ελεγχόμενων ODSs, με προβλεπόμενη κατάργηση το 2005 στις αναπτυγμένες χώρες και το 2015 στις αναπτυσσόμενες. Η τροποποίηση της Κοπεγχάγης (1992) επιτάχυνε σημαντικά τη σταδιακή κατάργηση των ODS και ενσωμάτωσε χρονοδιάγραμμα σταδιακής κατάργησης των HCFCs για τις αναπτυγμένες χώρες, ξεκινώντας από το 2004. Βάσει της συμφωνίας αυτής, τα CFCs, τα halons, ο τετραχλωράνθρακας και το μεθυλοχλωροφόρμιο προβλέφθηκε να καταργηθούν το 1996 στις αναπτυγμένες χώρες. Επιπλέον, η κατανάλωση βρωμιούχου μεθυλίου σταθεροποιήθηκε στα επίπεδα του 1991.

Η τροποποίηση του Μόντρεαλ (1997) προσδιόρισε την πλήρη κατάργηση των HCFCs στις αναπτυσσόμενες χώρες, καθώς και τη σταδιακή κατάργηση του βρωμιούχου μεθυλίου στις αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες το 2005 και το 2015, αντίστοιχα. Η τροποποίηση του Πεκίνου (1999) ενσωμάτωσε αυστηρούς ελέγχους στην παραγωγή και το εμπόριο των HCFCs. Προστέθηκε επίσης το βρωμοχλωρομεθάνιο στον κατάλογο των ελεγχόμενων ουσιών με κατάργηση το 2004.

Έπειτα από την πάροδο τριάντα ετών από τη συμφωνία του Πρωτοκόλλου, το Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών (UNEP) μαζί με τον Παγκόσμιο Μετεωρολογικό Οργανισμό (WMO) παρουσίασαν στη Νέα Υόρκη επίσημη έκθεση με τα αποτελέσματα των πρόσφατων επιστημονικών ερευνών για την κατάσταση της στιβάδας του όζοντος. Η έκθεση, η οποία συντάχθηκε και ελέγχθηκε από 282 επιστήμονες από 36 χώρες, δίνει τις πρώτες τεκμηριωμένες ενδείξεις για αναστροφή του φαινομένου:

Πρώτον, η εφαρμογή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου των καταστροφικών ουσιών (ODS) στην τροπόσφαιρα και τη

στρατόσφαιρα και την καταγραφή πτωτικών τάσεων στις συγκεντρώσεις τους. Στις επί μέρους κατηγορίες ουσιών, ενώ η πλειοψηφία των ODS μειώνεται, παρατηρείται ακόμη αύξηση για τα HCFCs και το Hallon 1301. Εν συνεχεία, η σταδιακή μείωση της στιβάδας του όζοντος, η οποία ήταν εμφανής κατά τη δεκαετία του '80 και τις αρχές της δεκαετίας του '90 έχει πλέον ανακοπεί. Ήδη από το 2000 η ολική ποσότητα όζοντος παραμένει σταθερή ενώ υπάρχουν ενδείξεις κάποιας μικρής ανάκαμψης τα τελευταία χρόνια. Η ανάκαμψη της στιβάδας του όζοντος είναι πλέον εφικτή εφ' όσον συνεχίζει να εφαρμόζεται το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις, η στιβάδα του όζοντος θα επανέλθει στα επίπεδα του 1980 πριν από τα μέσα του 21ου αιώνα στις περισσότερες περιοχές του πλανήτη (Αρκτική και μέσα γεωγραφικά πλάτη), ενώ στην Ανταρκτική, στην οποία παρατηρείται και η μεγαλύτερη απώλεια, η ανάκαμψη θα καθυστερήσει. Τέλος, η έκθεση τονίζει ότι πέρα από τη συνεχή και απαρέγκλιτη εφαρμογή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ χρειάζεται και μέτρα για τον έλεγχο άλλων ουσιών οι οποίες συνδέονται και με την κλιματική αλλαγή, με χαρακτηριστικότερη κατηγορία τους υδροφθοράνθρακες (HFCs) (www.ypeka.gr).

3.1.2. Το πρωτόκολλο του Κιότο

Το Πρωτόκολλο του Κιότο που συμφωνήθηκε το Δεκέμβριο του 1987 στοχεύει σε συνολική μείωση των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου τουλάχιστον κατά 5% την πενταετία 2008-2012 σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990 για τη μακροπρόθεσμη αντιμετώπιση της αλλαγής του κλίματος που οφείλεται στις εκπομπές αυτές. Για την επίτευξή του, τα αναπτυγμένα κράτη - μέλη του Πρωτοκόλλου καλούνται να εξασφαλίσουν ότι οι εκπομπές τους, για έξι συνολικά αέρια, δεν θα υπερβούν τα όρια που τους τίθενται με το Πρωτόκολλο. Τα έξι αυτά αέρια είναι τα ακόλουθα:

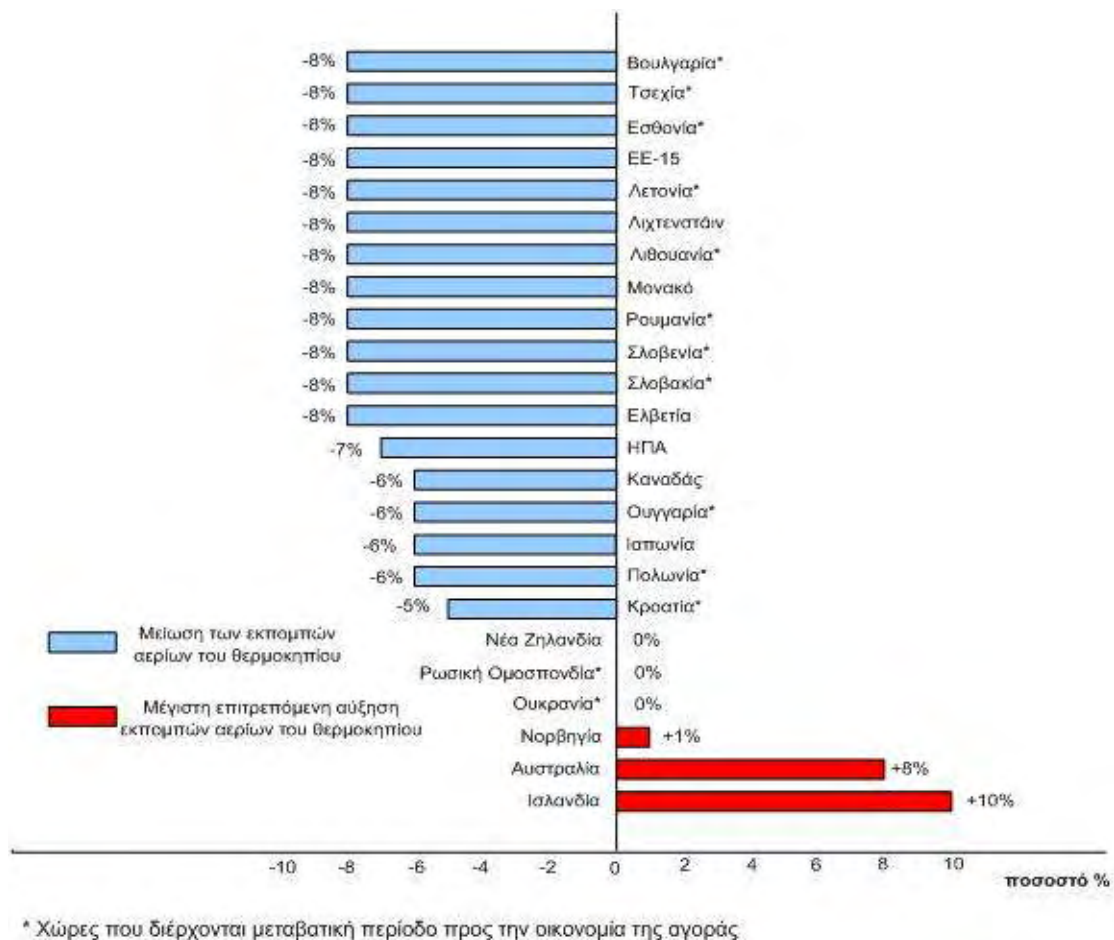
- διοξείδιο του άνθρακα CO_2 (που αποτελεί το σημαντικότερο αέριο),
- μεθάνιο CH_4 ,
- υποξείδιο του αζώτου N_2O ,
- υδροφθοράνθρακες HFC,
- πλήρως φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες ή υπερφθοράνθρακες PFC
- εξαφθοριούχο θείο SF_6

Το Πρωτόκολλο τέθηκε σε ισχύ το 2005. Οι υποχρεώσεις της Ελλάδος, ως κράτος μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης δεσμεύεται να περιορίσει την αύξηση των εκπομπών της στο +25% για το διάστημα 2008-2012, προκειμένου να συνεισφέρει στο κοινό στόχο της ΕΕ για 8% μείωση των εκπομπών της για το αυτό διάστημα.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο κύριος στόχος του Πρωτοκόλλου του Κιότο ήταν ο περιορισμός των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, με τα αναπτυγμένα κράτη να δεσμεύονται να τις μειώσουν τουλάχιστον κατά 5% την περίοδο 2008-2012. Το Πρωτόκολλο του Κιότο παρέχει τη δυνατότητα να επιτυγχάνεται η εκπλήρωση μέρους των υποχρεώσεων μέσω τριών μηχανισμών: από κοινού εφαρμογή, μηχανισμός "καθαρής" ανάπτυξης και εμπόριο εκπομπών. Η γενική προϋπόθεση είναι η εκπλήρωση των υποχρεώσεων μέσω των μηχανισμών αυτών να είναι συμπληρωματική των εθνικών δράσεων για την επίτευξη του στόχου. Επιπρόσθετα, το Πρωτόκολλο δεσμεύει τα Κράτη-Μέρη του σε εφαρμογή ή υιοθέτηση πολιτικών και μέτρων για την επίτευξη του στόχου του Πρωτοκόλλου, σύμφωνα με τις εθνικές συνθήκες κάθε κράτους. Περιλαμβάνει και ενδεικτικό κατάλογο συγκεκριμένων μέτρων που μπορούν να εφαρμοσθούν από τα κράτη-μέρη.

Στις διατάξεις του Πρωτοκόλλου περιλαμβάνεται η συνεκτίμηση των αποδεκτών (καταβόθρες CO_2 όπως λέγονται), όπου παρόλο που χρειάζονται περισσότερες μελέτες και αποσαφήνιση μερικών σημείων, παρέχουν κατ' αρχήν τη δυνατότητα συνυπολογισμού της πρόσληψης διοξειδίου του άνθρακα από τα δάση και τις καλλιεργούμενες γαίες στη μείωση των εκπομπών. Τέλος, το Πρωτόκολλο του Κιότο περιβάλλεται από ένα ισχυρό και αυστηρό πλαίσιο συμμόρφωσης προς τις αναπτυγμένες χώρες που δεν καταφέρνουν τους προβλεπόμενους στόχους, ενώ δεν υπάρχουν ποσοτικοί στόχοι για αναπτυσσόμενες χώρες. (www.ypeka.gr)

Στην Εικόνα 3-1 συνοψίζονται οι στόχοι περιορισμού (κόκκινο χρώμα) ή μείωσης (γαλάζιο χρώμα) των εκπομπών όπως προβλέπεται στο Παράρτημα Β του Πρωτοκόλλου του Κιότο (ως έτος αναφοράς θεωρείται το έτος 1990).



Εικόνα 3-1: Προβλεπόμενοι στόχοι περιορισμού ή μείωσης της εκπομπής των αερίων θερμοκηπίου στις αναπτυγμένες χώρες του Πρωτοκόλλου του Κιότο (<http://www.ypeka.gr>)

3.2. Ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα φθοριούχα αέρια (F-GAS Regulation)

Προκειμένου να καταπολεμηθούν οι επιπτώσεις της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη λόγω των φθοριούχων αερίων και στο πλαίσιο των δεσμεύσεων του Πρωτοκόλλου του Κιότο, η Ευρωπαϊκή Ένωση ψήφισε το 2006 δύο νομοθετικές πράξεις που ελέγχουν τη χρήση τους: τον κανονισμό (ΕΚ) 842/2006 και την οδηγία 2006/40/ (ΕΚ) για τις εκπομπές των συστημάτων κλιματισμού των μηχανοκίνητων οχημάτων. Ο κανονισμός για τα φθοριούχα αέρια υιοθετεί μια προσέγγιση που βασίζεται στη συγκράτηση και την ανάκτηση των φθοριούχων αερίων, καθώς επίσης διαμορφώνει το ρυθμιστικό πλαίσιο για την υποχρεωτική υποβολή εκθέσεων, την κατάρτιση και τον τρόπο διάθεσης στην αγορά σε όσους τα χρησιμοποιούν και τα

εμπορεύονται. Το Δεκέμβριο του 2013, η Ευρωπαϊκή Ένωση συμφώνησε στην αντικατάσταση του (ΕΚ) 842/2006 με την αναθεωρημένη έκδοση του, τον (ΕΚ) 517/2014. Ο νέος κανονισμός τέθηκε σε εφαρμογή την 1^η Ιανουαρίου 2015.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής θα γίνει αναφορά τόσο στον (ΕΚ) 842/2006, όσο και στον (ΕΚ) 517/2014 καθώς επίσης και την οδηγία 2006/40 / (ΕΚ) .

3.2.1. Ο κανονισμός (ΕΚ) 842/2006

Ο κανονισμός (ΕΚ) 842/2006 αποτέλεσε την πρώτη προσπάθεια της Ε.Ε. ύστερα από το Πρωτόκολλο του Κιότο, να ρυθμίσει τη χρήση ορισμένων φθοριούχων αερίων που συνέβαλαν αρνητικά στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Αποτελείται από δεκαπέντε επιμέρους άρθρα και δύο παραρτήματα. Πραγματεύεται τη συγκράτηση, τη χρήση, την ανάκτηση και την καταστροφή των φθοριούχων αερίων θερμοκηπίου του παραρτήματος I (όπου εμπεριέχεται ο κατάλογος με τα φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου μαζί με το δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη κάθε αερίου), όπως επίσης την επισήμανση και τη διάθεση προϊόντων και εξοπλισμού που περιέχουν τα αέρια αυτά, την κοινοποίηση πληροφοριών για τα αέρια αυτά: τον έλεγχο των χρήσεων του άρθρου 8 και τις απαγορεύσεις διάθεσης στην αγορά των προϊόντων και του εξοπλισμού του άρθρου 9 και του παραρτήματος II (όπου παρουσιάζεται το σύνολο των φθοριούχων αερίων που καταργούνται από την αγορά) καθώς και την κατάρτιση και την πιστοποίηση του προσωπικού και των εταιρειών που συμμετέχουν στις δραστηριότητες που προβλέπονται στον παρόντα κανονισμό.

Πιο συγκεκριμένα, τα πρώτα άρθρα του κανονισμού ρυθμίζουν το χρονοδιάγραμμα των ελέγχων που πρέπει να γίνονται σε μια αντλία θερμότητας για τον εντοπισμό διαρροών, καθώς και την εγκατάσταση ειδικών ανιχνευτών διαρροών όπου κρίνεται απαραίτητο. Στη συνέχεια, επιβάλλει την εφαρμογή κανόνων για την εξασφάλιση της ανακύκλωσης, της ποιοτικής αποκατάστασης ή της καταστροφής τους. Έπειτα, ο κανονισμός υποχρεώνει κάθε κράτος-μέλος να υιοθετήσει ένα σύστημα κατάρτισης και πιστοποίησης των χειριστών φθοριούχων αερίων, όπως επίσης υποχρεώνει κάθε παραγωγό, εισαγωγέα και εξαγωγέα φθοριούχων αερίων θερμοκηπίου να γνωστοποιεί σε ετήσια βάση με μια έκθεση την ποσότητα

φθοριούχων αερίων του θερμοκηπίου που παρήγαγε, εισήγαγε, εξήγαγε, διέθεσε στην αγορά, ανακύκλωσε ή κατέστρεψε κτλ.

Τα άρθρα 7-9 αναφέρονται στον τρόπο διάθεσης στην αγορά των φθοριούχων αερίων θερμοκηπίου. Αρχικά, τα προϊόντα και ο εξοπλισμός που περιέχουν φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου διατίθενται στην αγορά μόνον εάν τα χημικά ονόματα των φθοριούχων αερίων θερμοκηπίου αναγράφονται, με χρήση επισήμανσης, με την αποδεκτή ονοματολογία του κλάδου (άρθρο 7). Τα δύο επόμενα άρθρα απαγορεύουν τη χρήση εξαφθοριούχου θείου σε ορισμένες παρασκευές και τη διάθεση στην αγορά προϊόντων και εξοπλισμού που περιέχουν φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου ή των οποίων η λειτουργία εξαρτάται από τα αέρια αυτά, όπως περιλαμβάνονται στο παράρτημα II (όπου περιλαμβάνονται και τα ψυκτικά μέσα).

Στο άρθρο 11 του κανονισμού, προωθείται η ανάπτυξη εναλλακτικών μέσων φιλικότερων στο περιβάλλον για την αντικατάσταση των μέσων με υψηλό δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη και που είναι αποδοτικά, εισάγουν καινοτομίες και μειώνουν περαιτέρω τις επιπτώσεις στο κλίμα. Τέλος, τα τελευταία άρθρα του κανονισμού αναφέρονται σε διαδικαστικά ζητήματα, όπως τη σύσταση επιτροπών που θα ελέγχουν την εφαρμογή του κανονισμού και τις διατάξεις για την επιβολή κυρώσεων στα κράτη-μέλη που δεν συμμορφώνονται με αυτόν.

Μετά την εφαρμογή του (ΕΚ) 842/2006 εκδόθηκαν δέκα ακόμα κανονισμοί που ρυθμίζουν ειδικότερα θέματα του. Οι κανονισμοί αυτοί έχουν να κάνουν με θέματα όπως η εκπαίδευση και πιστοποίηση του τεχνικού προσωπικού (κανονισμοί 303, 304, 305, 306, 307, 308/2008), ο έλεγχος των διαρροών (κανονισμοί 1516, 1497/2008), η σήμανση προϊόντων και εξοπλισμού (κανονισμός 1494/2008) και η αναφορά στοιχείων χρήσης φθοριούχων αερίων (κανονισμός 1493/2008) (<http://eur-lex.europa.eu>).

Στον Πίνακα 3-1 παρουσιάζεται το σύνολο των υδροφθορανθράκων (και κατ' επέκταση των ψυκτικών μέσων) που εμπεριέχονται στο Παράρτημα I του κανονισμού.

Πίνακας 3-1 : Υδροφθοράνθρακες που συμπεριλαμβάνονται στο Παράρτημα Ι του κανονισμού 842/2006

<i>Φθοριούχο αέριο θερμοκηπίου</i>	<i>Χημικός τύπος</i>	<i>Δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη (GWP)</i>
<i>HFC-23</i>	<i>CHF₃</i>	12000
<i>HFC-32</i>	<i>CH₂F₂</i>	550
<i>HFC-41</i>	<i>CH₃F</i>	97
<i>HFC-43-10mee</i>	<i>C₅H₂F₁₀</i>	1500
<i>HFC-125</i>	<i>C₂HF₅</i>	3400
<i>HFC-134</i>	<i>C₂H₂F₄</i>	1100
<i>HFC-134a</i>	<i>CH₂FCF₃</i>	1300
<i>HFC-152a</i>	<i>C₂H₄F₂</i>	120
<i>HFC-143</i>	<i>C₂H₃F₃</i>	330
<i>HFC-143a</i>	<i>C₂H₃F₃</i>	4300
<i>HFC-227ea</i>	<i>C₃HF₇</i>	3500
<i>HFC-236cb</i>	<i>CH₂FCF₂CF₃</i>	1300
<i>HFC-236ea</i>	<i>CHF₂CHF₂CF₃</i>	1200
<i>HFC-236fa</i>	<i>C₃H₂F₆</i>	9400
<i>HFC-245ca</i>	<i>C₃H₃F₅</i>	640
<i>HFC-245fa</i>	<i>CHF₂CH₂CF₃</i>	950
<i>HFC-365mfc</i>	<i>CF₃CH₂CF₂CH₃</i>	890

3.2.2. Η οδηγία 2006/40 / (ΕΚ)

Η οδηγία 2006/40 / (ΕΚ) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου που εκδόθηκε το Μάιο του 2006, είχε σαν κύριο στόχο την τεχνική εναρμόνιση όσον αφορά τις εκπομπές των συστημάτων κλιματισμού των μηχανοκίνητων οχημάτων και στην ουσία συμπληρώνει τον κανονισμό 842/2006. Η οδηγία , συνυπολογίζοντας τους στόχους του Πρωτοκόλλου του Κιότο για μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου που ευθύνονται για την αλλαγή του κλίματος, αποβλέπει στη μείωση των εκπομπών αυτών στα συστήματα κλιματισμού των μηχανοκίνητων οχημάτων. Με αυτόν τον τρόπο, προλαμβάνει τυχόν περιορισμούς που θα δημιουργούνταν στην εσωτερική αγορά, αν τα κράτη-μέλη υιοθετούσαν διαφορετικές τεχνικές στο συγκεκριμένο τομέα. Συνεπώς, η οδηγία προβλέπει τη σταδιακή απαγόρευση των συστημάτων κλιματισμού που έχουν σχεδιαστεί να περιέχουν φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου με δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη πάνω από 150.

Αρχικά πρέπει να τονιστεί ότι η εν λόγω οδηγία καλύπτει τα ιδιωτικά οχήματα και τα ελαφρά επαγγελματικά οχήματα. Όσον αφορά τις τεχνικές προδιαγραφές της οδηγίας, σε πρώτο στάδιο προβλέπεται ο έλεγχος διαρροών στα συστήματα κλιματισμού που έχουν σχεδιαστεί να περιέχουν φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου με GWP πάνω από 150. Σύμφωνα με μια μεταβατική διάταξη, απαγορεύονται τα εν λόγω συστήματα κλιματισμού, εκτός εάν ο βαθμός διαρροής δεν υπερβαίνει τα ανώτατα όρια. Το μέτρο αυτό εφαρμόζεται για τους νέους τύπους οχημάτων και στα νέα οχήματα από τις 21 Ιουνίου 2008 και 2009 αντίστοιχα.

Στα επόμενα άρθρα της οδηγίας, προβλέπεται η πλήρης απαγόρευση των συστημάτων κλιματισμού που έχουν σχεδιαστεί να περιέχουν φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου με GWP μεγαλύτερο από 150. Η απαγόρευση ισχύει για τους νέους τύπους οχημάτων από την 1^η Ιανουαρίου 2011 και για όλα τα νέα οχήματα από την 1^η Ιανουαρίου 2017. Τέλος, η οδηγία προβλέπει διατάξεις για την εκ των υστέρων τοποθέτηση και επαναπλήρωση των συστημάτων κλιματισμού. (<http://eur-lex.europa.eu>).

3.2.3. Ο κανονισμός (ΕΚ) 517/2014

Στην τέταρτη έκθεση αξιολόγησης της διακυβερνητικής ομάδας για την κλιματική αλλαγή (Intergovernmental Panel on Climate Change -IPCC) της σύμβασης- πλαισίου των Ηνωμένων Εθνών για τις κλιματικές μεταβολές (United Nations Framework Convention on Climate Change –UNFCCC) το 2007 , στην οποία η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι συμβαλλόμενο μέρος , αναφέρεται ότι, με βάση τα υπάρχοντα επιστημονικά δεδομένα, οι αναπτυγμένες χώρες θα χρειαστεί να μειώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 80 έως 95 % ως προς το επίπεδο του 1990, μέχρι το 2050, ώστε να περιοριστεί η αλλαγή του κλίματος του πλανήτη σε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 2 °C και να αποτραπούν οι ανεπιθύμητες κλιματικές επιπτώσεις.

Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υιοθέτησε έναν οδικό χάρτη για τη μετάβαση σε μια ανταγωνιστική οικονομία χαμηλών επιπέδων ανθρακούχων εκπομπών το 2050, ο οποίος σημειώθηκε από το Συμβούλιο στα συμπεράσματά του την 17η Μαΐου 2011 και προσυπογράφηκε από το Ευρωπαϊκό

Κοινοβούλιο στο ψήφισμά του την 15η Μαρτίου 2012. Στον εν λόγω χάρτη, η Επιτροπή αναφέρει έναν οικονομικά αποδοτικό τρόπο με τον οποίο μπορούν να επιτευχθούν οι αναγκαίες συνολικές μειώσεις των εκπομπών στην Ένωση έως το 2050. Οι εκπομπές εκτός CO_2 , συμπεριλαμβανομένων των φθοριούχων αερίων του θερμοκηπίου, αλλά εξαιρουμένων των εκπομπών CO_2 από τη γεωργία, θα πρέπει να μειωθούν κατά 72-73 % μέχρι το 2030 και κατά 70-78 % μέχρι το 2050 σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990. Με βάση αναφοράς το έτος 2005, απαιτείται μείωση των εκπομπών εκτός CO_2 , εξαιρουμένων των προερχόμενων από τη γεωργία, κατά 60-61 % μέχρι το 2030. Η εν λόγω έκθεση κατέληξε στο συμπέρασμα ότι μπορούν να ληφθούν περισσότερα μέτρα σε σχέση με τις διατάξεις του (ΕΚ) 842/2006 ώστε να μειωθούν οι εκπομπές φθοριούχων αερίων θερμοκηπίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ιδίως με την αποφυγή της χρήσης αυτών των αερίων από τη στιγμή που υφίστανται ασφαλείς και ενεργειακά αποδοτικές εναλλακτικές τεχνολογίες με μηδενικές ή μικρότερες κλιματικές επιπτώσεις.

Με βάση τα προηγούμενα είναι πρόδηλο ότι έπρεπε να θεσμοθετηθεί ένα νέο πλαίσιο που να σηματοδοτεί τη νέα πολιτική της Ε.Ε για τα φθοριούχα αέρια, η οποία, μέσα από σταδιακούς περιορισμούς και απαγορεύσεις στην παραγωγή και χρήση φθοριούχων αερίων του θερμοκηπίου, έχει πλέον στόχο τον δραστικό περιορισμό των σχετικών εκπομπών στην ατμόσφαιρα.

Η νέα πολιτική της Ε.Ε. σηματοδοτείται από τον (ΕΚ) 517/2014. Στόχος του παρόντος κανονισμού είναι η προστασία του περιβάλλοντος μέσω της μείωσης των εκπομπών φθοριούχων αερίων του θερμοκηπίου. Σε αυτό το πλαίσιο, ο παρών κανονισμός:

α) καθορίζει κανόνες για τη συγκράτηση, τη χρήση, την ανάκτηση και την καταστροφή των φθοριούχων αερίων θερμοκηπίου και για συναφή συνοδευτικά μέτρα

β) θέτει όρους για τη διάθεση στην αγορά συγκεκριμένων προϊόντων και εξοπλισμού που περιέχουν ή των οποίων η λειτουργία βασίζεται σε φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου·

γ) επιβάλλει προϋποθέσεις για συγκεκριμένες χρήσεις φθοριούχων αερίων του θερμοκηπίου, και

δ) καθιερώνει ποσοτικά όρια για τη διάθεση υδροφθορανθράκων στην αγορά.

Τα μέτρα που έχουν ως στόχο τον έλεγχο και περιορισμό της χρήσης των αερίων μπορούν να χωριστούν σε 3 βασικούς άξονες:

1. Σταδιακή μείωση της παραγωγής και κατανάλωσης των φθοριούχων μέχρι το 2030.
2. Κλιμακούμενες απαγορεύσεις σε συγκεκριμένες χρήσεις με έναρξη από την 1/1/2015.
3. Κλιμακούμενες απαγορεύσεις στην τοποθέτηση στην αγορά νέων προϊόντων που χρησιμοποιούν φθοριούχα, με έναρξη από την 1/1/2015.

3.2.3.1. Προβλέψεις (ΕΚ) 517/2014

Στο νέο κανονισμό ορίζεται σαφώς ότι “Απαγορεύεται η εσκεμμένη έκλυση στην ατμόσφαιρα φθοριούχων αερίων του θερμοκηπίου εφ’ όσον δεν είναι τεχνικά αναγκαία για την προβλεπόμενη χρήση” (Άρθρο 3). Παράλληλα, και στα πλαίσια της φιλοσοφίας του UNFCCC, οι ποσότητες των φθοριούχων αερίων εκφράζονται σε τόνους ισοδύναμου CO_2 (CO_2 Equivalent), επαναυπολογίζεται το δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη των φθοριούχων αερίων ενώ εισάγονται και όρια για τον προσδιορισμό των “υψηλού GWP” αερίων για την αντιμετώπισή τους κατά προτεραιότητα. Επίσης ως φθοριούχα αέρια λογίζονται πλέον και τα μείγματα αερίων που περιέχουν οποιοδήποτε φθοριούχο.

Τα αέρια που ελέγχονται από τον Κανονισμό ανήκουν στις τρεις κατηγορίες που υπάρχουν και στον 842/2006: οι Υδροφθοράνθρακες (HFCs), οι Υπερφθοράνθρακες (PFCs) και το εξαφθοριούχο θείο (SF_6). Τα ελεγχόμενα αέρια απαριθμούνται στο Παράρτημα I του Κανονισμού, ενώ έχει προστεθεί και το Παράρτημα II που περιέχει άλλα φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου για τα οποία όμως υπάρχει μόνο η υποχρέωση υποβολής εκθέσεων (παραγωγή, χρήση κλπ). Όσον αφορά τα HFCs που άπτονται του θέματος της διπλωματικής, η μόνη διαφορά που παρατηρείται σε σχέση με τον Πίνακα 3-1 του (ΕΚ) 842/2006 είναι η προσθήκη του HFC-161 [φθοροαιθάνιο (CH_3CH_2F) με GWP 12].

Σε επίπεδο χρήσεων και εξοπλισμού που χρησιμοποιεί φθοριούχα οι βασικές κατηγορίες που επηρεάζονται από τον κανονισμό είναι οι εξής :

- Εξοπλισμός Ψύξης (συγκεκριμένες οικιακές, εμπορικές και βιομηχανικές χρήσεις)
- Μονάδες ψύξης σε φορητά ψυγεία και ρυμουλκούμενα
- Συστήματα Κλιματισμού (κινητά και split)
- Σταθερός εξοπλισμός αντλιών θερμότητας
- Σταθερός πυροσβεστικός εξοπλισμός
- Αφρώδη μονωτικά και άλλα υλικά
- Ηλεκτρικός εξοπλισμός μεταγωγής
- Οργανικοί κύκλοι Rankine
- Αερολύματα (spray)

Στα επιμέρους άρθρα του κανονισμού ορίζεται αρχικά το πλαίσιο για την αποφυγή και επισκευή διαρροών. Ενισχύονται τα υφιστάμενα μέτρα (από τον 842/2006) για την άμεση επισκευή διαρροών και την τακτική συντήρηση εξοπλισμού και επεκτείνονται σε νέες κατηγορίες εξοπλισμού όπως οι μονάδες ψύξης σε φορητά ψυγεία και ρυμουλκούμενα. Ενισχύονται οι προβλέψεις για την εγκατάσταση αυτόματων συστημάτων εντοπισμού διαρροών. Βασική απαίτηση για όλες τις παραπάνω τεχνικές εργασίες είναι η εκτέλεσή τους από πιστοποιημένο προσωπικό. Προβλέπεται επίσης η υποχρεωτική τήρηση αναλυτικών αρχείων συντήρησης από τους χειριστές των εγκαταστάσεων.

Όσον αφορά την πιστοποίηση του προσωπικού, ενισχύεται και επεκτείνεται το σύστημα πιστοποίησης των τεχνικών και των εταιρειών έτσι ώστε να καλύπτει τις διαδικασίες εγκατάστασης, συντήρησης, επισκευής και παροπλισμού του εξοπλισμού και των κατηγοριών που προστέθηκαν (π.χ. φορητά ψυγεία και ρυμουλκούμενα). Σημαντική επίσης νέα πρόβλεψη είναι η υποχρέωση των κρατών-μελών να εξασφαλίσουν και προγράμματα κατάρτισης για το προσωπικό των τεχνικών κατηγοριών που πρόκειται να πιστοποιηθεί καθώς και συστήματα διαρκούς πληροφόρησης για τις εξελίξεις στις νέες τεχνολογίες που αντικαθιστούν τη χρήση των φθοριούχων αερίων και τον ασφαλή χειρισμό των τεχνολογιών αυτών. Στον τομέα της σήμανσης των προϊόντων, ενισχύονται και επεκτείνονται οι απαιτήσεις σήμανσης των προϊόντων που περιέχουν φθοριούχα έτσι ώστε να καλύπτονται όλες οι

νέες κατηγορίες προϊόντων και να γίνει περισσότερο αναλυτική η παρεχόμενη πληροφορία.

Το σημαντικότερο σκέλος του νέου κανονισμού είναι τα άρθρα που αφορούν τον έλεγχο χρήσης των φθοριούχων αερίων καθώς και τις επιβαλλόμενες απαγορεύσεις. Το πιο σπουδαίο από τα μέτρα είναι η από 1/1/2020 απαγόρευση συντήρησης υφιστάμενου ψυκτικού εξοπλισμού με φθοριούχα που έχουν υψηλό GWP (>2500) και φορτίο μεγαλύτερο των 40 τόνων CO₂ eq. Η διάταξη αυτή αφορά κυρίως τα ψυκτικά αέρια και μείγματα όπως τα R-507, R-404A, R-422A με GWP από 2700 έως 3900. Κατ' εξαίρεση και μέχρι το 2030, τα μηχανήματα αυτά θα μπορούν να συντηρούνται με τα ανωτέρω φθοριούχα εφ' όσον μόνο εάν αυτά προέρχονται από ανακύκλωση ή ποιοτική αποκατάσταση. Εξαιρούνται επίσης οι εφαρμογές σε στρατιωτικές χρήσεις καθώς και οι εγκαταστάσεις κατάψυξης προϊόντων σε θερμοκρασίες κάτω των -50°C.

Μια εξίσου σημαντική δέσμη απαγορεύσεων είναι αυτή που αφορά στην τοποθέτηση στην αγορά νέων προϊόντων των οποίων η λειτουργία βασίζεται σε φθοριούχα. Οι απαγορεύσεις, που αρχίζουν από την 1/1/2015, βασίζονται στο GWP του περιεχόμενου φθοριούχου αερίου και περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα III του κανονισμού. Για τις εγκαταστάσεις ψύξης και κλιματισμού οι απαγορεύσεις παρατίθενται στον Πίνακα 3-2.

Πίνακας 3-2 : Απαγορεύσεις διάθεσης στην αγορά σύμφωνα με το άρθρο 11 του κανονισμού (ΕΚ) 517/2014

Προϊόντα και εξοπλισμός	Ημερομηνία απαγόρευσης
Για τους μη επαναπληρούμενους περιέκτες φθοριούχων αερίων θερμοκηπίου που χρησιμοποιούνται για την επισκευή, τη συντήρηση ή την πλήρωση εξοπλισμού ψύξης, κλιματισμού ή αντλιών θερμότητας, συστημάτων πυροπροστασίας ή μεταγωγής, ή χρησιμοποιούνται ως διαλύτες	4 Ιουλίου 2007
Ανοικτά συστήματα άμεσης εξάτμισης τα οποία περιέχουν HFC και PFC ως ψυκτικά μέσα	4 Ιουλίου 2007
Ψυγεία και καταψύκτες οικιακής χρήσης που περιέχουν HFC με GWP μεγαλύτερο ή ίσο του 150	1η Ιανουαρίου 2015
Ψυγεία και καταψύκτες εμπορικής χρήσης (ερμητικά σφραγισμένος εξοπλισμός) που περιέχουν HFC με GWP μεγαλύτερο ή ίσο του 2 500	1η Ιανουαρίου 2020
Ψυγεία και καταψύκτες εμπορικής χρήσης (ερμητικά σφραγισμένος εξοπλισμός) που περιέχουν HFC με GWP μεγαλύτερο ή ίσο του 150	1η Ιανουαρίου 2022
Στατικός ψυκτικός εξοπλισμός που περιέχει ή του οποίου η λειτουργία βασίζεται σε HFC με GWP μεγαλύτερο ή ίσο του 2 500, εξαιρουμένου του εξοπλισμού που προορίζεται για εφαρμογές σχεδιασμένες για την ψύξη προϊόντων σε θερμοκρασίες κάτω των $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.	1η Ιανουαρίου 2020
Κεντρικά ψυκτικά συγκροτήματα εμπορικής χρήσης, με ισχύ 40 kW ή μεγαλύτερη, τα οποία περιέχουν ή των οποίων η λειτουργία βασίζεται σε φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου με GWP τουλάχιστον 150, με εξαίρεση το πρωτεύον ψυκτικό κύκλωμα των κλιμακοειδών συστημάτων, όπου μπορούν να χρησιμοποιούνται φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου με GWP μικρότερο του 1500.	1η Ιανουαρίου 2022
Κινητός εξοπλισμός κλιματισμού αιθουσών (ερμητικά σφραγισμένα συστήματα που μπορούν να μετακινηθούν από τον τελικό χρήστη) που περιέχουν HFC με GWP μεγαλύτερο ή ίσο του 150	1η Ιανουαρίου 2020
Συστήματα κλιματισμού απλού διαιρούμενου τύπου με λιγότερο από 3 kg φθοριούχων αερίων του θερμοκηπίου, τα οποία περιέχουν ή των οποίων η λειτουργία βασίζεται σε φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου με GWP τουλάχιστον 750.	1η Ιανουαρίου 2025

Οι απαγορεύσεις του πίνακα 3-2 έχουν κάποιες εξαιρέσεις, που αφορούν στρατιωτικό εξοπλισμό, εξοπλισμό που τηρεί τις απαιτήσεις οικολογικού σχεδιασμού βάσει της οδηγίας 2009/125/ΕΚ και τον σταθερό ψυκτικό εξοπλισμό για την κατάψυξη προϊόντων σε θερμοκρασίες κάτω των $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Μια επιπλέον παράμετρος

που υπεισέρχεται στον νέο κανονισμό για τα φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου σε σχέση με τον προηγούμενο, είναι η εισαγωγή ποσοτώσεων στα φθοριούχα αέρια που διατίθενται στην αγορά (άρθρα 16-18). Από 1/1/2015 εισάγονται ποσοτώσεις στις χύδην ποσότητες των φθοριούχων αερίων που παράγονται ή εισάγονται στην Ε.Ε. Οι ποσοτώσεις θα βαίνουν μειούμενες (phase-down) έως το 2030 έτος κατά το οποίο προβλέπεται να φθάσουν το 21% της σημερινής κατανάλωσης.

Η ετήσια συνολική ποσόστωση θα επιμερίζεται στους παραγωγούς και στους εισαγωγείς με ευθύνη της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, μέσω ηλεκτρονικού συστήματος αδειοδότησης και σχετικού μητρώου επιχειρήσεων. Οι παραγωγοί και εισαγωγείς θα λαμβάνουν την ποσόστωση και την σχετική άδεια από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, ενώ υποχρεούνται να υποβάλλουν απολογιστικές εκθέσεις κάθε χρόνο. Για να μην αλλοιωθεί η ετήσια ποσόστωση, οι ποσότητες φθοριούχων που περιέχονται σε συστήματα ψύξης και κλιματισμού θα συνυπολογίζονται στο σύστημα ποσοτώσεων. Από το σύστημα ποσοτώσεων εξαιρούνται οι μικροί παραγωγοί και εισαγωγείς (ετήσιες ποσότητες μικρότερες από 100 τόνους CO₂ eq.), ποσότητες που εισάγονται στην Ένωση για καταστροφή, πρώτες ύλες και επανεξαγωγή, οι στρατιωτικές εφαρμογές, καθώς και μερικές ιατρικές εφαρμογές.

Στα τελευταία άρθρα του κανονισμού επισημαίνονται οι υποχρεώσεις για τήρηση αρχείων και υποβολή εκθέσεων από τους εμπλεκόμενους στα διάφορα στάδια χρήσης και διακίνησης των φθοριούχων αερίων. Οι εμπλεκόμενοι που πρέπει να υποβάλλουν εκθέσεις είναι οι επιχειρήσεις οι οποίες παράγουν, εισάγουν ή εξάγουν φθοριούχα και οι επιχειρήσεις οι οποίες καταστρέφουν ή χρησιμοποιούν φθοριούχα ως πρώτη ύλη καθώς και αυτές οι οποίες διαθέτουν στην αγορά προϊόντα τα οποία λειτουργούν με φθοριούχα. Οι χειριστές εξοπλισμού ψύξης, κλιματισμού κλπ. που λειτουργούν με φθοριούχα, υποχρεούνται να διατηρούν λεπτομερή αρχεία των χαρακτηριστικών του εξοπλισμού και του ιστορικού των επισκευών και τακτικών συντηρήσεων. Τέλος, την ευθύνη διατήρησης αρχείων για τις πωλήσεις τους έχουν και οι επιχειρήσεις που διαθέτουν στους τεχνικούς ή εταιρείες συντήρησης φθοριούχα αέρια. Τα στοιχεία αυτά μπορούν επίσης να τίθενται στη διάθεση των αρμόδιων αρχών. (<http://eur-lex.europa.eu>).

4. ΝΕΑ ΓΕΝΙΑ ΨΥΚΤΙΚΩΝ

Στο προηγούμενο Κεφάλαιο παρουσιάστηκαν όλοι οι περιορισμοί και οι απαγορεύσεις που επιβάλλονται σταδιακά από την ευρωπαϊκή νομοθεσία και έχουν σαν αποτέλεσμα την άμεση στροφή των κατασκευαστών σε αλλού είδους ψυκτικά μέσα που πληρούν τις περιβαλλοντικές προϋποθέσεις. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα φυσικά ψυκτικά μέσα που προτείνονται διεθνώς ως εναλλακτικά των CFC's και αναλύονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους, καθώς και οι κρίσιμες λειτουργικές παράμετροι των κύκλων τους. Παρακάτω παρουσιάζονται οι βασικότερες κατηγορίες πιθανών εναλλακτικών λύσεων που έχουν παρουσιαστεί τα τελευταία χρόνια, ενώ μερικές από αυτές εφαρμόζονται ήδη: (Calm,2008)

- Φυσικά ψυκτικά (αμμωνία (NH_3), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό, αέρας)
- Υδροφθοράνθρακες με χαμηλό δείκτη GWP (R-32, R-152a, R-161 κ.ά.)
- Υδροφθοραιθέρες (Hydrofluoroethers)
- Υδρογονάνθρακες (R-290, R-600, R-E170)
- Ακόρεστες ολεφίνες (R-1234yf)
- Φθοριούχες αλκοόλες (Fluorinated alcohols)
- Φθοριούχες κετόνες (fluorinated ketones)

Η κάθε κατηγορία, παρά τα πλεονεκτήματα που έχει, παρουσιάζει και μειονεκτήματα, όπως για παράδειγμα, η σχετικά χαμηλή απόδοση και η ευφλεκτότητα που παρουσιάζουν τα συστήματα με φυσικά ψυκτικά. Οι επιφυλάξεις για την ευφλεκτότητα ισχύουν επίσης και για τους υδρογονάνθρακες και για τους υδροφθοράνθρακες με χαμηλό GWP. Όσον αφορά τις ολεφίνες, τα ερωτήματα που προκύπτουν έχουν να κάνουν με τη συμβατότητα και την τοξικότητα, ενώ τέλος οι φθοριούχες κετόνες και αλκοόλες παρουσιάζουν το συνδυασμό των προαναφερθέντων θεμάτων.

Σε γενικές γραμμές υπάρχουν τέσσερα σημεία που χρήζουν περαιτέρω ανάλυσης σχετικά με τη νέα γενιά ψυκτικών μέσων. Αρχικά, είναι γεγονός ότι οι κατασκευαστές έχουν ήδη εξετάσει και πραγματοποιήσει δοκιμές αντικατάστασης των κυριότερων ψυκτικών μέσων. Έχουν καταγραφεί συγκεκριμένες δοκιμές ψυκτικών μέσων με μηδενικό δυναμικό καταστροφής της στιβάδας του όζοντος (ODP), όπως την ανάπτυξη του R-134a για τα οικιακά ψυγεία, δέκα χρόνια πριν το

Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ. Εξαιρώντας την περίπτωση χρήσης των HFCs ως συστατικά μιγμάτων (όπως το μίγμα R-152a και R-500, μίγμα R-23 και R-503), η βιομηχανία απέφευγε τη χρήση των HFCs, παρότι είχαν εμφανιστεί ως υποψήφιες εναλλακτικές λύσεις ήδη από το 1928. Επιπλέον, τα εναλλακτικά ψυκτικά μέσα είναι εν γένει λιγότερο αποτελεσματικά συγκριτικά με αυτά των προηγούμενων γενεών. Με ελάχιστες εξαιρέσεις, τα «κέρδη» στην απόδοση των εγκαταστάσεων στις οποίες χρησιμοποιούνται εναλλακτικά ψυκτικά μέσα, προκύπτουν κυρίως από βελτιώσεις στο σχεδιασμό του εξοπλισμού, παρά στις ιδιότητες του ψυκτικού μέσου. Με απλά λόγια, η βελτιστοποίηση του εξοπλισμού με τα ψυκτικά μέσα των προηγούμενων δεκαετιών θα απέφερε ακόμα μεγαλύτερη απόδοση στην πλειονότητα των περιπτώσεων, ενώ τα εναλλακτικά ψυκτικά μέσα μειώνουν τα περιθώρια για περαιτέρω βελτίωση της αποτελεσματικότητας των προϊόντων. (Calm,2008)

Είναι σαφές πως κανένα από τα τρέχοντα ή υποψήφια ψυκτικά μέσα δεν είναι ιδανικό, ενώ η μελλοντική ανακάλυψη ιδανικών ψυκτικών ουσιών είναι εξαιρετικά απίθανη από τους επιστήμονες (Calm and Didion, 1997). Οι εντεινόμενοι περιορισμοί επιβάλλουν πρόσθετους συμβιβασμούς μεταξύ των διαφόρων περιβαλλοντικών στόχων, της ασφάλειας, των επιδόσεων, του κόστους και άλλων στόχων, με τελικό αποτέλεσμα να μην διευρύνεται το, ήδη περιορισμένο, πλαίσιο για την εύρεση του ιδανικού ψυκτικού μέσου. Επιπρόσθετα, η κλιμακούμενη προσοχή σε μεμονωμένα περιβαλλοντικά ζητήματα θέτει σε κίνδυνο την εξάλειψη σημαντικών επιλογών, για ισορροπημένες συνολικές λύσεις, που έχουν μικρές ή και αμελητέες επιπτώσεις σε μεμονωμένα ζητήματα. (Wuebbles and Calm, 1997).

Στο σημείο αυτό ακολουθεί η περιγραφή των κυριότερων ψυκτικών μέσων που είναι φιλικά προς το περιβάλλον και είναι σύννομα με τον F-GAS Regulation.

4.1. Φυσικά ψυκτικά μέσα

Στην ενότητα αυτή θα εξεταστούν τα φυσικά ψυκτικά μέσα με την πιο ευρεία εφαρμογή, τα οποία όπως αναφέρθηκε είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), η αμμωνία (NH_3), το νερό και ο αέρας .

4.1.1. Το διοξείδιο του άνθρακα ως ψυκτικό μέσο

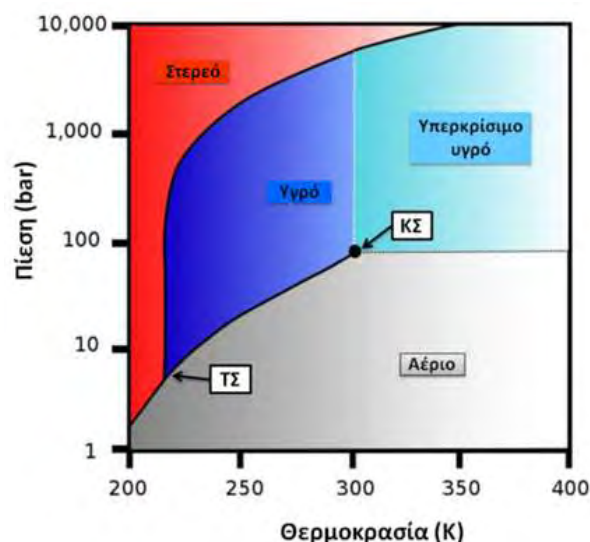
Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το οποίο στην κατάταξη των ψυκτικών έχει τον κωδικό R-744, είναι μια χημική ένωση που αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου που ενώνονται με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα. Περιέχει 27,3 % βάρος κατά βάρος (w/w) άνθρακα και 72,7 % βάρος κατά βάρος οξυγόνο. Στον Πίνακα 4-1 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες του διοξειδίου του άνθρακα.

Πίνακας4-1: Οι φυσικές ιδιότητες του διοξειδίου του άνθρακα

Φυσικές Ιδιότητες	R-744
Χημικός τύπος	CO ₂
Μοριακό βάρος (g/mol)	44,01
Κρίσιμη θερμοκρασία (°C)	31,1
Κρίσιμη πίεση (kPa)	7384
Κρίσιμη πυκνότητα (kg/m ³)	466,5
Σημείο βρασμού (°C)	-78,4
Ευφλεκτότητα	OXI
ODP	0
GWP	1

Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας η πυκνότητα του είναι 1,98 kg/m³ (1,5 μονάδα μεγαλύτερη από την πυκνότητα του αέρα). Σε 1 atm (δηλαδή στο επίπεδο της θάλασσας) μετατρέπεται σε στερεό σε θερμοκρασίες κάτω από τους -78,57 °C, και εφόσον είναι σε στερεή μορφή εξαχνώνεται σε θερμοκρασίες άνω των -78,57 °C. Στην στερεή κατάσταση, το διοξείδιο του άνθρακα είναι γνωστό και ως ξηρός πάγος.

Η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι στους 31,1°C, γεγονός το οποίο σε υψηλές πιέσεις (7,38 MPa) καθιστά εύκολη την αλλαγή φάσης σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης, το διοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, η οποία αυξάνεται με την πίεση όπως συμβαίνει σε όλα τα αέρια. Το τριπλό σημείο του CO₂ είναι σχεδόν στα 513,8 kPa στους -56,6°C (Σχήμα 4-1).



Σχήμα 4-1: Διάγραμμα φάσεων του CO₂ που δείχνει το τριπλό σημείο (ΤΣ) και το κρίσιμο σημείο (ΚΣ)

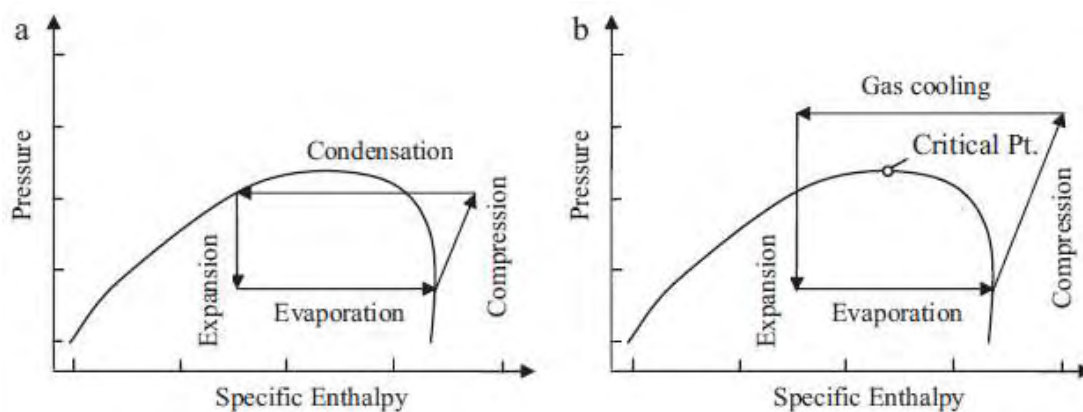
Σε γενικές γραμμές το διοξείδιο του άνθρακα έχει ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών σε διάφορους τομείς της παραγωγικής δραστηριότητας. Ενδεικτικά ακολουθούν οι κυριότεροι τομείς εφαρμογών:

- Βιομηχανία ποτών/τροφίμων
- Βιομηχανία πετρελαίου
- Πυροπροστασία
- Υδραυλικά συστήματα
- Συγκολλήσεις μετάλλων στην αυτοκινητοβιομηχανία
- Φαρμακευτικές διεργασίες
- Γεωργικές, βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές
- Παρασκευή πλαστικών
- Ψύξη και κλιματισμός

Στον τομέα της ψύξης και του κλιματισμού, το υγρό και το στερεό διοξείδιο του άνθρακα αποτελούν σημαντικά ψυκτικά μέσα, ιδιαίτερα στη βιομηχανία τροφίμων και ειδικότερα στη μεταφορά παγωτών και άλλων κατεψυγμένων τροφίμων. Το στερεό διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται για μικρές μεταφορές όπου τα ογκώδη ψυγεία δεν είναι πρακτικά, ενώ η υγρή φάση του χρησιμοποιήθηκε ως ψυκτικό μέσο, πριν από την ανακάλυψη του R-12 (βλ. Κεφάλαιο 2). Οι φυσικές ιδιότητές του είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για κατάψυξη ή και απλή ψύξη. Λόγω της λειτουργίας τους σε πιέσεις μέχρι 200 bar, τα ψυκτικά συστήματα που χρησιμοποιούν CO₂ απαιτούν

ιδιαίτερα εξαρτήματα με υψηλή αντοχή σε μεγάλες πιέσεις. Αυτός είναι ένας από τους βασικούς λόγους για τους οποίους καθυστερεί η ευρεία χρήση του CO₂ ως ψυκτικό μέσο, καθώς οι κλασσικοί εναλλάκτες θερμότητας δεν είναι τόσο ανθεκτικοί σε υψηλές πιέσεις. Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια ο σχεδιασμός των πλακοειδών εναλλακτών εκτυπωμένων ρευμάτων έχει καταφέρει πολύ υψηλές αποδοτικότητες των εναλλακτών που αντέχουν μέχρι και 650 bar. Επιπλέον, το γεγονός πως έχει χαμηλό κρίσιμο σημείο οδηγεί σε λειτουργία του συμπιεστή σε υψηλότερες πιέσεις, έχοντας επιπτώσεις στην αντοχή του συμπιεστή που αναγκάζεται να δουλεύει για μεγαλύτερο διάστημα σε υψηλό φορτίο.

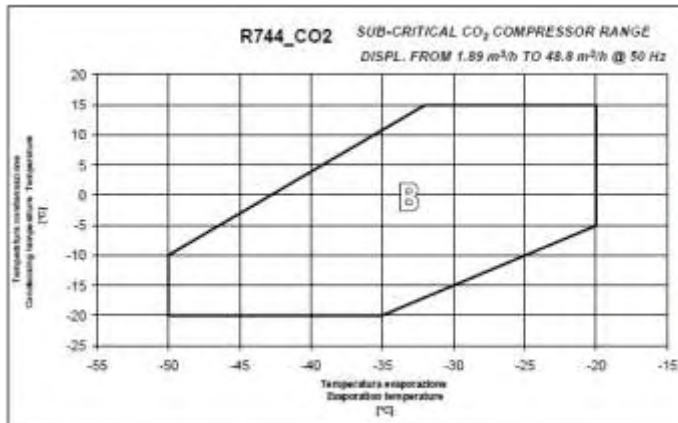
Το χαμηλό κρίσιμο σημείο του διοξειδίου του άνθρακα οδήγησε στην ανάπτυξη συστημάτων ψύξης που δουλεύουν και πάνω από το κρίσιμο σημείο. Επομένως για χαμηλές πιέσεις (40-60 bar) ο κύκλος διοξειδίου του άνθρακα είναι υποκρίσιμος, ενώ για υψηλότερες πιέσεις γίνεται μερικώς υπερκρίσιμος (transcritical) (Σχήμα 4-2). Στο Σχήμα 4-3 παρουσιάζεται ένας συμπιεστής (Dorin) που εξειδικεύεται σε εφαρμογές CO₂, παρουσιάζοντας το εύρος των θερμοκρασιών συμπύκνωσης (y-άξονας) και θερμοκρασιών εξάτμισης (x-άξονας) για τις οποίες μπορεί να λειτουργήσει υποκρίσιμα.



Σχήμα 4-2: Διάγραμμα πίεσης-ενθαλπίας που δείχνει (a) υποκρίσιμο, (b) υπερκρίσιμο κύκλο

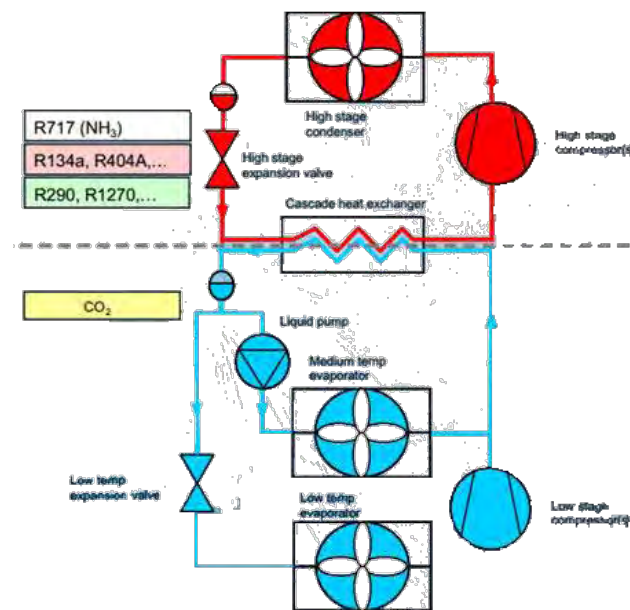
Ο υπερκρίσιμος κύκλος διοξειδίου του άνθρακα απαιτεί πιέσεις λειτουργίας (discharge pressure) μεταξύ 100 και 160 bar, επομένως απαιτεί και το σχεδιασμό κατάλληλων συμπιεστών, ενώ ακόμα δε διαθέτει συμπυκνωτή αλλά ψύκτη, καθώς η συμπύκνωση λαμβάνει χώρα κατά την εκτόνωση του ρευστού. Ένα ακόμα σημαντικό πρόβλημα που καλούνται να λύσουν οι κατασκευαστές τέτοιων συστημάτων ψύξης,

έγκειται στις υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος στο συμπυκνωτή, καθώς είναι σαφές πως η ψύξη δε θα μπορεί να πραγματοποιηθεί και ο υπερκρίσιμος κύκλος διοξειδίου του άνθρακα δε θα μπορεί να λειτουργήσει.

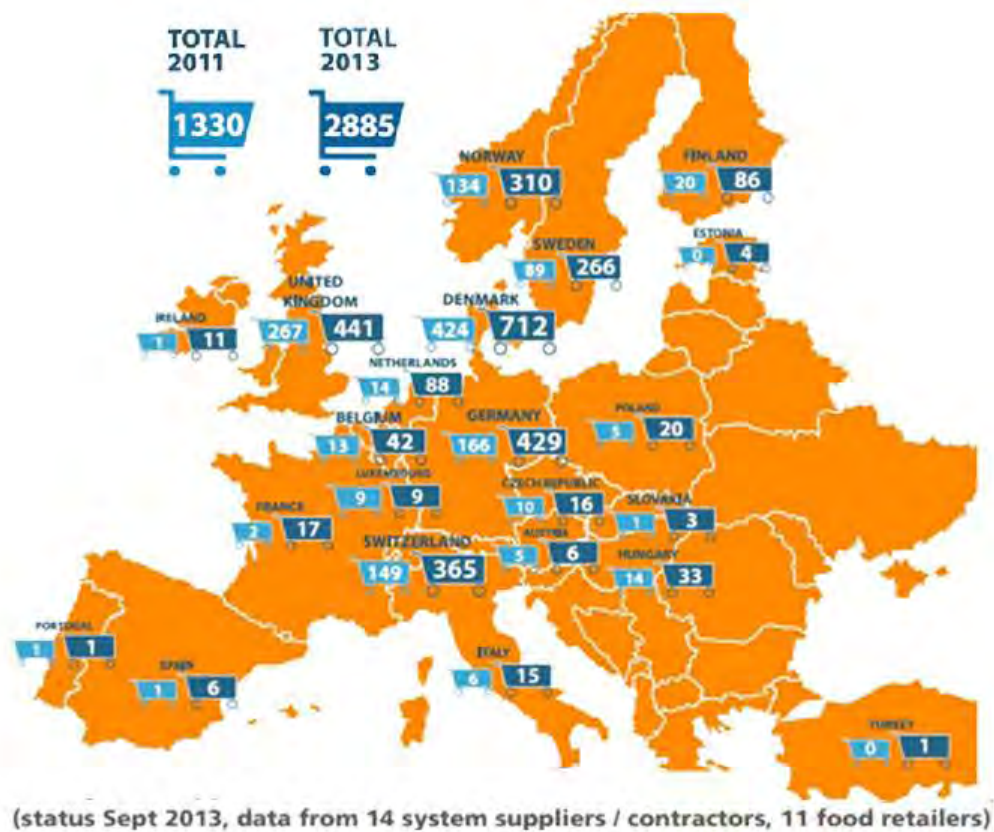


Σχήμα 4-3: Εύρος λειτουργίας θερμοκρασιών συμπύκνωσης και εξάτμισης για συμπιεστή υποκρίσιμου CO₂

Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα σχεδιάζονται συστήματα με δύο κυκλώματα (cascade system) μαζί, ώστε το R744 να ψύχεται σε έναν εναλλάκτη προσφέροντας θερμότητα στο δευτερεύον ρευστό (R134a) για την εξάτμισή του (Σχήμα 4-4). Τέτοια συστήματα αποκτούν όλο και μεγαλύτερη εφαρμογή, κυρίως σε ψύξη τροφίμων (super-market) (Σχήμα 4-5).



Σχήμα 4-4: Cascade σύστημα CO₂ με R134a



Σχήμα 4-5: Εγκαταστημένα συστήματα ψύξης με CO₂ για το 2011 και το 2013 σε αλυσίδες τροφίμων

Τα πλεονεκτήματα που έχει το διοξείδιο του άνθρακα σαν ψυκτικό μέσο είναι τα ακόλουθα:

- Φιλικό προς το περιβάλλον (ODP = 0 , GWP = 1)
- Εξαιρετικές θερμοδυναμικές ιδιότητες
- Χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις
- Χαμηλή τοξικότητα, άοσμο, άχρωμο, δεν είναι εύφλεκτο
- Ιδανικό για εφαρμογές άμεσης εκτόνωσης, αφού η διαλυτότητα του σε λάδι είναι ικανοποιητική
- Είναι κατάλληλο ως ψυκτικό χαμηλής θερμοκρασίας, τόσο για βιομηχανικές εφαρμογές, όσο και για ψυγεία self-service (π.χ. ψυγείο παγωτών σε περίπτερα)
- Εξαιρετικές ιδιότητες ως άλμη. Ο ρυθμός κυκλοφορίας που απαιτείται για την αποτελεσματική και άμεση κατάψυξη με διοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ

μικρός, με συνέπεια τη μείωση της διαμέτρου των αντλιών, καθώς και την κατανάλωση ενέργειας.

Από την άλλη, τα μειονεκτήματα του διοξειδίου του άνθρακα είναι τα εξής έγκεινται στον εξειδικευμένο εξοπλισμό που απαιτεί νέες τεχνολογίες, στην τεχνογνωσία που απαιτείται από τους τεχνικούς και τέλος, το υψηλότερο κόστος εγκατάστασης λόγω τόσο των υλικών (ανοξείδωτες σωληνώσεις, βαλβίδες, κλπ) όσο και των ακριβότερων συμπιεστών και εναλλακτών θερμότητας που χρησιμοποιούνται. (Cavallini, A. 2004)

Οι εφαρμογές του διοξειδίου του άνθρακα σε εγκαταστάσεις ψύξης και κλιματισμού είναι οι κάτωθι :

- Στατικά και κινητά συστήματα ψύξης
- Συστήματα κλιματισμού
- Επαγγελματικά ψυγεία, καταψύκτες και ψυκτικούς θαλάμους
- Ψυκτικά συγκροτήματα (Rack Systems)
- Θάλαμοι ταχείας ψύξης (Blast Chiller), βαθιάς κατάψυξης (Shock Freezer), Τούνελ κατάψυξης κ.α.
- Βιομηχανικές, εμπορικές και οικιακές αντλίες θερμότητας

4.1.2. Η αμμωνία ως ψυκτικό μέσο

Η αμμωνία (R-717) είναι ανόργανη δυαδική χημική ένωση που περιέχει υδρογόνο και άζωτο και έχει μοριακό τύπο NH_3 . Η καθαρή αμμωνία είναι ένα άχρωμο αέριο με αποπνικτική οσμή και αποκαλείται συχνά «άνυδρη αμμωνία», λόγω της έλλειψης νερού από την ουσία. Στον Πίνακα 4-2 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες της αμμωνίας.

Πίνακας4-2: Οι φυσικές ιδιότητες της αμμωνίας

Φυσικές ιδιότητες	R-717
Μοριακή μάζα	17,031 atomic mass units (amu)
Σημείο τήξης (°C)	-77,73
Σημείο βρασμού (°C)	-33,34
	817 (-80°C, διαφανές στερεό)
Ποκνότητα (kg/m ³)	681,9 (-33,3°C, υγρό)
	0,73 (15°C)
	0,789 (Κ.Σ.)
Διαλυτότητα στο νερό	47% w/w (0°C)
	31% w/w (25°C)
	18% w/w (50°C)

Η αμμωνία είναι μια αλκαλική, άχρωμη χημική ένωση που είναι ευρέως γνωστή καλά ως βάση για οικιακά προϊόντα καθαρισμού και έχει επίσης πολλές γεωργικές, βιομηχανικές και εμπορικές χρήσεις. Μπορεί να ταξινομηθεί σε τέσσερις κλάσεις, ανάλογα με το επίπεδο της καθαρότητάς της. Η κλάση της αμμωνίας που χρησιμοποιείται σαν ψυκτικό έχει καθαρότητα 99,98% και είναι σχετικά απαλλαγμένη από νερό και άλλες προσμίξεις (μέγιστο: 150 ppm νερό, 3 ppm λαδιού, 0,2 ml / g μη συμπυκνώσιμα). Είναι άμεσα διαθέσιμο σε χαμηλού κόστος, λειτουργεί σε πιέσεις συγκρίσιμες με άλλα ψυκτικά μέσα και είναι ικανή να απορροφά μεγάλες ποσότητες θερμότητας όταν εξατμίζεται.

Οι βασικότερες χρήσεις της αμμωνίας είναι οι κάτωθι:

- Λίπασμα (80% της συνολικής παραγωγής)
- Πρόδρομη ένωση για τη δημιουργία άλλων αζωτούχων ενώσεων
- Οικιακό καθαριστικό
- Εφαρμογές στη βιομηχανία ζύμωσης ως πηγή αζώτου για μικροοργανισμούς και για τη ρύθμιση του PH κατά τη διάρκεια της ζύμωσης

- Εφαρμογές στην τεχνολογία τροφίμων (δράση σαν αντιμικροβιακός παράγοντας)
- Ψύξη κλιματισμός (2% της συνολικής παραγωγής)
- Καύσιμο
- Διεγερτικό

Η αμμωνία έχει πολλά οφέλη, τα οποία έχουν αποδειχθεί ύστερα από πολλές δεκαετίες εφαρμογής της σε ψυκτικά συστήματα. Αρχικά, είναι μία από τις πιο αποδοτικές διαθέσιμες εναλλακτικές, σε εφαρμογές τόσο για υψηλές όσο και για χαμηλές θερμοκρασίες. Συνήθως ένα σύστημα αμμωνίας είναι 15-20% πιο αποτελεσματικό από το αντίστοιχο R-404a. Οι πρόσφατες εξελίξεις δείχνουν ότι ο συνδυασμός NH₃ και CO₂ συνέβαλε στην περαιτέρω αύξηση της αποδοτικότητας, ιδιαίτερα για χαμηλές και πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από -40°C). Επιπρόσθετα, η αμμωνία είναι το πιο φιλικό προς το περιβάλλον ψυκτικό μέσο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ανήκει στην ομάδα των λεγόμενων φυσικών ψυκτικών μέσων και οι δείκτες GWP και ODP είναι ίσοι με το μηδέν.

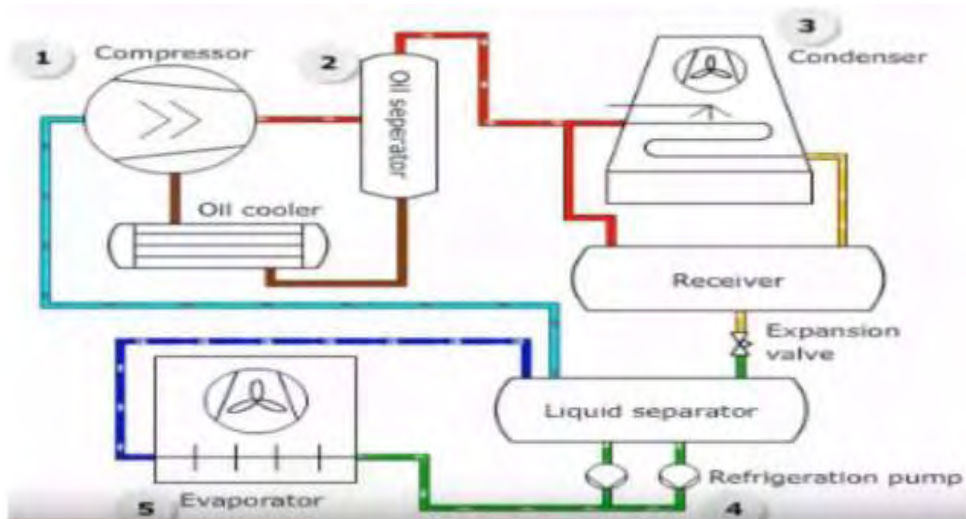
Στα αρνητικά της αμμωνίας συγκαταλέγεται ότι αποτελεί ένα τοξικό ψυκτικό μέσο και είναι επίσης εύφλεκτο σε ορισμένες συγκεντρώσεις. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο πρέπει να αντιμετωπίζεται με προσοχή και όλα τα συστήματα αμμωνίας πρέπει να σχεδιάζονται με γνώμονα την ασφάλεια. Ταυτόχρονα, σε αντίθεση με τα περισσότερα ψυκτικά, έχει μια χαρακτηριστική οσμή που μπορεί να ανιχνευθεί από τους ανθρώπους ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ξεκινώντας από τα 5 ppm). Αυτό το χαρακτηριστικό δίνει τη δυνατότητα στο προσωπικό ελέγχου να εντοπίζει έγκαιρα της διαρροές και να τις αντιμετωπίζει με ευκολία. Επιπρόσθετα, σε αμφοτέρως τις φάσεις της (ατμοποιημένη και υγρή φάση) η αμμωνία απαιτεί μικρότερες διαμέτρους σωλήνων από τα περισσότερα χημικά ψυκτικά μέσα.

Από την άλλη πλευρά οι καλύτερες ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας που παρουσιάζει συγκριτικά με τα περισσότερα χημικά ψυκτικά μέσα την καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική, καθώς επιτρέπει τη χρήση εξοπλισμού με μικρότερη επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας. Έτσι, το κόστος κατασκευής των εγκαταστάσεων θα είναι χαμηλότερο. Είναι προφανές ότι εφόσον οι ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας συμβάλλουν στη βελτίωση τη θερμοδυναμικής απόδοσης στο σύστημα, μειώνεται και

το κόστος λειτουργίας του συστήματος. Τέλος, σε πολλές χώρες το κόστος της αμμωνίας (ανά kg) είναι σημαντικά χαμηλότερο από το κόστος των HFCs. Αυτό το πλεονέκτημα πολλαπλασιάζεται ακόμη και από το γεγονός ότι η αμμωνία έχει χαμηλότερη πυκνότητα σε υγρή φάση. Επιπλέον, καθώς οποιαδήποτε διαρροή αμμωνίας θα ανιχνευθεί πολύ γρήγορα λόγω της οσμής, οποιαδήποτε ενδεχόμενη απώλεια ψυκτικού θα είναι επίσης χαμηλότερη.

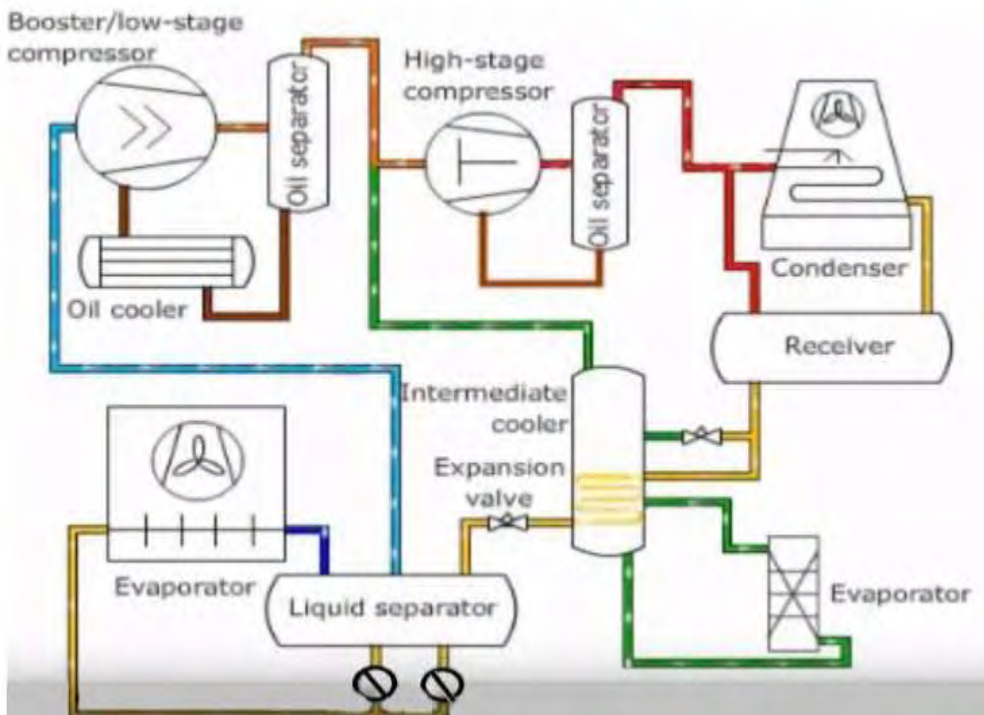
Από την άλλη υπάρχουν δυο ζητήματα τα οποία πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη πριν χρησιμοποιηθεί η αμμωνία σε μια ψυκτική εγκατάσταση. Αρχικά, σε συστήματα που περιέχουν σωληνώσεις και εξαρτήματα από χαλκό ή ψευδάργυρο, η χρήση της αμμωνίας σαν ψυκτικό μέσο θα πρέπει να αποφεύγεται, καθώς είναι πολύ διαβρωτική ως προς τα δύο αυτά υλικά, καθώς και για τα κράματα τους. Η μόνη αξιόπιστη λύση είναι ο σίδηρος. Ταυτόχρονα, κρίνεται επιβεβλημένη η απαγόρευση χρήσης ημι-ερμητικών και ερμητικών συμπιεστών (που είναι διαδεδομένοι για CO₂), καθώς η ανίχνευση διαρροών είναι αδύνατη και η λειτουργία του συμπιεστή τίθεται σε κίνδυνο. Επίσης, η αμμωνία είναι τοξική και σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι αναφλέξιμη. Για αυτόν το λόγο οι εγκαταστάσεις θα πρέπει να είναι προσεκτικά μελετημένες και να πληρούνται όλες οι συνθήκες ασφάλειας, καθώς τα συμπτώματα από τη συγκέντρωση της αμμωνίας είναι πολλοί και σοβαροί (από ερεθισμό των ματιών μέχρι εγκαύματα 2^{ου} βαθμού).

Τα συστήματα ψύξης που χρησιμοποιούν την αμμωνία σαν ψυκτικό μέσο μπορούν να χωριστούν σε 2 μεγάλες κατηγορίες: τη ψύξη μονού σταδίου και τη ψύξη δύο σταδίων. Όσον αφορά την πρώτη κατηγορία, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε συστήματα ψύξης με σταθερή θερμοκρασιακή μεταβολή (π.χ. chillers), για υψηλές και μέσες θερμοκρασίες. Η αμμωνία ρέει διαμέσου αντλιών στην εγκατάσταση. Επίσης, είναι συνηθισμένη πρακτική η χρήση οικονομητήρα (economizer) ώστε να βελτιωθεί ο βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης. Η ψύξη μονού σταδίου παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4-1.



Διάγραμμα 4-1: Ψύξη μονού σταδίου με χρήση αμμωνίας ως ψυκτικό μέσο.

Η ψύξη δυο σημείων χρησιμοποιείται σε συστήματα είτε πολύ χαμηλών είτε πολύ υψηλών θερμοκρασιών. Σε πολλές περιπτώσεις, αν υπάρχουν οι κατάλληλες διατάξεις ψύξης και θέρμανσης μπορεί να υπάρξουν περισσότερα στάδια ψύξης. Προφανώς προσφέρουν μεγαλύτερη απόδοση από τη ψύξη ενός σταδίου, αλλά το μειονέκτημά τους είναι η πολυπλοκότητα στη διάταξη. Η συνηθέστερη διάταξη είναι ο συνδυασμός κοχλιωτών συμπιεστών για το πρώτο στάδιο και εμβολοφόρων συμπιεστών για το δεύτερο. Στο διάγραμμα 4-2 παρουσιάζεται η ψύξη δύο σημείων.



Διάγραμμα 4-2: Ψύξη δύο σταδίων με χρήση αμμωνίας ως ψυκτικό μέσο.

Και στα δύο κυκλώματα ακολουθείται η αρχή της ψύξης με μηχανική συμπίεση ατμών. Η αέρια αμμωνία συμπιέζεται από το συμπιεστή της εγκατάστασης, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Στη συνέχεια, η αμμωνία αφού περάσει από τον αποχωριστή ελαίου (oil separator), όπου διαχωρίζεται από το έλαιο του συμπιεστή, τροφοδοτείται στο συμπυκνωτή της εγκατάστασης, διατηρώντας την υψηλή πίεση, περνώντας όμως στην υγρή φάση, και καταλήγει στον ειδικά διαμορφωμένο συλλέκτη της εγκατάστασης. Από το συλλέκτη οδεύει προς τη βαλβίδα εκτόνωσης όπου εκτονώνεται η πίεση και μετατρέπεται ένα μέρος σε υγρή και ένα σε αέρια φάση με χαμηλή πίεση. Στο σημείο αυτό βρίσκεται ο αποχωριστής υγρασίας (liquid separator) που διαχωρίζει την αμμωνία από την υγρή της κατάσταση. Η αμμωνία που βρίσκεται σε αέρια μορφή περνάει ξανά από το συμπιεστή και η υγρή αμμωνία μεταφέρεται μέσω αντλιών στον εξατμιστή της εγκατάστασης, όπου εξατμίζεται και επανατροφοδοτείται στην είσοδο του συμπιεστή υπό χαμηλή πίεση.

Στην περίπτωση της ψύξης δυο ή περισσότερων σταδίων ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφηκε στην παραπάνω παράγραφο με τη μόνη διαφορά την ύπαρξη περισσότερων συμπιεστών, δηλαδή σταδίων συμπίεσης. Στην ουσία η αμμωνία τροφοδοτείται από το συμπιεστή χαμηλότερης πίεσης (κοχλιωτός) στον εμβολοφόρο συμπιεστή με σκοπό την αύξηση της πίεσης στο δεύτερο στάδιο. Επίσης, χρησιμοποιείται ένα επιπλέον ενδιάμεσο ψυγείο και ακόμα ένας εξατμιστής μικρότερων διαστάσεων, ώστε να επιτευχθεί η σωστή συμπίεση και η σωστή επαναφορά των ατμών αμμωνίας στους συμπιεστές.

Σε γενικές γραμμές, οι ψυκτικές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν αμμωνία σαν ψυκτικό μέσο είναι συνήθως βιομηχανικές εγκαταστάσεις, όπου κρίνεται επιβεβλημένος ο κλιματισμός στον χώρο των μηχανημάτων για την επίτευξη κατάλληλων θερμοκρασιών λειτουργίας. Επιπρόσθετα, η αμμωνία δύναται να χρησιμοποιηθεί σε εγκαταστάσεις ψύξης και κλιματισμού χώρων εμπορικών καταστημάτων, χώρων εστίασης, βιομηχανιών εκτροφής ζώων, εργοστασίων παραγωγής σκυροδέματος και παγοδρομιών. Τέλος, συναντάται πολύ συχνά η χρήση αμμωνίας σε εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Συμπερασματικά, η αμμωνία σαν ψυκτικό μέσο ενδείκνυται εν γένει σε χώρους μετρίου έως μεγάλου μεγέθους. (ASHRAE, 2002)

4.1.3. Το νερό ως ψυκτικό μέσο

Το νερό (R-718 ως ψυκτικό) αποτελεί την περισσότερο διαδεδομένη ανόργανη χημική ένωση στη Γη, αφού καλύπτει το 70,9% του πλανήτη, στη φύση του οποίου, το νερό υπάρχει στην αέρια κατάσταση (υδρατμός), στην υγρή κατάσταση και στη στερεή κατάσταση (πάγος). Το μόριο του νερού απαρτίζεται από δύο άτομα υδρογόνου (H) και ένα άτομο οξυγόνου (O) και συνδέονται μεταξύ τους με (πολωμένους) ομοιοπολικούς δεσμούς τύπου σ. Έχει μοριακό τύπο H_2O , αλλά σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται επίσης και οι τύποι HOH και OH_2 . Η σχετική αναλογία μαζών του υδρογόνου και του οξυγόνου είναι 2.016:16.000, δηλαδή περίπου 1:8. Τα μόρια του νερού είναι πολύ πολικά και σχηματίζουν διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου, τόσο μεταξύ τους όσο και με μόρια τυχόν διαλυμένων σε αυτό ουσιών, όπως για παράδειγμα των αλκοολών. Στον Πίνακα 4-3 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του νερού.

Πίνακας4-3: Οι φυσικές ιδιότητες του νερού

Φυσικές ιδιότητες	R-718
Μοριακό βάρος (g/mol)	18,01528(33)
Σημείο τήξης (°C)	0
Σημείο βρασμού (°C)	100
Πυκνότητα (kg/m ³)	1.000 (υγρό, 4 °C) 917 kg, (στερεό, 0 °C)
Κρίσιμη Θερμοκρασία (°C)	373,99
Κρίσιμη Πίεση (MPa)	22,06

Το νερό είχε χρησιμοποιηθεί στον τομέα της ψύξης και κλιματισμού ήδη από τον 17^ο αιώνα σαν ψυκτικό μέσο σε συστήματα με απορρόφηση. Με την ανάπτυξη όμως των συμβατικών ψυκτικών μέσων τον 20^ο αιώνα, οι εφαρμογές ψυκτικών εγκαταστάσεων με τη χρήση του νερού ως ψυκτικού μέσου παρέμεινε οικονομικά μη βιώσιμη μέχρι σήμερα, παρά τις πολλές προσπάθειες.

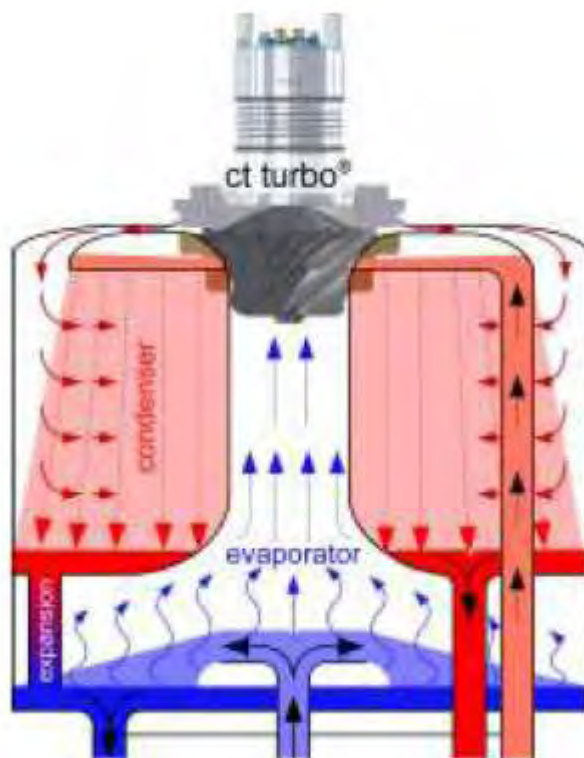
Η αναγκαιότητα για τη στροφή σε εναλλακτικά ψυκτικά μέσα που προκύπτει από τις επιταγές του F-Gas Regulation για τα φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου, σε συνδυασμό με τα αρκετά πλεονεκτήματα και τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά που έχει

το νερό σαν ψυκτικό μέσο, κρίνουν επιτακτική τη βελτιστοποίηση των υπάρχουσών μηχανισμών και την εξεύρεση νέων καινοτόμων λύσεων. Αρχικά το νερό είναι ίσως το πιο φιλικό μέσο προς το περιβάλλον (ODP=0, πολύ χαμηλό GWP, βιοδιασπώμενο) και δεν χρειάζεται πολύ υψηλές πιέσεις λειτουργίας. Επίσης, το ιξώδες του νερού είναι σχετικά χαμηλό ($8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) και έχει υψηλή αντοχή σε βλάβες.

Το νερό είναι άχρωμο, μη τοξικό και με αισθητή οσμή. Όσον αφορά τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από της χημικές ιδιότητες, το νερό έχει εξαιρετικά υψηλή χημική σταθερότητα, δεν είναι εύφλεκτο και δεν αντιδράει εύκολα με τις υπόλοιπες χημικές ουσίες. Τέλος, έχει υψηλό ενεργειακό συντελεστή απόδοσης, ικανοποιητική ογκομετρική ικανότητα ψύξης, πολύ μεγάλη διαθεσιμότητα και χαμηλό κόστος. (Lachner, 2004)

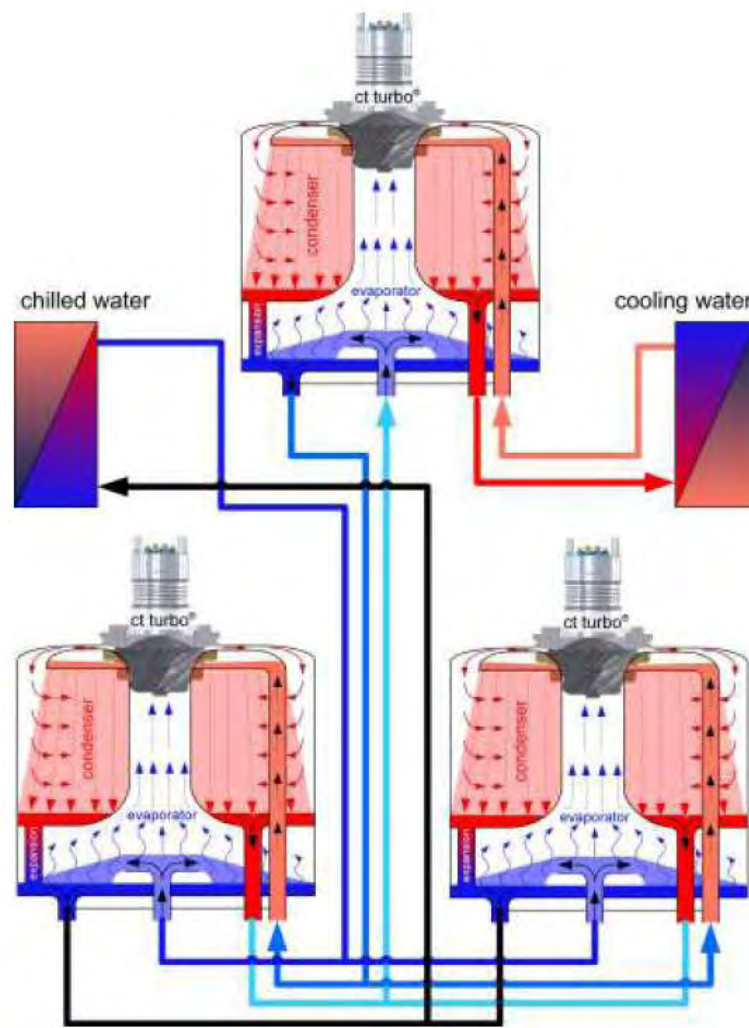
Στο σημείο αυτό θα παρουσιαστεί η λειτουργία ενός ψυγείου που έχει το νερό σαν ψυκτικό μέσο και παρουσιάστηκε στο Institute of Refrigeration (IoR) τον Απρίλιο του 2015 στο Λονδίνο. Ο ψύκτης βασίζεται στην άμεση εξάτμιση του νερού (ψυκτικό μέσο) σε ένα αεροστεγές σύστημα κλειστού βρόγχου, ο οποίος χρησιμοποιεί εναλλάκτες θερμότητας για υδραυλικό διαχωρισμό μεταξύ της πηγής και του απαγωγού θερμότητας.

Η αρχή λειτουργίας είναι η εξής: κρύο νερό εισέρχεται στον εξατμιστή, όπου ένα μέρος του εξατμίζεται στην ατμόσφαιρα χαμηλής πίεσης του εξατμιστή, ενώ το υπόλοιπο τμήμα του νερού ψύχεται αρκετά. Ο εξατμισμένος ατμός συμπιέζεται από τον φυγοκεντρικό συμπιεστή που περιστρέφεται με ταχύτητα μέχρι 90.000 rpm, έως περίπου το ένα τρίτο του αρχικού του όγκου, γεγονός το οποίο αυξάνει τη θερμοκρασία και την πίεση. Ο ατμός συμπυκνώνεται σε νερό στον συμπυκνωτή, θερμαίνοντας το κρύο νερό που περιβάλλει την εγκατάσταση. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με μια αυτορυθμιζόμενη συσκευή επέκτασης.



Διάγραμμα 4-3: Σχηματική απεικόνιση μονάδας ψύξης με ψυκτικό μέσο το νερό.

Χάρη στον αρθρωτό σχεδιασμό που εμπεριέχει έναν παράλληλο και ένα σειριακό συνδυασμό μεμονωμένων ψυκτικών συγκροτημάτων, το σύστημα μπορεί να λειτουργήσει χρησιμοποιώντας μόνο τις μονάδες που είναι απαραίτητες για τις εκάστοτε απαιτήσεις ανάλογα με το θερμικό φορτίο και την κατάσταση του περιβάλλοντος. Με αυτόν τον τρόπο ο συντονισμός στις εναλλαγές των φάσεων κατά τη λειτουργία του συστήματος είναι ομαλός και κυμαίνονται από τη λειτουργία πλήρους φορτίου σε δύο στάδια μέχρι συνθήκες ελεύθερης ψύξης. (Süß, 2015)



Διάγραμμα 4-4: Διάγραμμα σωληνώσεων για λειτουργία δύο σταδίων.

4.1.4. Ο αέρας ως ψυκτικό μέσο

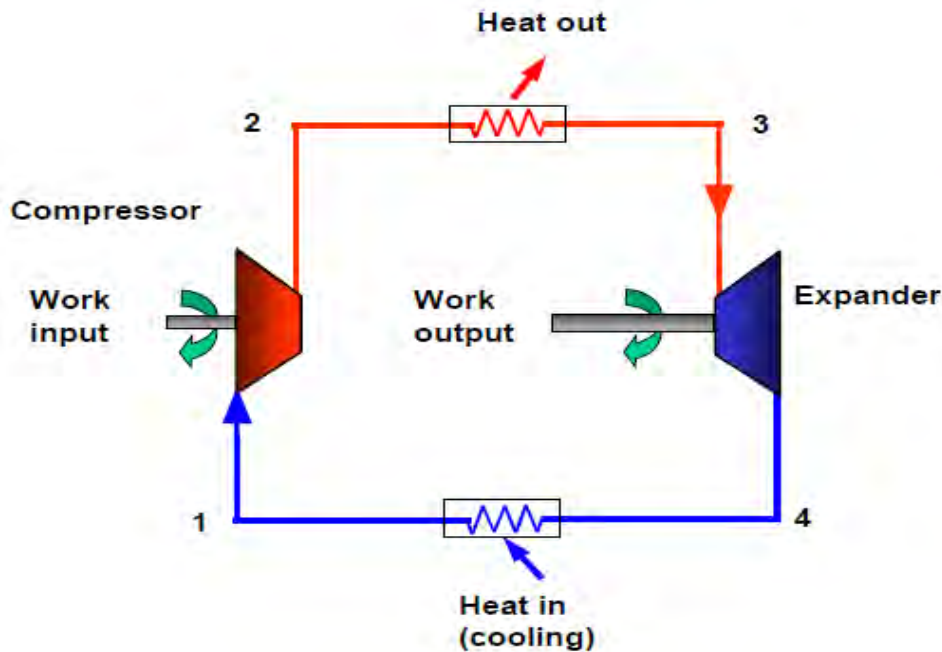
Η τεχνολογία ψύξης με χρήση του αέρα σαν ψυκτικό μέσο δεν είναι κάτι πρωτόγνωρο στη βιομηχανία. Ήδη από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα ήταν διαθέσιμες οι «μηχανές ψυχρού αέρα» (cold air machines) και χρησιμοποιούνταν στις θαλάσσιες μεταφορές για τη ψύξη και συντήρηση τροφίμων. Ωστόσο, η ανάπτυξη του κύκλου «εξάτμισης-συμπύκνωσης» (vapour compression cycles) που βασιζόταν αρχικά στον αιθυλικό αιθέρα, το διοξείδιο του άνθρακα και την αμμωνία όπως έχει ήδη αναφερθεί, και στη συνέχεια από τους χλωροφθοράνθρακες περιόρισαν σταδιακά τη χρήση του αέρα σαν ψυκτικό μέσο, εκτός του τομέα κλιματισμού των αεροσκαφών. Βέβαια, οι επιβαλλόμενες πολιτικές νομοθεσίες που αναλύθηκαν στο

τρίτο κεφάλαιο επαναφέρουν ξανά στο προσκήνιο τον αέρα σαν ψυκτικό μέσο, έχοντας και το επιπλέον πλεονέκτημα ότι μπορεί να προσφέρει και θέρμανση, πέρα από ψύξη . Το πλεονέκτημα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη βιομηχανία τροφίμων, όπου υπάρχουν πολλές θερμικές διεργασίες. Σε αυτές τις εφαρμογές, η επιλογή του ψυκτικού κύκλου με τον αέρα σαν ψυκτικό μέσο είναι η οικονομικότερη, τόσο από άποψη επένδυσης, όσο και κατανάλωσης ενέργειας.

Επιπρόσθετα, ο ψυκτικός κύκλος αέρα έχει μια σειρά πλεονεκτημάτων που τον χρήζουν μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση για την νέα εποχή στον κλάδο των ψυκτικών μέσων. Αρχικά, ο αέρας είναι ένα μέσο που βρίσκεται εν αφθονία στην ατμόσφαιρα, είναι φιλικό προς το περιβάλλον, ασφαλές και μη τοξικό. Στη συνέχεια, ο εξοπλισμός που είναι απαραίτητος για τον ψυκτικό κύκλο αέρα είναι πολύ αξιόπιστος και συνεπώς μειώνεται το κόστος συντήρησης και επιμηκύνεται ο χρόνος που απαιτείται για την αντικατάστασή του. Παράλληλα, η απόδοση του ψυκτικού κύκλου αέρα δεν πέφτει τόσο δραματικά, όπως του κύκλου εκτόνωσης – συμπίεσης των συμβατικών ψυκτικών αερίων, όταν λειτουργεί μακριά από το σημείο σχεδιασμού.

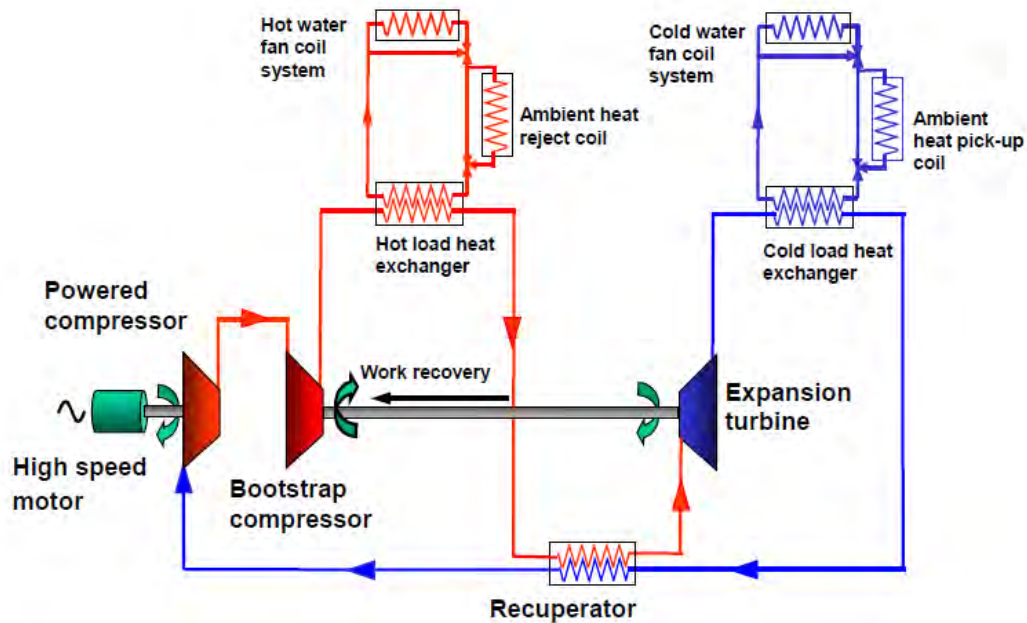
Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα του ψυκτικού κύκλου αέρα είναι η δυνατότητα συνδυασμένης εφαρμογής διεργασιών ψύξης – θέρμανσης, καθώς κατά τη λειτουργία του παράγει αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που διευκολύνει τη μεταφορά θερμότητας από τον αέρα μετά το συμπιεστή σε άλλα μέσα.

Η λειτουργία του ψυκτικού κύκλου του αέρα βασίζεται στον αντίστροφο κύκλο Brayton (κύκλος Joule). Αρχικά, ο αέρας πίεσης και θερμοκρασίας P_1 και T_1 , συμπιέζεται με μηχανικό συμπιεστή (διεργασία 1 – 2 όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4-5). Στην έξοδο του συμπιεστή, ο αέρας έχει μεγάλη πίεση και υψηλή θερμοκρασία (σημείο 2). Από τον υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας αέρα αφαιρείται θερμικό φορτίο μέσω εναλλάκτη (διεργασία 2 – 3), το οποίο συνήθως χρησιμοποιείται για κάποια διεργασία (π.χ. θέρμανση ατμού για αποστείρωση). Στην έξοδο του εναλλάκτη, ο αέρας έχει την ίδια (υψηλή) πίεση, αλλά μικρότερη θερμοκρασία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, αν μειωθεί η πίεση του αέρα (εκτόνωση) στα αρχικά επίπεδα (P_1), η θερμοκρασία να πέσει πολύ περισσότερο από την αρχική (T_1).



Διάγραμμα 4-5: Κύκλος ψύξης με αέρα ως εργαζόμενο ψυκτικό.

Στη συνέχεια, ο αέρας στην έξοδο του θερμικού εναλλάκτη (σημείο 3), εισάγεται σε διάταξη εκτόνωσης, η οποία συνήθως είναι στρόβιλος, και παράγεται ωφέλιμο έργο στρόβιλου (διεργασία 3 – 4). Αυτό το έργο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετάδοση κίνησης σε άλλες συσκευές, όπως γεννήτριες ή το συμπιεστή. Τούτο επιτυγχάνεται, με τη κατευθείαν μετάδοση κίνησης σε ένα βοηθητικό συμπιεστή, γνωστού με την ορολογία «bootstrap» (Διάγραμμα 4-6). Με τη βοήθεια του bootstrap συμπιεστή, η πίεση του αέρα αυξάνεται ακόμα περισσότερο (σημείο 2) και ως εκ τούτου και η θερμοκρασία, κάνοντας τον εναλλάκτη θέρμανσης αποδοτικότερο (μεγαλύτερη θερμοκρασία), χωρίς την εισαγωγή πρόσθετης εξωτερικής ενέργειας από κάποια θερμική πηγή. Πρόκειται ουσιαστικά για ανακύκλωση της ενέργειας που προσφέρεται από την εκτόνωση, για πρόσθετη συμπίεση (και θέρμανση) του αέρα. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η αρχή λειτουργίας κύκλου αέρα με ανακύκλωση της ενέργειας εκτόνωσης.



Διάγραμμα 4-6: Κύκλωμα ψύξης με εργαζόμενο αέρα και σύστημα bootstrap συμπιεστή

Ο αέρας στην έξοδο του αεροστρόβιλου (σημείο 4) έχει πολύ χαμηλή θερμοκρασία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ψυκτικό μέσο, είτε απευθείας (ο ψυχρός αέρας μπορεί να διοχετευτεί κατευθείαν στο κλιματιζόμενο χώρο μέσα από ένα ανοικτό κύκλωμα), είτε με ψύξη δευτερογενούς μέσου σε ένα κλειστό εναλλάκτη ψύξης (διεργασία 4–1). Η αποδοτικότητα του συστήματος περιορίζεται από τους βαθμούς απόδοσης της συμπίεσης και εκτόνωσης, καθώς και από τις αποδόσεις των χρησιμοποιούμενων εναλλακτών (διεργασίες 2-3 και 4-1).

Σύμφωνα με μελέτες, προβλέπεται ότι για εφαρμογές που έχουν ψυκτικούς κύκλους αέρα που χρησιμοποιούνται για θέρμανση και ψύξη καταναλώνουν έως και 15% λιγότερη ενέργεια, προκαλώντας ταυτόχρονα 7% χαμηλότερη εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα συγκριτικά με τους συμβατικούς λέβητες και ψύκτες, που λειτουργούν ξεχωριστά για θέρμανση και ψύξη αντίστοιχα. Οι καταλληλότερες εφαρμογές συστημάτων με ψυκτικό μέσο τον αέρα είναι ξενοδοχεία, νοσοκομεία και χώροι εστίασης όπου είναι προφανής η ανάγκη για παράλληλη ψύξη και θέρμανση. (D J G Butler, 2001).

4.2. Υδρογονάνθρακες ως ψυκτικά μέσα

Οι υδρογονάνθρακες έχουν άριστες ψυκτικές ιδιότητες και αυτός ήταν ο λόγος για τον οποίο πριν από αρκετές δεκαετίες είχαν χρησιμοποιηθεί ως ψυκτικά μέσα, άλλα εγκαταλείφθηκαν εξαιτίας της χρήσης των CFCs και των υπόλοιπων αλογονούχων ψυκτικών μέσων. Όπως τονίστηκε και στην κατηγορία των φυσικών ψυκτικών μέσων, η επιβολή περιοριστικών μέτρων για τα φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου έστρεψε ξανά το ενδιαφέρον στα ψυκτικά μέσα που είναι φιλικά στο περιβάλλον. Οι υδρογονάνθρακες δεν καταστρέφουν το όζον, ούτε έχουν καίρια συμβολή στην αλλαγή του κλίματος. Επιτυγχάνουν αυξημένη απόδοση των εγκαταστάσεων ψύξης και κλιματισμού, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν εύκολα για την υποκατάσταση ψυκτικών σε παλιές συσκευές χωρίς να είναι αναγκαία η αλλαγή λαδιών ή πολύπλοκες τεχνικές διαδικασίες.

Το μεγαλύτερο σημείο προβληματισμού για τους υδρογονάνθρακες είναι ότι είναι αρκετά εύφλεκτες ουσίες. Βέβαια, η εμπειρία έχει δείξει ότι δεν υπάρχει κίνδυνος από τη χρήση τους σε συσκευές ψύξης και κλιματισμού. Με τις ποσότητες υδρογονανθράκων που ρέουν σε συσκευές ψύξης και κλιματισμού, ακόμα κι αν διαρρεύσει όλο το ψυκτικό υγρό, είναι εξαιρετικά δύσκολο να υπάρξει ανάφλεξη. Επιπρόσθετα, υπάρχουν κανονισμοί και οδηγίες για ασφαλή χρήση των υδρογονανθράκων σαν ψυκτικά μέσα. (π.χ. Οδηγία 2007/30/EK).

Στο πλαίσιο τις διπλωματικής θα αναφερθούν οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι υδρογονάνθρακες είναι:

- Το ισοβουτάνιο (R600a)
- Το προπάνιο (R290) ή και μίγματα προπανίου και ισοβουτανίου

4.2.1. Το ισοβουτάνιο ως ψυκτικό μέσο

Το ισοβουτάνιο (ή μεθυλοπροπάνιο) είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα και υδρογόνο, με χημικό τύπο C_4H_{10} , αν και γράφεται συχνά πιο αναλυτικά ως $(CH_3)_3CH$. Είναι το απλούστερο αλκάνιο με τριτοταγές άτομο άνθρακα. Είχε αρχίσει να χρησιμοποιείται σαν ψυκτικό μέσο από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα μέχρι τη

δεκαετία του 30, προτού αντικατασταθεί από τα CFCs. Οι ανησυχίες για την καταστροφή του στρατοσφαιρικού στρώματος όζοντος από τα αλογονούχα ψυκτικά οδήγησε ξανά σε αυξημένη χρήση του ισοβουτανίου ως ψυκτικό για συστήματα ψύξης, κυρίως για οικιακά ψυγεία και καταψύκτες, καθώς και ως προωθητικό αερολυμάτων. Οι φυσικές ιδιότητες του R-600a παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-4.

Πίνακας 4-4. Οι φυσικές ιδιότητες του ισοβουτανίου

Φυσικές ιδιότητες	R-600a
Μοριακό βάρος (g/mol)	58,12
Σημείο τήξης (°C)	-159,6
Σημείο βρασμού (°C)	-11,7
Πυκνότητα (kg/m ³)	2,51 (15 °C)
Διαλυτότητα στο νερό (g/m ³)	54

Πέρα από τη χρήση σαν ψυκτικό μέσο το ισοβουτάνιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης για την παραγωγή υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου και ως προωθητικό για φιάλες αερολυμάτων και προϊόντων αφρού όταν πρόκειται για φαγώσιμα είδη.

Τα πλεονεκτήματα που έχει το ισοβουτάνιο σαν ψυκτικό μέσο είναι αρχικά ότι έχει μηδενικό δυναμικό καταστροφής της στιβάδας του όζοντος και πολύ μικρό δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη (<4), που ικανοποιεί όλες τις προϋποθέσεις του F-Gas Regulation. Επίσης, έχει εξαιρετικές θερμοδυναμικές ιδιότητες που οδηγούν σε υψηλή ενεργειακή απόδοση, ενώ παράλληλα είναι συμβατό με τα υπόλοιπα εξαρτήματα του συστήματος. Τέλος, το χαμηλό ηλεκτρικό φορτίο επιτρέπει μικρότερους εναλλάκτες θερμότητας και –συνεπώς– μικρότερες διαστάσεις σωληνώσεων.

Στις μέρες μας το ισοβουτάνιο έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Αυτό περιλαμβάνει ψυκτικούς θαλάμους, αυτόματους πωλητές, ψυγεία και ψυγεία επεξεργασίας τροφίμων, βιομηχανική ψύξη, εγκαταστάσεις ψύξης και κλιματισμού στις επιβατικές και εμπορευματικές μεταφορές, μικρά συστήματα κλιματισμού, μεγάλα συστήματα κλιματισμού και συστήματα ψύξης, αντλίες θερμότητας και θερμοσίφωνες. (Granryd, 2001)

4.2.2. Το προπάνιο ως ψυκτικό μέσο

Το προπάνιο είναι οργανική ένωση, που περιέχει άνθρακα και υδρογόνο, με μοριακό τύπο C_3H_8 , ο οποίος αναπτύσσεται συχνά στον ημισυντακτικό του τύπο, $CH_3CH_2CH_3$. Ειδικότερα, είναι αλκάνιο με 3 άτομα άνθρακα ανά μόριο. Το καθαρό προπάνιο, στις συνηθισμένες συνθήκες (25 °C και πίεση 1 atm) είναι αέριο, αλλά επειδή η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι 96,672 °C, δηλαδή μεγαλύτερη από τη συνηθισμένη θερμοκρασία, μεταφέρεται και χρησιμοποιείται υγροποιημένο με συμπίεση, σε ειδικές φιάλες. Οι φυσικές ιδιότητες του R-290 παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-5.

Πίνακας 4-5. Οι φυσικές ιδιότητες του προπανίου

Φυσικές ιδιότητες	R-290
Μοριακή βάρους (g/mol)	44,1
Σημείο τήξης (°C)	-187,6
Σημείο βρασμού (°C)	-42,09
Πυκνότητα (kg/m ³)	2,0098 (αέριο) 581,2 (υγρό στο σημείο βρασμού)
Διαλυτότητα στο νερό (g/m ³)	70 (20 °C)

Το προπάνιο αποτελεί επικρατούσα επιλογή για ψησταριές και φορητές εστίες, γιατί η χαμηλή θερμοκρασία βρασμού του, δηλαδή -42 °C, το εξαναγκάζει σε άμεση εξάτμιση μόλις απελευθερωθεί από τη φιάλη όπου περιέχεται υπό συμπίεση. Το προπάνιο χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο σε κάποια τραίνα, λεωφορεία, ανυψωτικά, ταξί, εκχιονιστικά μηχανήματα και διάφορα οχήματα όπως επίσης και για θέρμανση εσωτερικών χώρων, μαγείρεμα σε τροχόσπιτα και κάμπινγκ, αλλά και σε βραστήρες νερού και ξηραντήρες. Αφού μεταφέρεται εύκολα, είναι επίσης δημοφιλές και ως καύσιμο οικιακής θέρμανσης και ηλεκτρογεννητριών σε περιοχές εκτός του δικτύου των αγωγών φυσικού αερίου.

Τα πλεονεκτήματα του R-290 είναι ίδια με αυτά του ισοβουτανίου. Στον τομέα της ψύξης και του κλιματισμού, το προπάνιο έχει πολλές εφαρμογές. Είναι πιο κατάλληλο για υψηλές και μεσαίες θερμοκρασίες. Οι πιο συνηθισμένες εφαρμογές είναι για χρήση σε οικιακές συσκευές ψύξης (ψυγεία και καταψύκτες), με πάνω από

250 εκατομμύρια μονάδες που χρησιμοποιούν το προϊόν. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν μικρούς ψυκτικούς θαλάμους και αυτόματους πωλητές κ.α. .

Εν κατακλείδι, θα πρέπει να τονιστεί ότι στη διεθνή αγορά κυκλοφορούν μίγματα υδρογονανθράκων που καλύπτουν σχεδόν όλες τις συσκευές ψύξης και κλιματισμού, αντλίες θερμότητας, κ.ά., πολλά από τα οποία μπορούν να υποκαταστήσουν άμεσα τα R-12, R-22, R-134a, κ.λπ. Για παράδειγμα, το μείγμα R-290/R-600a δύναται να υποκαταστήσει άμεσα το R12 και το R134a. Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 4-6) δείχνει μερικές από τις βασικές εφαρμογές των υδρογονανθράκων ως υποκατάστατων των επιβλαβών ψυκτικών ουσιών. (Greenpeace,2003).

Πίνακας 4-6: Βασικές εφαρμογές των υδρογονανθράκων ως υποκατάστατων των επιβλαβών ψυκτικών ουσιών

Εφαρμογές υδρογονανθράκων ως ψυκτικά μέσα		
Σύνθεση ψυκτικού μέσου	Εύρος εφαρμογών	Υποκατάστατο των..
R600a	Υψηλές/μέσες θερμοκρασίες, οικιακός εξοπλισμός	R12, R134a
R600a/R290	Υψηλές/μέσες θερμοκρασίες, εμπορικός- οικιακός εξοπλισμός, κλιματιστικά αυτοκινήτων	R12, R134a
R290	Υψηλές/μέσες/χαμηλές θερμοκρασίες, βιομηχανική ψύξη και κλιματισμός, αντλίες θερμότητας, ψύκτες	R22, R404a, R407c, R507

4.3. Υδροφθοράνθρακες με χαμηλό δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη

Ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα φθοριούχα αέρια του θερμοκηπίου μπορεί να επιβάλλει περιοριστικά μέτρα για τη χρήση υδροφθορανθράκων στις ψυκτικές εγκαταστάσεις, αλλά αυτό δεν είναι υποχρεωτικό για το σύνολο τους. Υπάρχουν HFCs τα οποία έχουν δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη (GWP), το οποίο δεν εμπεριέχεται σε κάποια από τις διατάξεις του κανονισμού και πρέπει να ληφθούν υπόψιν για πιθανές εναλλακτικές λύσεις.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής θα παρουσιαστούν δύο από τους υποψήφιους υδροφθοράνθρακες: το 1,1-Διφθοροαιθάνιο (R-152a) και το φθοροαιθάνιο (R-161).

4.3.1. Το 1,1-Διφθοροαιθάνιο ως ψυκτικό μέσο

Το 1,1-διφθοροαιθάνιο (1,1-difluoroethane) είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και φθόριο και έχει μοριακό τύπο $C_2H_4F_2$, αλλά αποδίδεται και με τον ημισυντακτικό τύπο CH_3CHF_2 . Σε συνηθισμένες συνθήκες είναι άχρωμο αέριο. Οι φυσικές ιδιότητες του R-152a εμφανίζονται στον Πίνακα 4-7.

Πίνακας 4-7: Οι φυσικές ιδιότητες του R-152a

Φυσικές ιδιότητες	R-152a
Μοριακή μάζα (g/mol)	66,05
Σημείο τήξης (°C)	-117
Σημείο βρασμού (°C)	-25
Πυκνότητα (kg/m ³)	2,7014
Διαλυτότητα στο νερό	0,54% (0°C)

Η βασική εφαρμογή του R-152a είναι σαν ψυκτικό μέσο και ειδικότερα σε συστήματα κλιματισμού αυτοκινήτων. Πέρα από τη χρήση του ως ψυκτικό, το 1,1-διφθοροαιθάνιο χρησιμοποιείται συχνά ως προωθητικό αέριο καταναλωτικών προϊόντων αερολυμάτων, ιδιαίτερος εκείνων των πτητικών οργανικών ενώσεων. Επιπρόσθετα, επειδή το μοριακό βάρος του 1,1-διφθοροαιθανίου είναι 66, καθιστώντας το ένα χρήσιμο και βολικό εργαλείο για την ανίχνευση διαρροών στα συστήματα αερίων φασματομετρίας μαζών (Gas chromatography–mass spectrometry, GC-MS).

Το R-152a εξετάστηκε αρχικά σαν εναλλακτική λύση του 1,1,1,2-Τετραφθοροαιθάνιου (R-134a) στα συστήματα κλιματισμού αυτοκινήτων (όπως και το R-1234yf που θα παρουσιαστεί στη συνέχεια). Αρχικά, γιατί έχει μηδενικό ODP, αρκετά χαμηλότερο GWP (120 έναντι 1300), καθώς και μικρότερη ατμοσφαιρική διάρκεια ζωής (~ 1,5 έτος). Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει αρκετές μελέτες συγκριτικής ανάλυσης των δύο ψυκτικών μέσων με ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το R-152a έχει σχετικά μικρό GWP που είναι εντός των ορίων του F-Gas Regulation και είναι περίπου το 1/10 του R-134a. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με έρευνες το 1-1 διφθοροαιθάνιο έχει 10% μεγαλύτερο συντελεστή

αποδοτικότητας (Coefficient of performance) συγκριτικά με το R-134a (Palm,2011). Ταυτόχρονα, τα δύο ψυκτικά μέσα έχουν σχεδόν ίδιες καμπύλες πίεσης θερμοκρασίας, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα ελάχιστες αλλαγές στον εξοπλισμό. Παράλληλα, τα λιπαντικά και τα διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται στο R-134 μπορούν να χρησιμοποιηθούν αρμονικά με το R-152a. Επίσης ένα ακόμα πλεονέκτημα του R-152a είναι ότι οι διαρροές είναι μικρότερες από το R134a λόγω αφενός του μοριακού βάρους και αφετέρου των χαμηλότερων πιέσεων που επικρατούν σε ισοδύναμα συστήματα.

Ειδικότερα στα συστήματα κλιματισμού αυτοκινήτων, τα συστήματα που χρησιμοποιούν το 1,1-διφθοροαιθάνιο σαν ψυκτικό μέσο έχουν χαμηλότερες θερμοκρασίες εκτόνωσης και συνεπώς δεν υπάρχουν μεγάλες αυξήσεις θερμοκρασίας στο συμπιεστή και ταυτόχρονα οι πιέσεις αναρρόφησης είναι χαμηλότερες. Επίσης, η χρήση του R-152a επιφέρει μείωση κατά περίπου 10% στην ενεργειακή κατανάλωση του καυσίμου έναντι του R-134a (Baker, 2003). Τέλος, επειδή το 1-1 διφθοροαιθάνιο χαρακτηρίζεται μέτρια εύφλεκτο, θα πρέπει να χρησιμοποιείται πάντοτε με προσοχή και με τις απαραίτητες προφυλάξεις.

4.3.2. Το φθοροαιθάνιο ως ψυκτικό μέσο

Το φθοροαιθάνιο (R-161) είναι ένας υδροφθοράνθρακας για τον οποίον μέχρι στιγμής δεν υπάρχει αρκετή βιβλιογραφία και έρευνα, παρόλα αυτά έχει κάποιες θερμοδυναμικές ιδιότητες και πλεονεκτήματα που το χρήζουν σαν ένα από τα ψυκτικά μέσα που πρέπει να συμπεριληφθούν στα υποψήφια για την νέα εποχή σε αυτόν τον τομέα. Οι ιδιότητες του R-161 φαίνονται στον Πίνακα 4-8.

Πίνακας 4-8: Οι φυσικές ιδιότητες του R-161

Φυσικές ιδιότητες	R-161
Μοριακή μάζα (g/mol)	48,06
Σημείο τήξης (°C)	-102,2
Σημείο βρασμού (°C)	-37,6
Πυκνότητα (kg/m ³)	644
Διαλυτότητα στο νερό	102,2

Το R-161 έχει χρησιμοποιηθεί σε οικιακά κλιματιστικά και συστήματα κλιματισμού αυτοκινήτων και σαν μίγμα μαζί με άλλους υδροφθοράνθρακες σε οικιακά ψυγεία. Έχει προφανώς μηδενικό ODP και πολύ χαμηλό GWP (12), ενώ και η ατμοσφαιρική διάρκεια ζωής είναι ιδιαίτερα χαμηλή (0.041 έτη). Το μόνο σημείο που χρήζει προβληματισμού είναι ότι είναι ένα εύφλεκτο στοιχείο και θα πρέπει να ληφθούν μέτρα πρόληψης για την αντιμετώπισή του.

Η σύγχρονη βιβλιογραφία έχει σαν αντικείμενο τη συγκριτική ανάλυση του R-161 με διάφορα άλλα ψυκτικά μέσα. Αρχικά, οι Padalkar and Mali (2011) σύγκριναν το R-161 με τον υδροχλωροφθοράνθρακα R-22 και συμπέραναν ότι το R-161 έχει υψηλότερη ενεργειακή απόδοση, συγκρίσιμη ικανότητα ψύξης, χαμηλότερη θερμοκρασία εκτόνωσης, χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και μικρότερη φόρτιση ψυκτικού μέσου σε σχέση με τα συστήματα που χρησιμοποιούν το R-22. Παράλληλα, μια άλλη έρευνα κατέληξε στο ότι το R-161 – συγκριτικά πάντα με το R-22 – έχει κατά 2,2% αυξημένο βαθμό ενεργειακής απόδοσης (energy efficiency ratio), αλλά μειωμένη κατά 9,2% ικανότητα ψύξης, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η θερμοκρασία εκτόνωσης και το φορτίο του ψυκτικού μέσου κατά 45% . (Wu,2012)

Οι Xuan και Chen (2004) έβαλαν σε σύγκριση το R-161 με τον υδροφθοράνθρακα R-404a (με GWP 3922) και κατέληξαν στο ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες εξάτμισης ο συντελεστής αποδοτικότητας είναι παρόμοιος και στις δύο περιπτώσεις ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες το R-161 έχει υψηλότερο COP. Ο Xiao-hong (2012) παρουσίασε το R-161 σαν καλύτερη εναλλακτική λύση από τα R-410 και τα R-32, καθώς το COP του R-161 ήταν κατά 15% μεγαλύτερο σε σχέση με τα άλλα δύο. Όμως, η ικανότητα ψύξης του φθοροαιθανίου αποδείχθηκε πως ήταν η χαμηλότερη μεταξύ των τριών.

Ο M.Wu (2014) ανέπτυξε μια μεθοδολογία για να εξετάσει το κατά πόσο είναι εφικτή η αντικατάσταση του R-134a από το R-161. Η έρευνα του έδειξε για θερμοκρασίες εξάτμισης -5°C , 0°C , 5°C ο συντελεστής αποδοτικότητας ήταν υψηλότερος για το R-161. Επίσης, η ικανότητα ψύξης και η κατανάλωση ισχύος του συμπιεστή του R-161 ήταν περίπου 56% και 47% υψηλότερες από εκείνες του R-134a.

Η πιο πρόσφατη έρευνα που έχει γίνει είναι αυτή του N. Kothale (2016). Τα συμπεράσματα που βγήκαν από την έρευνα ήταν τα εξής: Βάσει των διαφόρων

θεωρητικών μελετών και πειραματικών ερευνητικών εργασιών, μπορεί να εξαχθεί ότι το R-161 με καλύτερες θερμοδυναμικές ιδιότητες μπορεί να χρησιμεύσει ως υποσχόμενη εναλλακτική λύση σε διάφορα ψυκτικά μέσα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως μίγμα (σε κατάλληλη αναλογία), έτσι ώστε να καταστείλει την εύφλεκτη φύση του. Ταυτόχρονα, αποδείχθηκε ότι η χρήση ψυκτικού μέσου R-161 δίνει συνολικά αυξημένη COP για το σύστημα. Παρά όλα αυτά τα πλεονεκτήματα, έχουν αναφερθεί πολύ λίγες πειραματικές έρευνες μέχρι στιγμής. Έτσι, υπάρχουν πολλά περιθώρια πειραματικής ερευνητικής εργασίας για την εφαρμογή του ψυκτικού μέσου R-161 ως εναλλακτικό ψυκτικό μέσο.

4.3.3. Το R-1234yf ως ψυκτικό μέσο

Το 2,3,3,3-τετραφθοροπροπένιο (R-1234yf) είναι μια υδροφθοροολεφίνη (HFO) με τον τύπο $CH_2 = CF_3CF_3$. Είναι άχρωμο αέριο και έχει προταθεί ως αντικαταστάτης του R-134a ως ψυκτικό μέσο στα κλιματιστικά αυτοκινήτων, με τους περισσότερους κατασκευαστές να έχουν ήδη κατασκευάσει μοντέλα με αυτό το ψυκτικό μέσο. Έχει GWP 4 (99,7% μικρότερο από αυτό του R-134a) και 400 φορές βραχύτερη διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα. Οι φυσικές ιδιότητες του R-1234yf παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-9.

Πίνακας 4-9: Οι φυσικές ιδιότητες του R-1234yf

Φυσικές ιδιότητες	R-1234yf
Μοριακή μάζα (g/mol)	114
Σημείο τήξης (°C)	95
Σημείο βρασμού (°C)	-30
Πυκνότητα (kg/m ³)	1,1 (@25°C υγρό)
Διαλυτότητα στο νερό (mg/l)	198,2 (24°C)

Δύο είναι οι πρόσφατες μελέτες που συγκρίνουν το R-1234yf με το R-134. Η πρώτη του J.Navarro (2013) κατέληξε στα εξής συμπεράσματα: Αρχικά, η ικανότητα ψύξης του R1234yf που χρησιμοποιείται ως «ανταλλακτικό» σε ένα σύστημα που είχε μέχρι πρότινος το R-134a είναι περίπου 9% χαμηλότερη από αυτή που

παρουσίαζε το R134a στο σύνολο των δοκιμών. Αυτή η διαφορά στις τιμές της ψυκτικής ικανότητας που επιτυγχάνεται με τα δύο ψυκτικά μέσα μειώνεται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία συμπύκνωσης και όταν χρησιμοποιείται εσωτερικός εναλλάκτης θερμότητας. Στη συνέχεια, η ογκομετρική απόδοση του R1234yf είναι περίπου 5% χαμηλότερη συγκριτικά με εκείνη του R134a. Τέλος, Οι τιμές του συντελεστή αποδοτικότητας που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας το R1234yf είναι από 5% έως και 30% χαμηλότερες από αυτές που λαμβάνονται με το R134a. Εδώ παρατηρήθηκε ότι όταν η θερμοκρασία συμπύκνωσης αυξάνεται από 40°C σε 60 °C, μειώνονται ακόμη περισσότερο στην περίπτωση χρήσης εσωτερικού εναλλάκτη θερμότητας.

Η δεύτερη έρευνα διεξήχθη από τον Y. Lee το 2012 και έδειξε παρόμοια αποτελέσματα με την προαναφερθείσα. Ο συντελεστής αποδοτικότητας του R-1234yf είναι από 0,8 έως 2,7% χαμηλότερος από εκείνον του R-134a, ενώ η ψυκτική ικανότητα είναι μειωμένη κατά 4%. Η θερμοκρασία εκτόνωσης του συμπιεστή με το ψυκτικό μέσο R-1234yf είναι κατά 6.4-6.7°C χαμηλότερη από αυτή του R-134a. Επιπρόσθετα, το ψυκτικό φορτίο του R1234yf είναι 10-11% χαμηλότερο από την τιμή του R-134a. Τέλος, η ερευνητική ομάδα καταλήγει στο συμπέρασμα ότι δεδομένου ότι το R-1234yf έχει μηδενικό ODP και πολύ χαμηλό GWP, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια μακροπρόθεσμη φιλική προς το περιβάλλον λύση για συστήματα κλιματισμού των αυτοκινήτων στο μέλλον με μικρές τροποποιήσεις.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με γνώμονα τα επιστημονικά ευρήματα, τις κανονιστικές απαιτήσεις και τις ανάγκες της αγοράς, κρίθηκε επιτακτικό να προωθηθεί μια νέα –τέταρτη– γενιά ψυκτικών μέσων, που καθιερώθηκαν στις αρχές της τρέχουσας δεκαετίας, με σκοπό να αντικαταστήσουν τα ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνταν από τον 20^ο αιώνα και μέχρι τις αρχές του 21^{ου} .

Τα βασικά κριτήρια επιλογής για τη νέα γενιά είναι αρχικά τα ψυκτικά μέσα να έχουν χαμηλό GWP - αρχικά 150 ή λιγότερο (για χρονικό διάστημα 100 ετών) – συν τις υφιστάμενες απαιτήσεις για καταλληλότητα, ασφάλεια και συμβατότητα των υλικών. Με την πρόβλεψη του σεναρίου για επιπρόσθετες περιβαλλοντικές ανησυχίες και με αφορμή την μελλοντική απόσυρση των φθοροχημικών ψυκτικών μέσων που πληρούν τα νέα όρια GWP, σύντομα (αλλά όχι πολύ σύντομα), η ατμοσφαιρική διάρκεια ζωής θα πρέπει επίσης να αποτελεί κριτήριο.

Ιδιαίτερα, η νέα γενιά πρέπει να προσφέρει υψηλή απόδοση, αλλιώς η στροφή προς την κατεύθυνση ψυκτικών μέσων χαμηλού GWP θα αντιστραφεί, και αντί να μειωθούν οι καθαρές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, θα αυξηθούν.

Πολλά ψυκτικά που θεωρούνται σήμερα ως νέες εναλλακτικές λύσεις, συμπεριλαμβανομένων πολλών HFCs, σύντομα θα μπορούσαν να γίνουν αντικείμενο κριτικής και ίσως ακόμα να οδηγούνταν σε αφανισμό. Δεδομένης της έλλειψης βιώσιμων επιλογών, οι μελλοντικές επιλογές ψυκτικού μέσου θα πρέπει να εξασφαλίζουν την ολοκληρωμένη εξέταση όλων των περιβαλλοντικών ζητημάτων από κοινού, με γενικές εκτιμήσεις, αντί για σποραδικές θεραπείες, που έχουν σαν αποτέλεσμα την ενδεχόμενη εξάλειψη μερικών καλών συνολικών εναλλακτικών για μικρά μειονεκτήματα με δυσδιάκριτες επιπτώσεις σε μεμονωμένα θέματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Calm, J. M. (2008). The next generation of refrigerants—Historical review, considerations, and outlook. *international Journal of Refrigeration*, 31(7), 1123-1133.
- [2] Midgley Jr, T., & Henne, A. L. (1930). Organic Fluorides as Refrigerants1. *Industrial & Engineering Chemistry*, 22(5), 542-545.
- [3] Levenhagen, J. I., & Spethmann, D. H. (1993). *HVAC controls and systems*. McGraw-Hill Professional.
- [4] Stand, A. Designation and safety classification of refrigerants. 2010-07-27)[2014-11-09]. *www.ashrae.org*.
- [5] Cengel, Yunus A. Θερμοδυναμική για μηχανικούς : Σύμφωνα με το σύστημα SI / Yunus A. Cengel, Michael A. Boles · μετάφραση Παναγιώτης Ε. Τσιακάρας, Ευθύμιος Κότσιαλος. - 7η έκδ. - Θεσσαλονίκη : Τζιόλα
- [6] Β. Δ. Παπαευθυμίου, Ψυκτικές και Κλιματιστικές Εγκαταστάσεις Ισχύος, Αθήνα 2006. Κουρεμένου Δ. “Ψυκτικές Μηχανές και Εγκαταστάσεις”, Εκδότης Ίδρυμα Ευγενίδου, 2001
- [7] Handbook, A. S. H. R. A. E. (2001). Fundamentals. *American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, Atlanta, III*.
- [8] <https://www.britannica.com/science/hydrofluorocarbon>
- [9] Langley Billy C.(1994): Refrigerant Management. The Recovery, Recycling, and Reclaiming of CFCs. Chapter 2: CFCs Their Problems and Alternatives. Types of Refrigerants (page 13). Delmar Publishers Inc.TM
- [10] McLinden, M. O., Klein, S. A., Lemmon, E. W., & Peskin, A. P. (2002). NIST Reference Fluids Thermodynamic Properties-REFPROP Ver. 7.0. *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA*.
- [11] Dincer, I. (2017). *Refrigeration systems and applications*. John Wiley & Sons.
- [12] ΥΠΕΧΩΔΕ, 2002, Εθνικό Πρόγραμμα μείωσης εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (2000-2010), Μάρτιος 2002
- [13] Cengel, Y. A. (1998). *Heat transfer: a practical approach*. WBC McGraw-Hill.
- [14] <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=888&language=en-US>
- [15] <http://www.ypeka.gr/?tabid=443>
- [16] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX:32006R0842>
- [17] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32006L0040>
- [18] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX%3A32014R0517>
- [19] Cavallini, A. (2004). Properties of CO₂ as a refrigerant. In *European Seminar-CO₂ as a refrigerant: theoretical and design aspects*.

- [20] Ammonia as a Refrigerant Position Document Committee (2002). Ammonia as a refrigerant. *www.ashrae.org*.
- [21] Lachner, F. F., Nellis, G. F., & Reindl, D. T. (2004). An Investigation into the Feasibility of the Use of Water as a Refrigerant.
- [22] Süß J. (2015). New ways to use water as a refrigerant. The institute of refrigeration
- [23] Wobst, E., Kalitzin, N., & Apley, R. (2004). Turbo water chiller with water as refrigerant.
- [24] http://www.grimsby.ac.uk/documents/frperc/research/aircycle_research.pdf
- [25] Butler, D. J. G., Giegel, A., & Russell, S. (2001). Using air for cooling. *Building Research Establishment Ltd*.
- [26] Granryd, E. (2001). Hydrocarbons as refrigerants—an overview. *International journal of refrigeration*, 24(1), 15-24.
- [27] http://www.lindeus.com/internet.lg.lg.usa/en/images/Linde%20R290%20Refrigerant%20Grade%20Propane138_11493.pdf?v=.
- [28] <http://www.greenpeace.org/greece/Global/greece/report/2006/10/326232.pdf>
- [29] Palm, B. (2007). Refrigeration systems with minimum charge of refrigerant. *Applied Thermal Engineering*, 27(10), 1693-1701.
- [30] Baker, J. A., Ghodbane, M., Scherer, L. P., Kadle, P. S., Hill, W. R., & Andersen, S. O. (2003). *R-152a refrigeration system for mobile air conditioning* (No. 2003-01-0731). SAE Technical Paper.
- [31] Padalkar, A., 2011, Prospective of HFC-161 as an alternative to HCFC-22 in air conditioners, The 23rd IIR International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic: ID: 920.
- [32] Wu, Y., Liang, X., Tu, X., & Zhuang, R. (2012). Study of R161 refrigerant for residential air-conditioning applications.
- [33] Xuan, Y., Chen G., 2004, Experimental study on HFC-161 mixture as an alternative refrigerant to R502, *Int. J. Refri.*, vol. 28, no. 3 : 436-441.
- [34] Han, X. H., Qiu, Y., Li, P., Xu, Y. J., Wang, Q., & Chen, G. M. (2012). Cycle performance studies on HFC-161 in a small-scale refrigeration system as an alternative refrigerant to HFC-410A. *Energy and Buildings*, 44, 33-38.
- [35] Wu, M., Yuan, X. R., Xu, Y. J., Qiao, X. G., Han, X. H., & Chen, G. M. (2014). Cycle performance study of ethyl fluoride in the refrigeration system of HFC-134a. *Applied Energy*, 136, 1004-1009.
- [36] Kothale, N., Mali, K., Nimbalkar, S. (2016). Study of R-161 refrigerant as an Alternate Refrigerant to various other refrigerants. *International Journal of Current Engineering and Technology*

[37] Navarro-Esbrí, J., Mendoza-Miranda, J. M., Mota-Babiloni, A., Barragán-Cervera, A., & Belman-Flores, J. M. (2013). Experimental analysis of R1234yf as a drop-in replacement for R134a in a vapor compression system. *international journal of refrigeration*, 36(3), 870-880.

[38] Lee, Y., & Jung, D. (2012). A brief performance comparison of R1234yf and R134a in a bench tester for automobile applications. *Applied Thermal Engineering*, 35, 240-242.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

