

# Djelatne tvari u termodinamičkim procesima

---

**Mabić, Miro**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:172599>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

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



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Miro Mabić

DJELATNE TVARI U TERMODINAMIČKIM PROCESIMA  
WORKING MEDIA IN THERMODYNAMIC PROCESSES

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Veljko Filipan

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof.dr.sc. Veljko Filipan

izv.prof.dr.sc Igor Sutlović

prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2018

## ZAHVALA

Zahvaljujem svima koji su mi pomogli prilikom izrade ovog završnog rada, a posebno zahvaljujem svom mentoru prof.dr.sc. Veljku Filipanu na strpljenju, te na svim korisnim savjetima, preporukama i smjernicama.

## SAŽETAK RADA

U radu su navedene najčešće korištene radne tvari u termodinamičkim procesima i opisana su njihova svojstva. Uz vodenu paru i zrak kao radne tvari, najviše se pozornosti obraća na rashladne tvari kao što su amonijak, freoni i ugljikov dioksid, koji su se kroz 20 st. smjenjivali kao vodeće radne tvari u rashladnim procesima. Korišten je program REFPROP koji sadrži sve informacije o radnim tvarima. Pomoću njega ispisani su dijagrami (T,s, h,s, p,v) i tablice svojstava. Postoji velik broj radnih tvari, zato će pobliže biti opisane najčešće korištene radne tvari u industriji, te protokoli i zakoni koji su doneseni zbog štetnog utjecaja na okoliš (oštećuju ozonski omotač i utječu na globalno zatopljenje) .

Ključne riječi:

Radne tvari, REFPROP, vodena para, zrak, amonijak, freoni, ugljikov dioksid, Montrealski protokol

## ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on the most used working media in thermodynamic processes and describes their properties. It does not only deal with working media such as air and water steam, but also refrigerants such as ammonia, freon and carbon dioxide, which replaced one another in the role of the main working fluid in cooling systems. Data for this thesis were obtained through the REFPROP program. It is a program that contains all the information about working media. All the diagrams, properties and examples of the working media demonstrated in the work are based on the REFPROP program. Due to the large number of working media, this work analyses only a few of them and mentions protocols and laws that are made because of their harmful environmental impact.

Keywords:

Working media, REFPROP, water steam, air, ammonia, freon, carbon dioxide, Montreal protocol

## Tablica sadržaja

1. <b>UVOD</b> .....	1
2. <b>OPĆI DIO</b> .....	2
2.1. Opći razvoj termodinamike.....	2
2.2. Osnovni pojmovi i značenje.....	2
2.3. Općenito o radnim (djelatnim) tvarima.....	3
2.4. Toplinska svojstva i promjene stanja realnih plinova (radnih tvari).....	4
2.4.1. Prijelaz tekućine u pregrijanu paru.....	6
2.4.2. Toplinski dijagrami i tablice.....	6
2.5. REFPROP.....	10
3. <b>RADNE (DJELATNE) TVARI KORIŠTENE U INDUSTRIJI I NJIHOVA TERMODINAMIČKA SVOJSTVA</b> .....	13
3.1. Voda-vodena para.....	13
3.2. Zrak ( $N_2 + O_2$ ).....	17
3.3. Radne tvari u rashladnoj tehnici.....	20
3.4. Svojstva rashladnih tvari i njihovo međunaravno označavanje.....	21
3.5. Amonijak ( $NH_3$ ).....	25
3.6. Freoni.....	29
3.6.1. Freon 12 ( R-12).....	30
3.6.2. Freon 22 ( R- 22).....	33
3.6.3. Freon R-134a.....	35
3.7. Ugljikov dioksid ( $CO_2$ ).....	38
4. <b>UTJECAJ DJELATNIH TVARI NA OKOLIŠ</b> .....	42
4.1. Montrealski protokol.....	42
4.2. Kyoto protokol.....	45
4.3. Zamjenske i ekološki prihvatljive radne tvari.....	49
5. <b>ZAKLJUČAK</b> .....	51
6. <b>POPIS OZNAKA I INDEKSA</b> .....	52
7. <b>LITERATURA</b> .....	53
<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	55

# 1. Uvod

Djelatne tvari u termodinamičkim procesima su tvari koje služe kao prijenosnik energije i bez njih se termodinamički procesi ne bi mogli odvijati. Termodinamički procesi (desnokretni i ljevokretni procesi) koji se odvijaju u postrojenjima i strojevima kao što su toplinski strojevi, parno turbinska postrojenja, plinsko turbinska postrojenja, motori sa unutarnjim izgaranjem, rashladni uređaji itd., moraju imati djelatnu tvar koja je glavni prijenosnik energije i bez koje se takvi procesi ne bi ni odvijali.

Vodena para kao radni medij zaslužna je za proizvodnju 85% električne energije na svijetu. Zrak kao radni medij koristi se u mnogim procesima kao čisti fluid, a često i u smjesi sa nekim drugim gorivom. Zatim, najveći naglasak je na rashladnim medijima, kojih ima najviše i oni su uz fosilna goriva najveći onečišćivači zraka. Kroz povijest su se mjenjali rashladni mediji u rashladnim uređajima. Među prvima su se koristili amonijak, sumporov dioksid, metil klorid i nakon mnogih nesreća s njima, jer su to otrovni mediji, uvode se freoni za koje će se kasnije uspostaviti da oštećuju ozonski omotač. Upotreba freona će biti kasnije ograničena, pa skoro i potpuno obustavljena Montrealskim protkolom. Danas se sve više nastoje koristiti zamjenske tvari za freone koji su ekološki prihvatljiviji, te rashladne tvari koje imaju lošija rashladna svojstva, ali bez ikakvih negativnih utjecaja na okoliš.

U radu će se koristiti program REFPROP, koji služi kao baza podataka najčešće korištenih radnih tvari u industriji. Za navedene primjere radnih tvari bit će ispisane njihove najbitnije informacije kao što su molarna masa, temperature trojne točke, tlak, temperatura i gustoća u kritičnoj točki, područje primjene određenog fluida itd.

## 2. Opći dio

### 2.1. Opći razvoj termodinamike

Termodinamika kao znanost jače se razvija od početka devetnaestog stoljeća na temeljima prirodnih znanosti. Bazira se na iskustvenim zakonima na temelju opažanja u prirodi i tehničkim procesima, a poticaj njezinom razvoju dala je industrijska revolucija, posebice potreba za razumijevanjem, razvojem i usavršavanjem toplinskih pogonskih strojeva. Procvat je doživjela u drugoj polovici 19. i početkom 20. stoljeća kada su spoznate osnovne zakonitosti i kad je izgrađen logičan i koherentan sustav. Termodinamika je vrlo široka i obuhvatna znanost te se danas dijeli na niz grana koje posebnu pozornost posvećuju samo pojedinim aspektima. Uobičajeno se dijeli na : opću, kemijsku, tehničku itd. Tehnička termodinamika proučava pretvorbe prijelaznih oblika energije (toplina, mehanički rad) i promjene stanja radnih tvari u tehničkim sustavima i uključuje proračune procesa (prvenstveno procjenu učina i djelotvornosti procesa strojeva i uređaja). Radne (djelatne) tvari u termodinamičkim procesima promatraju se kao neprekinuta sredina (kontinuum) i to na makroskopskoj razini preko izravno ili neizravno mjerljivih makroskopskih veličina stanja.

### 2.2. Osnovni pojmovi i značenje

- Termodinamički sustav – dio prirodne ili tehničke sredine odabran za proučavanje.
- Granica sustava – zamišljena razdjelnica koja obuhvaća sve članove sustava i razdjeljuje sustav od okoline (sve što se nalazi izvan granice promatranog sustava). Razlikujemo: otvoreni, zatvoreni i izolirani sustav.
- Termodinamičko (toplinsko) stanje – svojstvo sustava, sklop fizičkih svojstava (veličina stanja) tijela definirano posredstvom makroskopskih mjerljivih veličina. Svakom stanju odgovara jednoznačan skup međusobno povezanih svojstava, tzv. veličina stanja. Stanje može biti ravnotežno ili neravnotežno.
- Veličina stanja – fizičko svojstvo radne (djelatne) tvari koje se može neposredno ili posredno izmjeriti, tj. čija se vrijednost može odrediti kvantitativno. Iznos veličine stanja ne ovisi ni o čemu izvan radne tvari niti o načinu kako je tvar došla u dotično stanje. Ekstenzivna veličina stanja ovisi o količini tvari u sustavu, dok intenzivne veličine stanja ne



ovise o veličini stanja. Veličine stanja radne tvari su: Osnovne (masa i količina tvari, apsolutni tlak, apsolutna temperatura, specifični volumen) i toplinske (unutarnja energija, entalpija, entropija).

- Termodinamički proces – proces u kojem se u promatranom sustavu mijenja termodinamičko stanje tijekom vremena, tj. mijenja se barem jedna veličina stanja. Imamo ravnotežnu promjenu stanja i neravnotežnu, tj. imamo povratne (reverzibilne) i nepovratne (ireverzibilni) procese. Svaki ravnotežni proces je povrativ (idealizirani procesi), a neravnotežni procesi su nepovrativi (stvarni proces). Također razlikujemo stacionarne procese koji su vremenski ustaljeni i nijedna veličina s vremenom se ne mijenja i nestacionarne procese s vremenskom promjenom bar jedne veličine.
- Kružni procesi – termodinamički proces u kojem se nakon niza uzastopnih promjena radna tvar ponovo vraća u početno stanje. Svaki se kružni proces sastoji od nekoliko sljednih promjena stanja. Razlikujemo desnokretne i ljevokretne kružne procese. Desnokretni kružni procesi su procesi u smjeru kazaljke na satu i temelj su rada realnih toplinskih strojeva i uređaja. Ljevokretni kružni procesi su procesi u obrnutom smjeru od kazaljke na satu i temelj su rada realnih rashladnih uređaja.  
Kružni procesi su važni za praktičnu primjenu u tehnici jer se na taj način proces može opetovano ponavljati željeni broj puta, a stroj ili uređaj u kojem se proces provodi može trajno obavljati namijenjenu zadaću.

### 2.3. Općenito o radnim (djelatnim) tvarima

Da bi se odvijao kružni termodinamički proces potrebna je **radna ili djelatna tvar (radni medij)** koja je glavni prijenosnik energije i bez kojeg toplinski i rashladni uređaji ne bi mogli ni funkcionirati. Radna tvar može biti tekućina ili plin. Kemijski sastav radne tvari može biti čista kemijska tvar (elementarne tvari i kemijski spojevi) kao npr. vodik, helij, argon ili radna tvar može biti isto smjesa kemijskih tvari kao zrak, smjesa zraka i goriva, dimni plinovi itd. Radne tvari možemo podijeliti i s obzirom na procese u kojima sudjeluju.

Radna tvara koja sudjeluju u desnokretnim procesima, toplinskim strojevima, u kojima se dobiva mehanička energija, (kao što je npr. Rankinov ciklus na osnovu kojeg se dobiva 85% električne energije na svijetu) je vodena para, iako se mogu koristiti i pare drugih tekućina

kao živa ili niži zasićeni ugljikovodici supstituirani halogenim elementima- freoni. U plinsko turbinskim postrojenjima u kojima se također dobiva mehanički rad, radna tvar s obzirom na to je proces zatvoren, otvoren ili poluotvoren može biti zrak, smjesa zraka i plinova izgaranja tekućih ili plinovitih goriva jer čestice pepela krutih goriva nepovoljno utječu na lopatice turbine. Uz zrak, u plinsko turbinskim postrojenjima radni medij mogu biti i drugi plinovi kao vodik ili helij. Motori sa unutrašnjim izgaranjem također se primjenjuju za proizvodnju mehaničke energije, odnosno kao pogonski motori automobila, brodova, zrakoplova, lokomotiva, dizalica itd. Radni medij u takvim motorima je smjesa zraka i lakozapaljivog goriva. Kao gorivo primjenju se lako hlapljivi naftni derivati (benzin), gorivi plinovi, alkohol, teži derivati nafte (dizel) i plinska goriva.

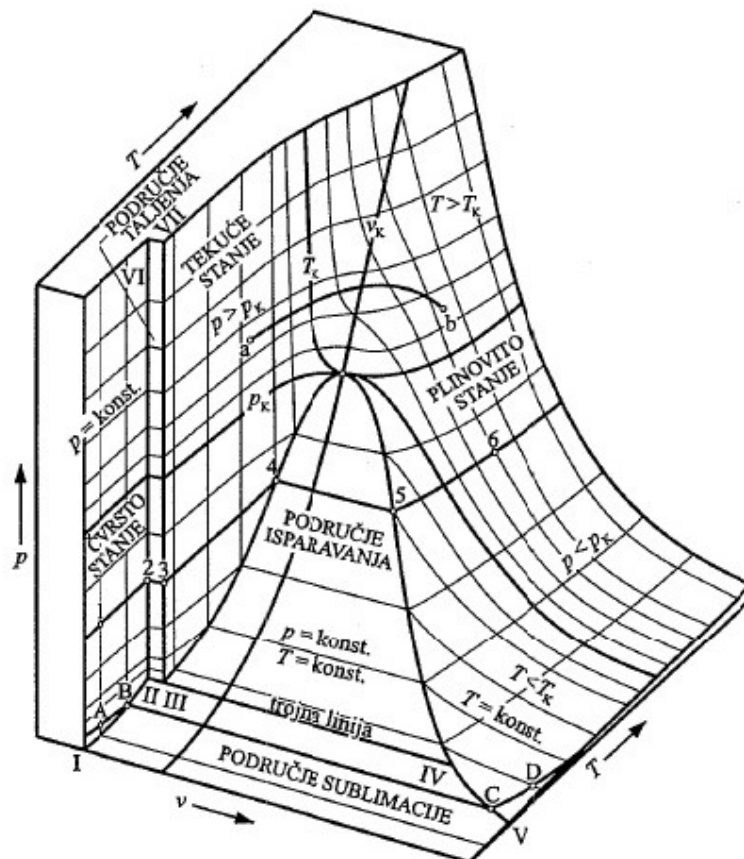
Ljevokretni procesi se odvijaju u uređajima za dobivanje niskih temperatura kod rashladnih procesa, sa svrhom odvođenja topline iz prostora (spremnika) niže u prostor (spremnik) više temperature. Takvi uređaji nazivaju se transformatori topline i obuhvaćaju široko područje, pa tako imamo parne rashladne uređaje, apsorpcijske, plinske, kriogene, toplinske pumpe i kombinirane uređaje. U takvim procesima, naravno, sudjeluje rashladna radna (djelatna) tvar koja prenosi toplinu s tijela niže na tijelo više temperature. U rashladnim uređajima postoje razne radne tvari kao što je amonijak ( $\text{NH}_3$ ), freoni (niži ugljikovodici kao metan( $\text{CH}_4$ ), etan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propan( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) supstituirani halogenim elementima: fluor (F), klor (Cl) ili brom (Br) ),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , zasićeni ugljikovodici nižeg reda supstituirani fluorom od kojih su značajni difluormetan  $\text{CH}_2\text{F}_2$  (HFC 32), pentafluormetan  $\text{C}_2\text{HF}_5$  (HFC 125), tetrafluoretan  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$  (HFC 134a).

## **2.4. Toplinska svojstva i promjene stanja realnih plinova (radnih tvari)**

Kod homogenih radnih tvari u ravnotežnom stanju osnovne termodinamičke veličine stanja međusobno su povezane jednačinom stanja. Za neke (idealizirane) radne tvari oblik plohe se može opisati jednostavnim matematičkim izrazima, dok je kod realnih radnih tvari potrebno koristiti vrlo složene funkcije. Kod idealnih plinova može se zanemariti utjecaj međumolekularnih sila i volumen samih molekula. Za takve plinove vrijedi  $pv/RT=1$ . U energetskim uređajima primjenjuju se radni mediji sa svojstvima realnih plinova i kod njih se međumolekularne sile ne mogu zanemariti niti volumen samih molekula. Za takve plinove vrijedi  $pv/RT \neq 1$ . Svojstva realnih plinova razlikuju se kvantitativno i kvalitativno od svojstava

idealnih plinova, a za njih ne vrijedi jednačina stanja kakva vrijedi za idealne –  $pV=RT$ , pa je u posljednjih sto godina izvedeno mnoštvo jednačbi za realne plinove, a jedna od prvih je J.D. Van der Waalsova-  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) * (v - b) = RT$  (gdje član  $a/v^2$  uzima u obzir međumolekularne sile koje doprinose porastu unutarnjeg tlaka u odnosu na vanjski koji se mjeri, a veličina  $b$  je granični volumen oko molekula koji ograničava prostor za slobodno gibanje molekula). Međutim nijedna predložena jednačina ne daje dovoljno točne rezultate koji bi u potpunosti zadovoljili termodinamičke proračune. Toplinska svojstva realnih plinova prikazuju se u tablicama i pomoću dijagrama na temelju mjernih podataka.

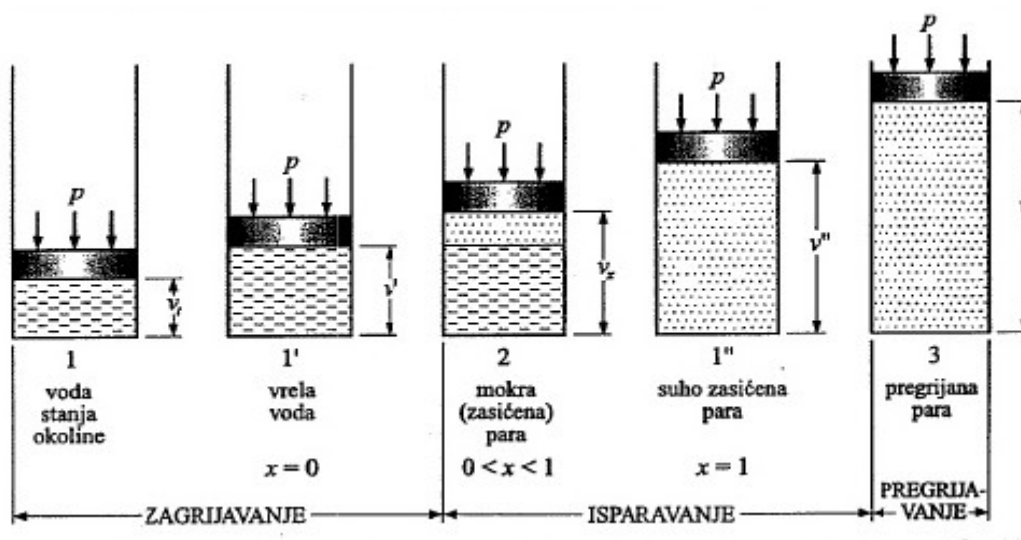
Promjene stanja radne tvari i međusobni odnosi triju osnovnih termodinamičkih veličina (tlaka, volumena i temperature) mogu se prikazati u  $p,v,T$  prostornom koordinatnom sustavu. (slika1.)



Slika 1. Agregatne pretvorbe u  $p,v, T$  dijagramu.

### 2.4.1. Prijelaz tekućine u pregrijanu paru

U toplinskoj i rashladnoj tehnici primjenjuju se kao djelatne tvari, što je već spomenuto, različite tekućine i njihove pare, kao npr. amonijak, freoni, zrak itd. Proces pretvorbe tekućine u pregrijanu paru prikazan je na primjeru vode kao najraširenijeg radnog medija u toplinskom inženjerstvu, na slici 2.



Slika 2. Zagrijavanje, isparavanje i pregrijavanje uz konstantan tlak.

### 2.4.2. Toplinski dijagrami i tablice

U proračunima toplinskih i rashadnih uređaja često se primjenju dijagrami i tablice koji obuhvaćaju svojstva radnih medija u idealnom i realnom stanju, a izvedeni su na temelju teorijskih vrijednosti i mjernih podataka. Svaki je termodinamički dijagram realnog medija fazni, a područja dvofaznih stanja izražavaju se površinama ili duljinama. Projekcijom trodimenzionalnog sustava  $p, v, T$  dobivaju se  $p, v$ ,  $p, T$  i  $T, v$  dijagram. Uz  $p, v$  dijagram u kojem se rad predočuje kao površina, koristi se još i  $T, s$  dijagram u kojem se izmjenjena toplina prikazuje kao površina. U procesima s vodenom parom koristi se još i  $h, s$  dijagram u kojem se toplina prikazuje kao duljine.

Opis i svojstva toplinskih dijagrama i tablica bit će prikazana na primjeru vode kao i primjer prijelaza vode iz tekućine u pregrijanu paru. Prijelaz tekućine u pregrijanu paru prikazan je komparativno u  $p, v$  (slika 3.),  $T, s$  (slika 4.) i  $h, s$  (slika 5.) dijagramima te označenim točkama 1, 1', 2, 1'', 3.

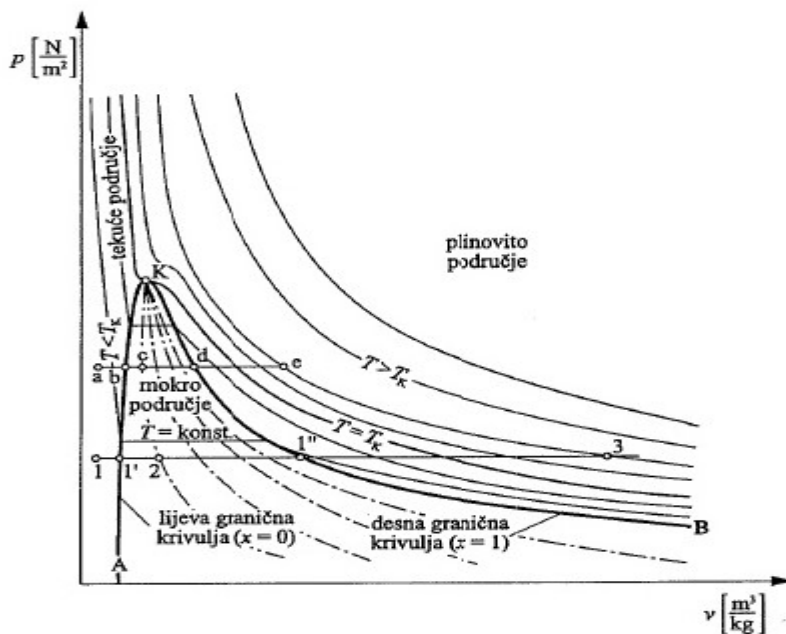
Provodi li se proces dovoda topline pri višem tlaku (stanja a,b,c,d,e, sl. 3.,4. i 5.), isparavanje se odvija na višoj temperaturi, a sa sniženjem tlaka snižava se i temperatura isparavanja. Iz dijagrama slijedi da se s povišenjem tlaka, tj. temperature, smanjuje toplina isparavanja, te se u kritičnoj točki (K) dobiva vrijednost nula. Geometrijsko mjesto točaka koje označavaju stanje vrele tekućine (linija A, K) naziva se lijeva ( $p,v,T,s$  dijagram) ili donja ( $h,s$  dijagram) granična krivulja. Linija B,K, odnosno geometrijsko mjesto točaka koje određuju stanje suhozasićene pare naziva se desna ( $p,v,T,s$  dijagram) ili gornja ( $h,s$  dijagram) granična krivulja. Obje krivulje sastaju se u kritičnoj točki (K). Prema tome, spojnica svih vrelišta (A,K) i spojnica svih rosišta (B,K) dijeli dijagram na tekuće, mokro (zasićeno) i pregrijano (plinovito) područje.

Stanja vrele tekućine označavaju se slovima s apostrofima ( $v', h', u', s'$ ), a suho zasićene pare dvostrukim apostrofom ( $v'', h'', u'', s''$ ), te su u načelu prikazana tabelarno.

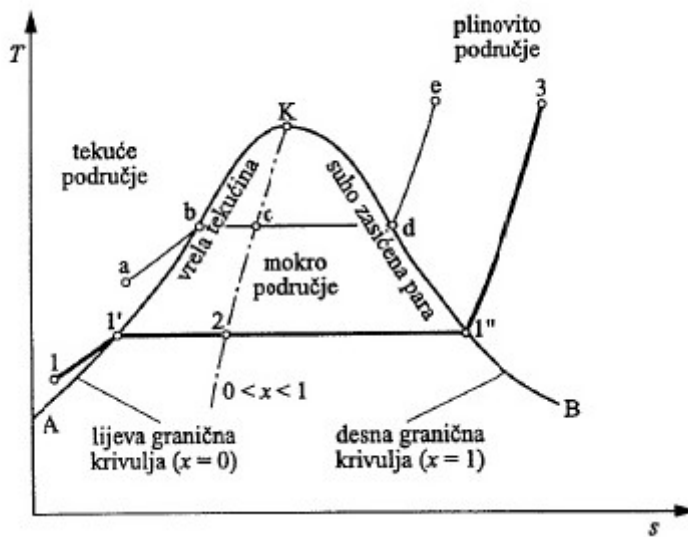
Promatra li se prijelaz tekućine u suho zasićenu paru, vidi se da se s povišenjem tlaka isparavanja, povećava jedinični volumen tekućine  $v'$ , sve dok se ne postigne ravnoteža. Ovo stanje odgovara kritičnoj točki (K) u kojoj tekućina i para imaju jednake termodinamičke parametre, što znači da su svojstva tekućine i pare jednaka, te nema prijelaza faza. Osnovne termodinamičke veličine u kritičnoj točki ( $T_k, p_k, v_k$ ) razlikuje se za svaki medij. Isparavanje i kondenzacija mogući su samo na temperaturama nižim od kritične temperature, što znači da pri temperaturama jednakim ili višim od  $T_k$ , bez obzira na povišenje tlaka, nema prijelaza faza.

Jedinični volumen, entropija, entalpija pregrijane pare (stanje 3, sl 3.,4.,5.) za zadani tlak i temperaturu mogu se dobiti računskim putem ili očitavanjem iz tablica ili dijagrama.

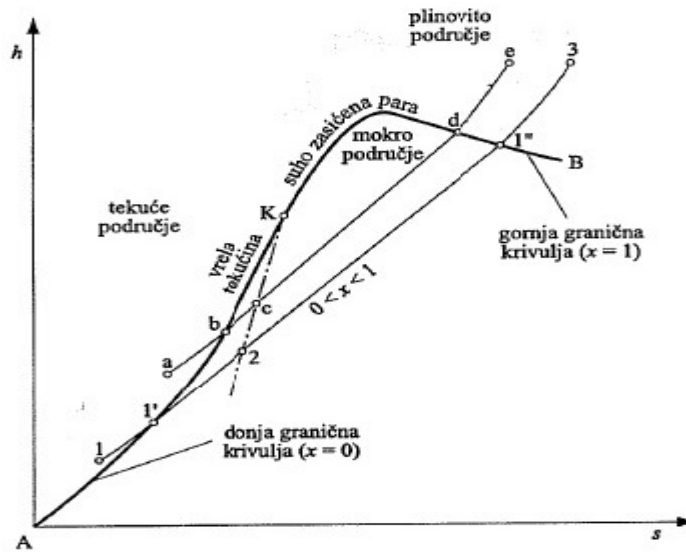
Općenito, veličine stanja na graničnoj krivulji uobičajno se prikazuju tabelarno kao funkcija tlaka, odnosno temperature zasićenja. Parametri vrele tekućine označavaju se oznakom ('), suho zasićene pare ("), osim tlaka i temperature koji nemaju tih oznaka, jer su tokom procesa isparavanja tj. kondenzacije konstantni. Veličine stanja pregrijane pare također se prikazuju tablarano ili grafički. Pritom se najčešće koriste  $T,s$  ili  $h,s$  dijagrami, dobiveni prenošenjem brojčanih vrijednosti iz tablica.



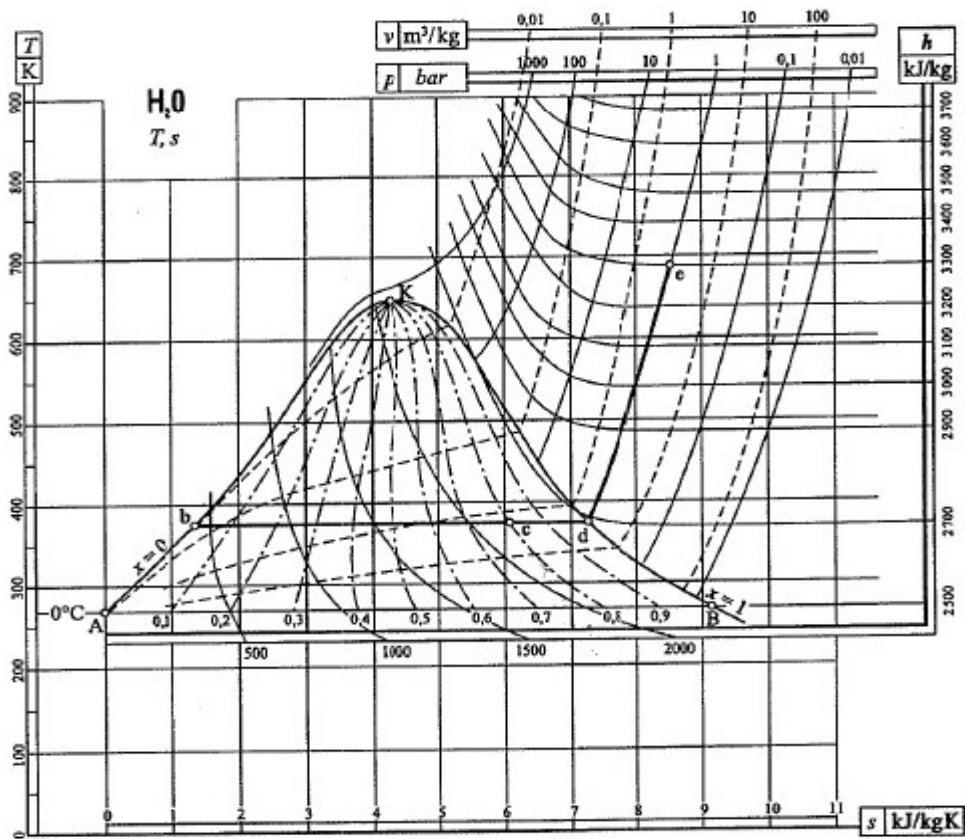
Slika 3. Izabrano zagrijavanje, isparavanje i pregrijavanje u  $p, v$  dijagramu (oznake stanja odgovaraju oznakama na slici 2.)



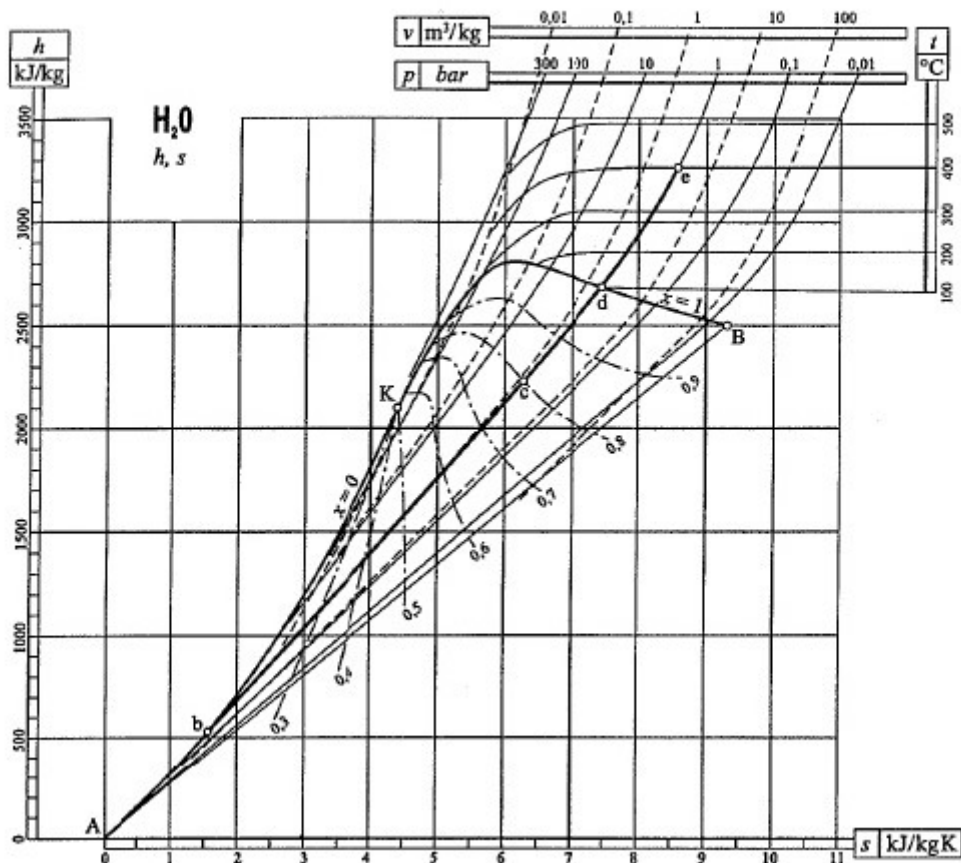
Slika 4. Izabrano zagrijavanje, isparavanje i pregrijavanje u  $T, s$  dijagramu (oznake stanja odgovaraju oznakama na slici 2.)



Slika 5. Izabrano zagrijavanje, isparavanje i pregrijavanje u  $h,s$  dijagramu (oznake stanja odgovaraju oznakama na slici 5.)



Slika 6.  $T,s$  dijagram za vodu.



Slika 7. h,s dijagram za vodu.

## 2.5. REFPROP

REFPROP je skraćenica za REFerence fluid PROPERTIES. Ovaj program je razvijen od NIST-a (National Institute of Standards and Technology) u SAD-u i on omogućava uvid u termodinamičke tablice i dijagrame i uvid u prijenosna svojstva industrijski bitnih fluida i njihovih smjesa. REFPROP se bazira većinom na čistim fluidima i njihovim smjesama trenutno dostupnim, a pritom se naglasak najviše stavlja na rashladne tvari i ugljikovodike. Program sadrži ugrađena tri modela za termodinamička svojstva čistih tvari, a to su: eksplicitne jednadžbe Helmholtzove energije, modificirana Benedict-Webb-Rubin jednadžba stanja i prošireni model korespondentnih stanja (ECS model). Za termodinamička svojstva smjesa koristi se model koji primjenjuje pravila mješanja na Helmholtzovu energiju komponenata : koristi funkciju odstupanja od idealnog mješanja.



Za programiranje baze podataka i unošenje svojstava fluida zaslužni su:

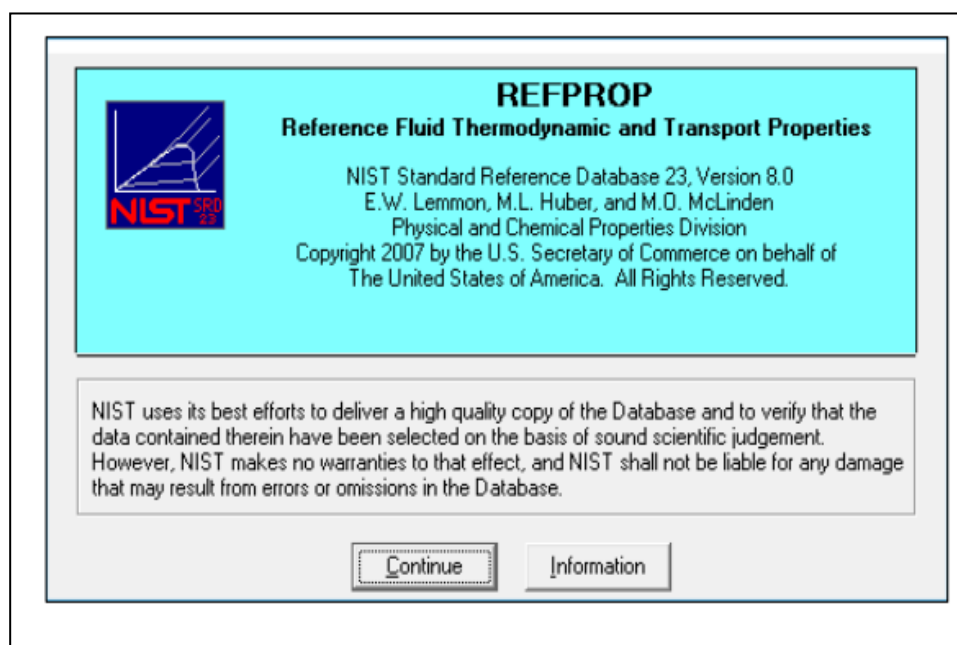
Eric W. Lemmon, Ian H. Bell, Marcia L. Huber, and Mark O. McLinden

Applied Chemicals and Materials Division

National Institute of Standards and Technology

Boulder, CO 80305

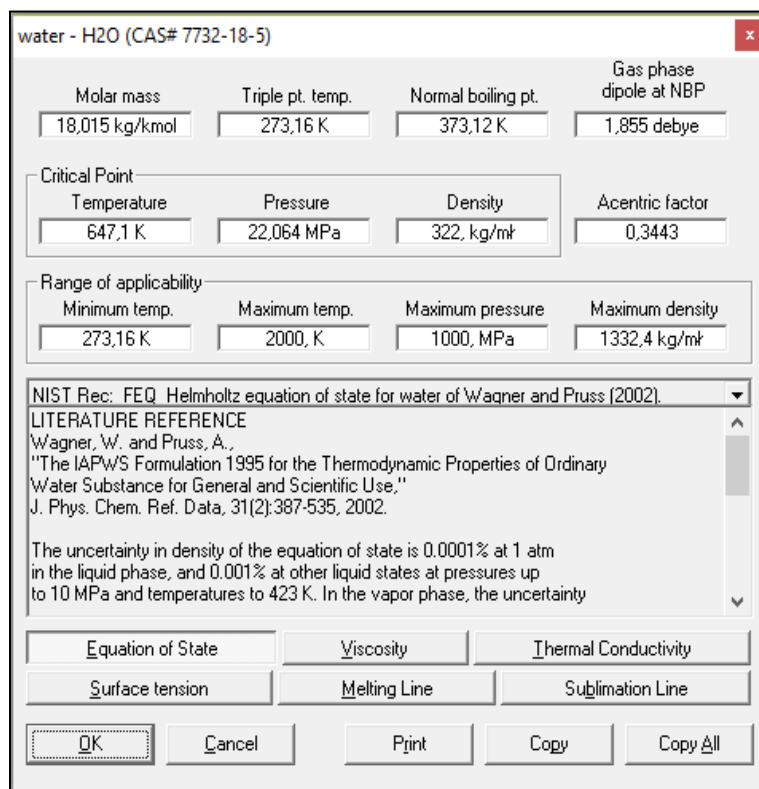
REFPROP se sastoji od grafičkog sučelja i FORTRAN podprograma implementiranog u različite modele za određivanje svojstava fluida. Dvoklikom na ikonu programa pojavljuje se zaslون koji pokazuje naslov, verziju, autore i kratak opis programa prikazan na Slici 8. Klikom na „Continue“ pokreće se program.



Slika 8. Sučelje programa REFPROP

Program sadrži alatnu traku i to File, Edit, Options, Substance, Calculate, Plot, Window, Help, Cautions. Klikom na opciju „Substance“ biramo fluid s kojim želimo raditi. U programu postoji oko 85 radnih tvari čistih fluida i 55 primjera smjesa najčešće korištenih u industriji. Postoji također opcija kojom možemo sami definirati vlastitu smjesu. Za svaku odabranu tvar ili smjesu možemo klikom na opciju „info“ iščitati njezina svojstva kao što su molarna masa, temperature trojne točke, temperatura vrelišta, tlak, temperatura i gustoća u kritičnoj točki, područje primjene ( maksimalni tlak, minimalna i maksimalna temperatura i

maksimalna gustoća), viskoznost, toplinska vodljivost, faktor acentričnosti itd. (slika 9. Svojstva vode)



Slika 9. Svojstva vode

Ako na alatnoj traci kliknemo na opciju „Options“ i zatim kliknemo na „Units“ možemo mijenjati sustave mjernih jedinica za veličine stanja. Tako imamo izbora između npr. SI sustava, molar SI, mks, cgs, Mixed, English, Unitless itd.

Kada želimo nacrtati neki dijagram idemo na opciju „Plot“ na alatnoj traci i zatim biramo neki od dijagrama (T,s, h,s, p,v, itd.). Zatim možemo također birati područje u kojem želimo veličine stanje na našem dijagramu, od početne do krajnje vrijednosti s određenim korakom.

Sve upute vezane uz program REFPROP i kakve sve opcije sadrži možemo naći na službenim stranicama NIST-a pod opcijom dokumenti – „REFPROP documentation“.

### **3. Radne (djelatne) tvari korištene u industriji i njihova termodinamička svojstva**

Radne tvari su, kako je već spomenuto, osnova termodinamičkog procesa i bez njih zapravo ništa ne bi funkcioniralo, jer su oni prenosioci energije. Ekonomičnost, konstrukcija i veličina toplinskih i rashladnih uređaja uvelike ovisi o svojstvima radne tvari. Već smo spomenuli neke radne tvari i u ovom dijelu će se поближе proći kroz primjere i svojstva radnih tvari.

#### **3.1. Voda - vodena para**

Vodena para je plinovito stanje vode, tj. nalazi se u stanju blizu kondenzacije tako da je sa razmjerno slabim ohlađivanjem ili povećanjem vanjskog tlaka možemo pretvoriti u tekućinu. Sastoji se od slobodnih lebdećih molekula vode ( $H_2O$ ). Nastaje hlapljenjem i isparavanjem vode ili sublimacijom leda. Vodena para je bezbojan plin. Pri standardnom atmosferskom tlaku ( $101\,325\ Pa$ ) voda vrije na  $100\ ^\circ C$ .  $1\ kg$  vode prelazi u  $1,673\ m^3$  vodene pare za što je potrebna energija od  $2,257\ kJ$ . Vodena para u atmosferi je najzastupljeniji i najučinkovitiji staklenički plin i uzrokuje to da je temperatura na zemlji oko  $15\ ^\circ C$ , što je pogodno za život i razvoj živih bića.

Sa termodinamičkog gledišta vodena para ima veliku ulogu. U tehnici toplinskih strojeva i toplinskom inženjerstvu vodena para je najzastupljenija. Vodena para je tijekom 19. stoljeća postala primarna pokretačka snaga industrije i prometa, pa se to stoljeće ponekad naziva stoljeće pare. Danas vodena para ima također jako veliku ulogu u industriji, pogotovo u toplanama, termoelektranama, kombiniranim elektranama i nuklearnim elektranama što nam govori podatak da se 85% električne energije dobije iz postrojenja u kojima je radna tvar vodena para.

Kako je već rečeno, vodena para se najviše koristi u postrojenjima za dobivanje električne energije i toplinske energije. Postrojenja koja proizvode samo električnu energiju nazivaju se elektrane ili kondenzacijska postrojenja. Ovdje se dio energije sadržane u pari pretvara u električnu energiju, a para kondenzira u kondenzatoru i time se gubi dio toplinske energije. Postrojenja koja proizvedu i električnu energiju i toplinsku (paru ili vruću vodu) nazivaju se toplane ili termoelektrična postrojenja. Vodena para se u takvim postrojenjima dobiva u

kotlovima, zagrijavanjem vode pomoću fosilnih goriva. U nuklearnim postrojenjima za dobivanje električne energije izvori tj. primarni oblici energije koji služe za nastanak vodene pare u reaktorima su nuklearna goriva.

Tijekom procesa mijenja se agregatno stanje vode iz tekućeg u plinovito i obrnuto, pa su uz turbinu potrebni kotao, pumpa i kondenzator. Prema tome, proces se provodi u četiri posebne jedinice. Isparavanje i kondenzacija su popraćeni znatnim promjenama specifičnog volumena, što je jedna od prednosti ovakvog procesa. Osim toga, voda je rasprostranjena i relativno jeftina. Daljnja prednost očituje se u istovremenom izobarnom i izotermnom odvodu topline u toku kondenzacije. Izobarni odvod topline omogućuje povoljnu tehničku izvedbu, a izotermni približenje toplinskim karakteristikama okolike. Odvod topline npr. u postrojenjima s plinovitim radnim medijem, gdje ne dolazi do promjene agregatnog stanja, je nepovoljniji jer se odvija pri mnogo višim temperaturama. S druge strane, u parnim postrojenjima nepovoljniji su odnosi topline. Naime, temperatura dimnih plinova u kotlu mnogo je viša od temperature radnog medija.

Dijagrami i tablice za vodenu paru

Za proračune toplinskih uređaja i postrojenja u kojima se koristi vodena para, koriste se dijagrami i tablice koji obuhvaćaju svojstva radnih tvari, u ovom slučaju vodene pare.

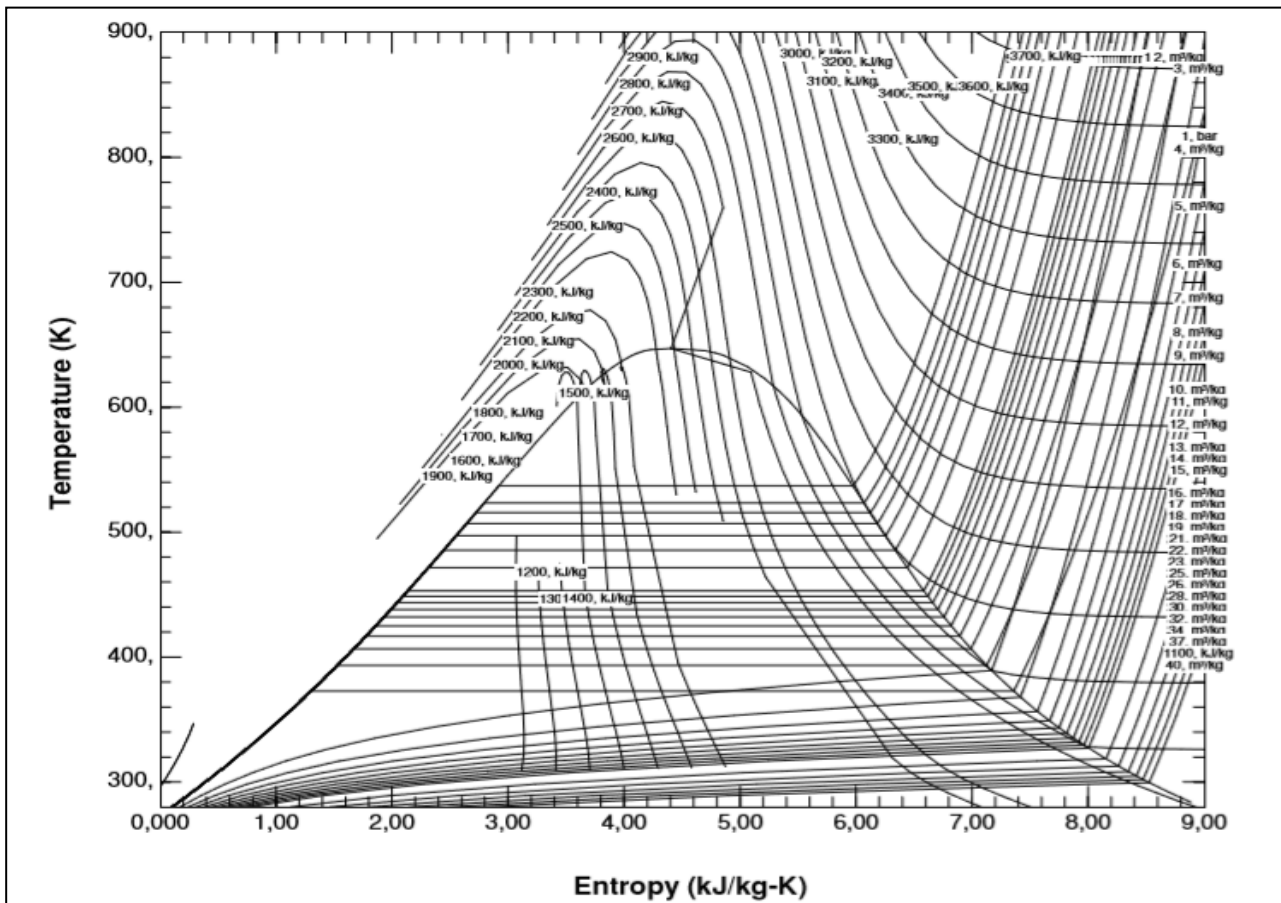
Sljedeći primjeri dijagrama za vodu (vodu paru), bit će ispisani iz programa REFPROP, kao i svih ostalih radnih tvari koje budu opisane.

Tablice 1. Podaci o radnoj tvari – vodenoj pari, ispisani iz baze podataka programa REFPROP

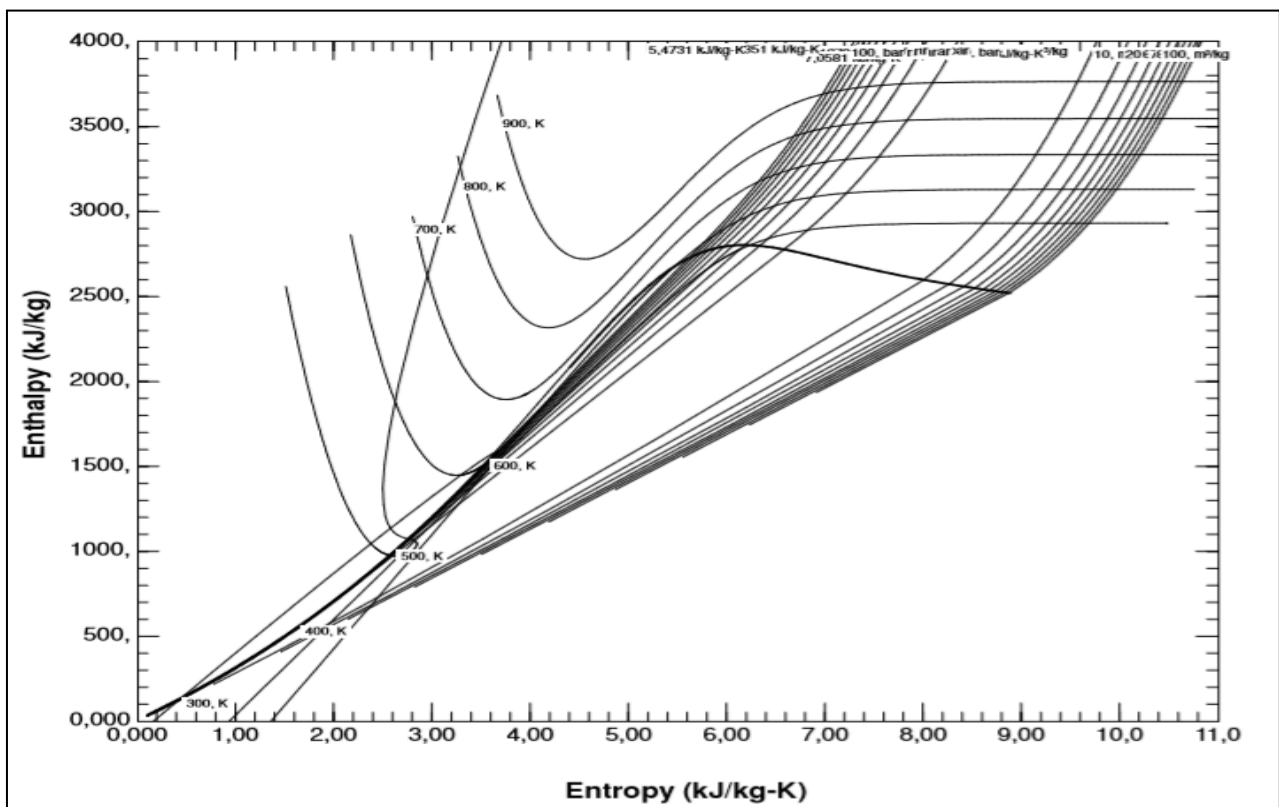
Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
18,015 kg/kmol	273,16 K	373,12 K

Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
647,1 K	220,64 bar	322 kg / m <sup>3</sup>

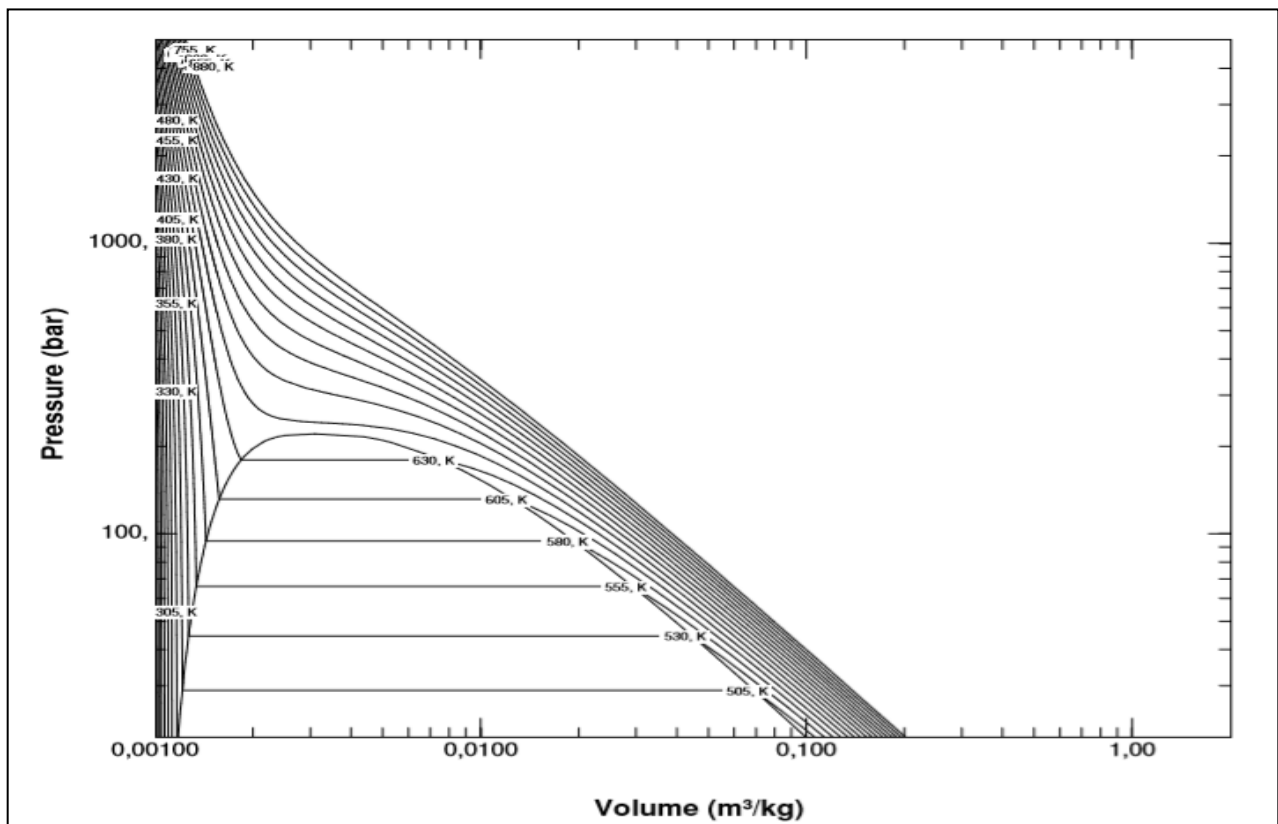
Područje primjenjivosti			
Min. temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak	Maks. gustoća
273,16 K	2000 K	10000 bar	1332,4 kg / m <sup>3</sup>



Slika 10. T,s dijagram za vodu ispisan iz REFPROP programa



Slika 11. h,s dijagram za vodu ispisan iz REFPROP programa



Slika 12. p,v dijagram za vodu ispisan iz REFPROP programa

### 3.2. Zrak ( $N_2 + O_2$ ).

Zrak je smjesa plinova u zemljinoj atmosferi. Sastoji se od dušika (78,08%), kisika (20,95%), argona (0,93%), vodene pare (0-4%), ugljikovog dioksida (0.03%), te neznatnih količina vodika, helija, ozona, metana, amonijaka, ugljikovog monoksida, kriptonu i ksenonu. Čisti suhi zrak je plin bez boje okusa i mirisa. Atmosferski zrak je smjesa suhog zraka i vodene pare, ali pošto je količina vodene pare u zraku uvijek mala, to se u mnogim termodinamičkim procesima ne uzima u obzir.

Sa stajališta termodinamike, kao radna tvar, zrak se promatra kao smjesa dušika i kisika. Najreaktivniji sastojak zraka je kisik, koji se troši u prirodnim procesima (disanje ljudi, životinja i biljaka, oksidacija stijena itd.), pri izgaranju fosilnih goriva i u mnogim tehnološkim procesima, dok je dušik inertan sastojak zraka.

Zrak se kao radni medij koristi u mnogim termoelektranama i to u plinsko turbinskim postrojenjima (otvorenog, zatvorenog i poluotvorenog tip), te u rashladnim uređajima. Najviše se koristi u plinsko turbinskim postrojenjima otvorenog tipa koje se najčešće susreću u praksi. U takvim postrojenjima radna tvar je zrak zajedno sa plinovima izgaranja koji nastaju izgaranjem tekućeg ili plinovitog goriva. To su postrojenja koja se sastoje od aksijalnog kompresora, komore izgaranja i ekspanzijske, tj. plinske turbine. U aksijalnom kompresoru zrak se komprimira do maksimalnog tlaka strujanjem među lopaticama okretnog i privodnog kola. Takva izvedba omogućuje primjenu velikih količina zraka. Izgaranjem tekućeg ili plinovitog goriva u komori izgaranja nastaju plinovi izgaranja koji zagrijavaju zrak komprimirani zrak i zajedno s njim čine radni medij. Iako je prisutan velik omjer zraka, takva smjesa se naziva „plinovi izgaranja“ . U plinskoj turbini odvija se ekspanzija smjese zraka i plinova izgaranja do okolnog tlaka. Dio rada dobivenog ekspanzijom se troši za pogon kompresora, a ostatak je korisni rad za pogon generatora. Plinovi izgaranja ispuštaju se u okolinu, kojoj predaju toplinu izobarno. Prednost ovakvog postrojenja nad parnim postrojenjem je u tome što je temperatura radnog medija i temperatura plinova izgaranja u komori izjednačena i imamo bolje odnose topline.

Zrak se kao radni medij uz termoelektrane, također koristi i u rashladnim procesima. Zrak se kao dostupan, jeftin i bezopasan rashladni medij koristi u rashladnoj tehnici od početka

razvoja. Prednost je primjene zraka što je cijelo vrijeme u plinovitom stanju za razliku od parnih rashladnih uređaja, o čijim će radnim tvarima biti riječi kasnije. Osim toga zrak se nakon procesa može slobodno odvesti u okolinu, čime su izbjegnuti kondenzator i isparivač. Nadalje, primjena zraka dopušta uglavnom proizvoljan odabir omjera tlakova, što nije u slučaju kod parnih rashladnih uređaja. Međutim, temeljni nedostatak primjene zraka kao rashladnog medija je taj što zahtjeva velike dimenzije cilindra kompresora. Toplinski kapacitet zraka je malen pa je za određeni rashladni učin potrebna velika količina zraka i zato su strojevi glomazni i skupi. Danas su zračni rashladni uređaji potpuno odbačeni i zamjenjeni sa parnim, a rabe se još sasvim izuzetno za hlađenje rudnika, brodova i u druge svrhe.

#### Dijagrami i tablice za zrak

Za proračun postrojenja i uređaja u kojima zrak sudjeluje kao radna tvar koriste se dijagrami i tablice. U ovom primjeru će također biti ispisani dijagrami i podaci iz programa REFPROP.

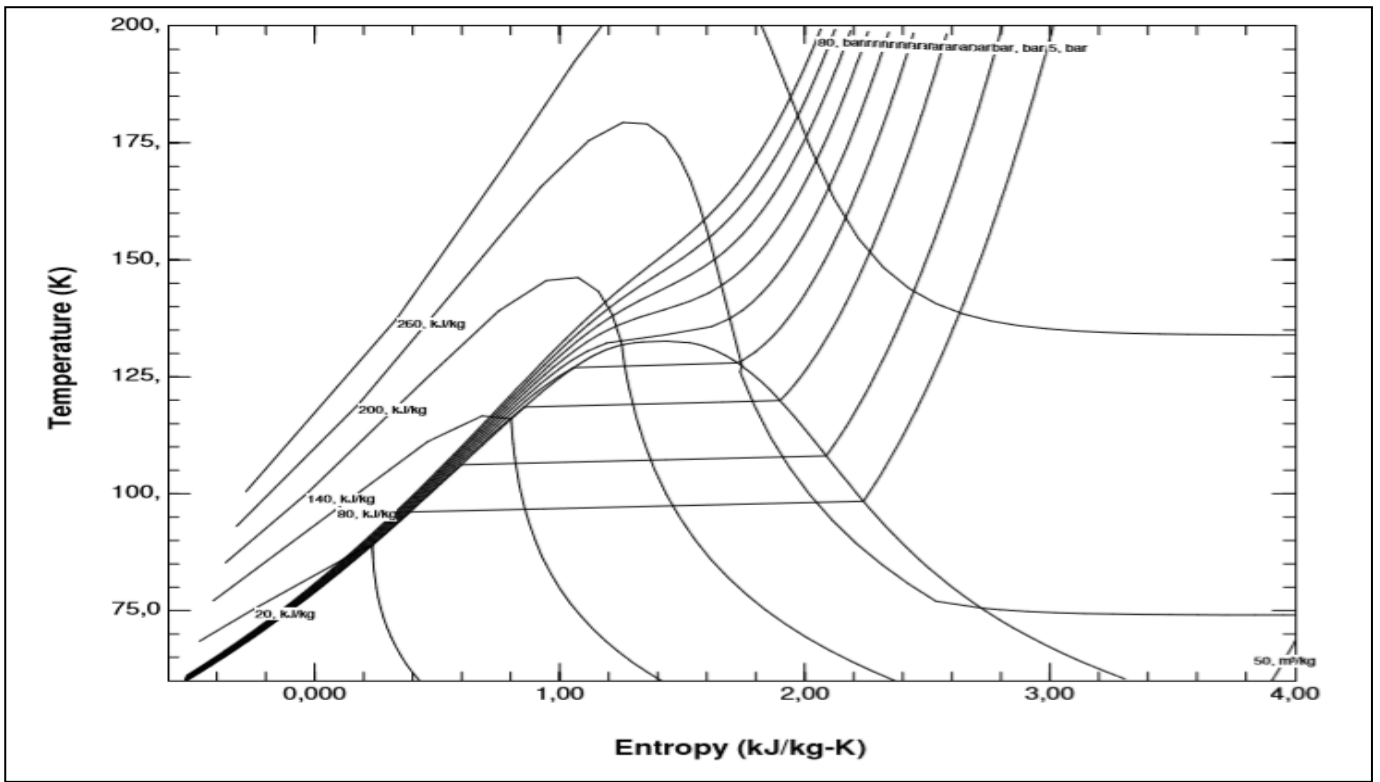
Tablice 2. Podaci o radnoj tvari –zraku, ispisani iz baze podataka programa REFPROP.

Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
28,959 kg/kmol	59,75 K	78,903 K

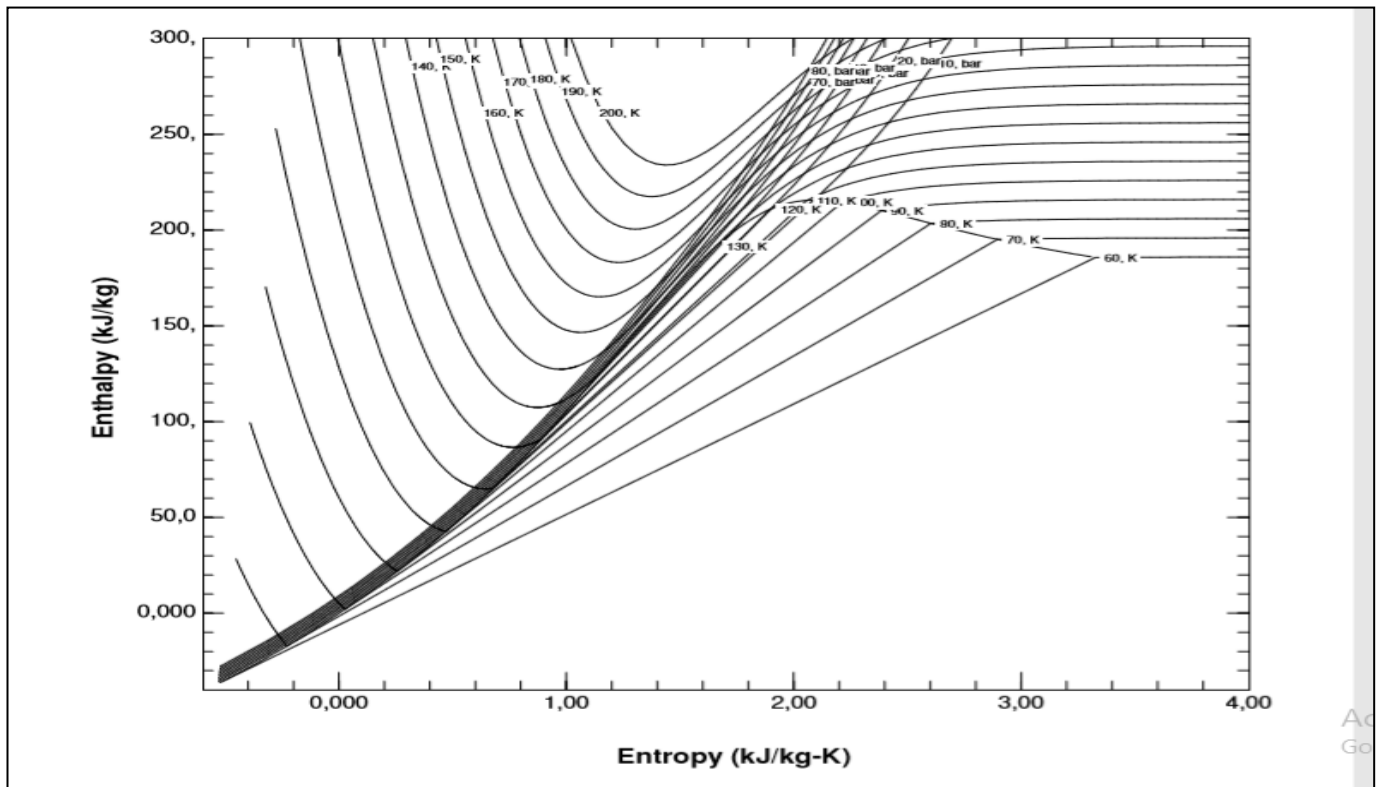
Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
132,53 K	37,86 bar	342,6 kg / m <sup>3</sup>

Područje primjenjivosti			
Min. temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak	Maks. gustoća
59,75 K	2000 K	20000 bar	1555,9 kg / m <sup>3</sup>

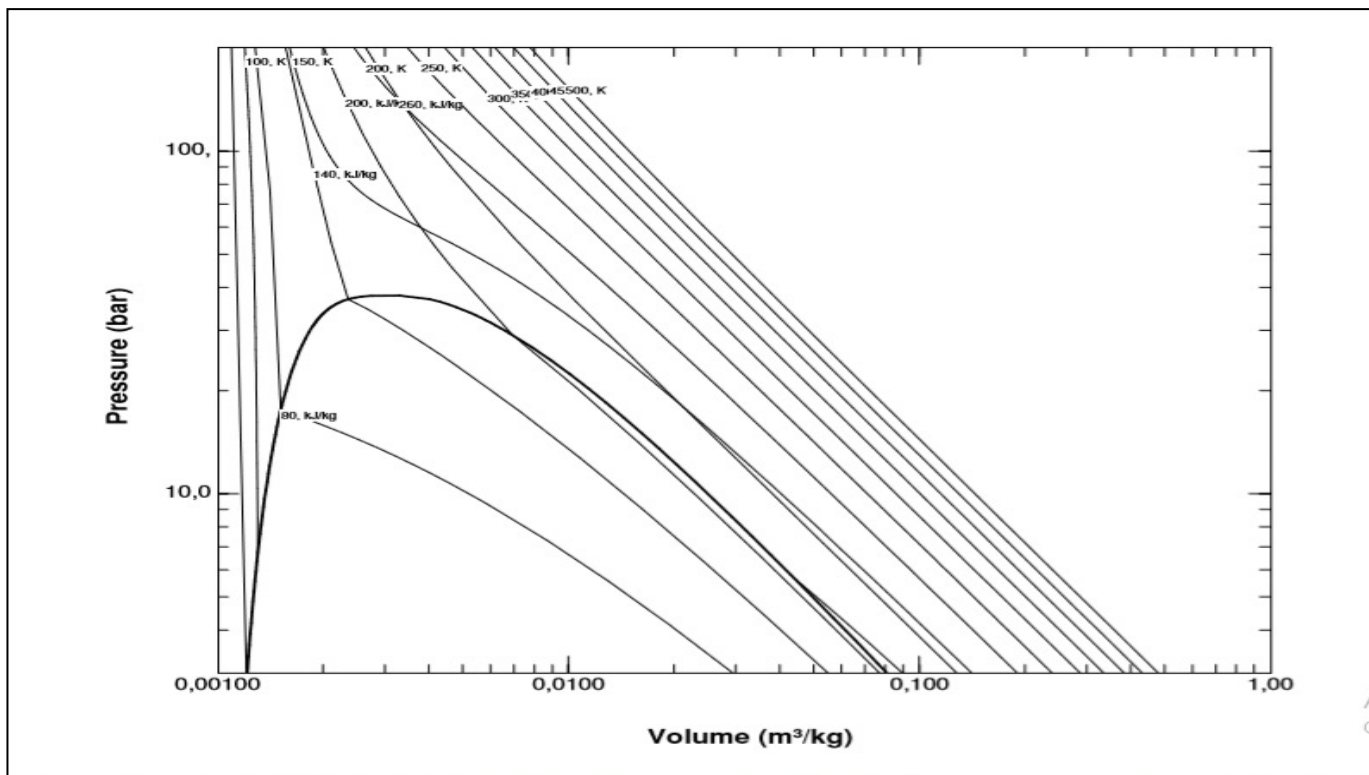




Slika 13. T,s dijagram za zrak ispisan iz REFPROP programa



Slika 14. h,s dijagram za zrak ispisan iz REFPROP programa



Slika 15. p,v dijagram za zrak ispisan iz REFPROP programa

### 3.3. Radne tvari u rashladnoj tehnici

Rashladni strojevi su strojevi koji imaju zadatak postizanja i održavanja nižih temperatura od temperature okoline uz utrošak rada. U tehničkoj praksi najrasprostranjeniji su termomehnički sustavi, koji se ovisno o načinu povišenja tlaka, najčešće dijele na kompresijske i apsorpcijske.

Rad kompresijskih uređaja zasniva se na povišenju tlaka, a rashladni proces kompenzira se energijom u obliku mehaničkog rada. Prema vrsti i agregatnom stanju rashladnog medija dijele se parne i plinske. U parnim rashladnim uređajima radni medij mijenja agregatno stanje tokom procesa kompresije, kondenzacije i isparavanja nakon ekspanzije (prigušivanje). U parnim rashladnim uređajima primjenjuju se djelatne tvari koje se lako ukapljaju (npr  $\text{NH}_3$ , freoni, o njima će biti nešto više riječi u daljnjem tekstu), a proces kompresije odvija se do temperatura bliskih kritičnoj temperaturi.

U plinskim rashladnim uređajima radni medij, obično zrak, ne mijenja agregatno stanje, a temperatura je tokom cijelog procesa viša od kritične temperature. (O njima smo govorili u dijelu sa zrakom i o prednostima i nedostacima zraka kao rashladnog medija.)

U apsorpcijskim uređajima proces se kompenzira potrošnjom energije u obliku topline, koja se tokom procesa pretvara u mehanički rad. Do povišenja tlaka dolazi termokemijskom reakcijom sorpcije (upijanja) i desorpcije (odvajanja) radnog medija. Sorpcija, uz odgovarajući sorbent odvija se uz dovod topline, a desorpcija radnog medija iz sorbenta popraćena je dovodom topline. Radni medij su binarne smjese koje u toku procesa obično mijenjaju agregatno stanje.

Tehnika hlađenja i rashladni uređaji imaju široku primjenu u raznim granama ljudske djelatnosti, primjerice: prehrambena industrija, domaćinstvo, trgovine, procesna i kemijska industrija, proizvodnja i obrada metala, laboratoriji, klimatizacija, medicina, biologija, sport, transport itd. Zbog njihove široke primjene, daljnji tekst će većinom biti posvećen rashladnim medijima. Rashladni mediji su prisutni u svijetu od tridesetih godina dvadesetog stoljeća kad su se koristili otrovni plinovi: amonijak ( $\text{NH}_3$ ), metilni klorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) i sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ). Kasnije su uvedeni freoni, za koje se također uspostavilo da su najveći zagađivači okoliša uz fosilna goriva. Upravo zato su nam ti rashladni mediji zanimljivi i o njima će biti nešto više riječi.

### **3.4. Svojstva rashladnih tvari i njihovo međunaravno označavanje**

Ekonomičnost rada, konstrukcija i veličina rashladnih uređaja uvelike ovise o svojstvu djelatne tvari. Stupanj djelovanja Carnotovog procesa ne ovisi o vrsti radnog medija, pa bi se teorijski mogle primjenjivati različite tvari. U stvarnim uređajima, međutim, primjenjuju se samo oni rashladni mediji koji imaju zadovoljavajuća termodinamička i pogonska svojstva. Nijedna rashladna tvar ne zadovoljava u potpunosti sva svojstva i zahtjeve koja se traže od njih.

Idealna radna tvar trebala bi imat sljedeća svojstva:

#### **1. Termodinamička svojstva:**

Radna tvar mora imati povoljan faktor hlađenja, veliku toplinu isparivanja, što znači i veći rashladni učin, pa uređaj može raditi s manjom količinom radnog medija. Dalje, radna tvar mora imati nizak specifični toplinski kapacitet i mali specifični volumen kod uobičajenih temperatura isparivanja, jer što je manji volumen suhozasićene pare  $v''$ , to je manji i ukupni volumen, a time i dimenzije kompresora.

## 2. Fizikalna svojstva :

Kritična točka mora ležati iznad uobičajene temperature rashladne vode, kako bi se mogla ostvariti kondenzacija radnog medija. Temperatura zamrzavanja mora biti niža od temperature hlađenja kako bi se izbjeglo skrućivanje na bilo kojoj temperaturi u procesu. Radna tvar mora biti lakša ili teža od ulja tako da se ulje u odjeljivaču može izdvojiti. Nadalje, radna tvar mora imati veliku toplinsku provodljivost i nisku dinamičku viskoznost, čime se smanjuje otpor strujanja u cjevovodima, ventilima i ostalim dijelovima uređaja. Visoka toplinska provodljivost i mala viskoznost uvjetuju visok stupanj djelovanja kondenzatora i isparivača.

## 3. Kemijska i sigurnosna svojstva :

Rashladni medij ne smije biti zapaljiv niti eksplozivan. Ne smije kemijski reagirati s uljem za podmazivanje, ne smije biti topljiv u uljima i ne smije reagirati s materijalima uređaja, niti izazivati koroziju. Također ne smije biti otrovan, odnosno štetan za zdravlje, što je posebno važno u klimatizacijskim i kućanskim uređajima. Po mogućnosti treba biti bez mirisa, jedino je poželjno lagano otkrivanje prisutnosti u zraku.

## 4. Svojstva vezana na zaštitu okoliša:

Rashladni medij ne smije utjecati na razgradnju ozonskog sloja (prisutnost klora u molekuli radne tvari nije prihvatljiva). Utjecaj na efekt staklenika mora biti što manji. Produkti razgradnje radne tvari ne smiju ugroziti okoliš.

## 5. Rashladni medij mora biti ekonomičan i raspoloživ za trenutačnu izmjenu u sustavu.

Radne tvari ne posjeduju sva ova svojstva i ispunjavaju ih samo djelomično. Tako je npr.  $\text{NH}_3$  toksičan i ima jak miris. Prije freona koristio se  $\text{CO}_2$  koji ima kritičnu temperaturu  $31\text{ }^\circ\text{C}$  i kritični tlak 73,8 bar. (U novije vrijeme ponovno raste interes za njegovim korištenjem).

U tehnici hlađenja imamo velik broj rashladnih tvari i svaka od njih može se opisati svojom kemijskom formulom ili nazvati stručnim, odnosno komercijalnim nazivom. Nastojeći da se

označavanje radnih tvari u rashladnoj tehnici svede na kratke i jasne oznake, međunarodno je prihvaćen jedinstveni način njihova označavanja.

Za svaku radnu tvar u rashladnim uređajima oznaka započinje velikim slovom R (refirgent-rashladni) i iza njega slijede dvije ili tri brojke.

Radne tvari anorganskog podrijetla označavaju se na način da prvo ide brojka 7 i onda ostala dva broja koja označavaju zaokruženu vrijednost molekularne mase tvari.

Naprimjer:

Amonijak ( $\text{NH}_3$ ) - R717

Voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ) - R718

Ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) –R744

Sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ) – R764

Zrak – R729

Radne tvari organskog podrijetla u rashladnoj tehnici su neki ugljikovodici nižeg reda, posebno derivati metana ( $\text{CH}_4$ ), etana ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) i propana ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Derivati su dobiveni tako da su pojedini ili svi atomi vodika kod metana ili etana supstituirani odgovarajućim brojem atoma fluora (F), klora (Cl) ili broma i nazivaju se jednim imenom freoni. Za tu grupu radnih tvari međunarodna oznaka počinje također slovom R, a zatim slijede dvije ili tri brojke. Posljednja brojka označava broj fluorovih atoma u molekuli. Pretposljednja brojka označava broj vodikovih atoma uvećan za jedinicu, a brojka ispred toga broj ugljikovih atoma umanjen za jedinicu. U spojevima sa samo jednim atomom ugljika ta bi brojka bila 0 i ne piše se, pa takvi spojevi imaju u oznaci samo dvije brojke npr. metan  $\text{CH}_4$  je R50, ali je za etan  $\text{C}_2\text{H}_6$  oznaka R170.

U molekuli mogu biti još i atomi klora, ali oni ne ulaze u oznaku. Ukoliko ima i atoma broma onda se to označava tako da se dodaje slovo B i broj njegovih atoma, npr. R13B1 je oznaka za trifluormonobrommetan ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ).

Naprimjer : Difluordiklormetan ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) označava se kao freon-12, ili R-12, što slijedi iz:

ugljik (C) 1 atom – 1 = 0 (ne piše se)

vodik (H) 0 atoa + 1 = 1 (prvi broj)

fluor (F) 2 atoma = 2 (drugi broj)

(broj 0 se ne piše, pa supstiturani metan ima samo dva broja)

Da bi se jednostavno odredio broj atoma koji čine radnu tvar, treba brojčanoj oznaci radne tvari pribrojiti broj 90 ("pravilo 90"). U takvom zbroju, prva znamenka označava broj atoma ugljika, druga broj atoma vodika, a treća broj atoma fluora. Broj atoma klora određuje se onda po izrazu  $Cl=2(C+1)-H-F$ .

Nadalje, postoje i druge tvari koje se označavaju drugačije.

Npr. azeotropne smjese. To su dvojne smjese koje se pri isparivanju ponašaju kao jednostavne tvari, tj. ne mijenja im se temperatura i sastav. Označavaju se brojevima koji počinju sa 5 ili 6. Označavanje nije prema međunarodnom dogovoru, već su oznake komercijalne.

Naprimjer :

R500 je azeotropna smjesa R12/R152a u masenom omjeru 73,8/26,2%.

R502 je azeotropna smjesa R22/R115 u masenom omjeru 48,8/51,2%.

R504 je azeotropna smjesa R32/R115 u masenom omjeru 48,2/51,8%.

R505 je azeotropna smjesa R12/R31 u masenom omjeru 78/22%.

R507 je azeotropna smjesa R134a/R125 u masenom omjeru 50/50%.

Zeotropne smjese su smjese dviju ili više radnih tvari, za koje je karakteristična promjena temperature i sastava ravnotežne pare i kapljevine pri isparivanju. Imaju oznake koje počinju brojem 4. Označavanje također nije prema međunarodnom dogovoru, već su oznake komercijalne.

Naprimjer :

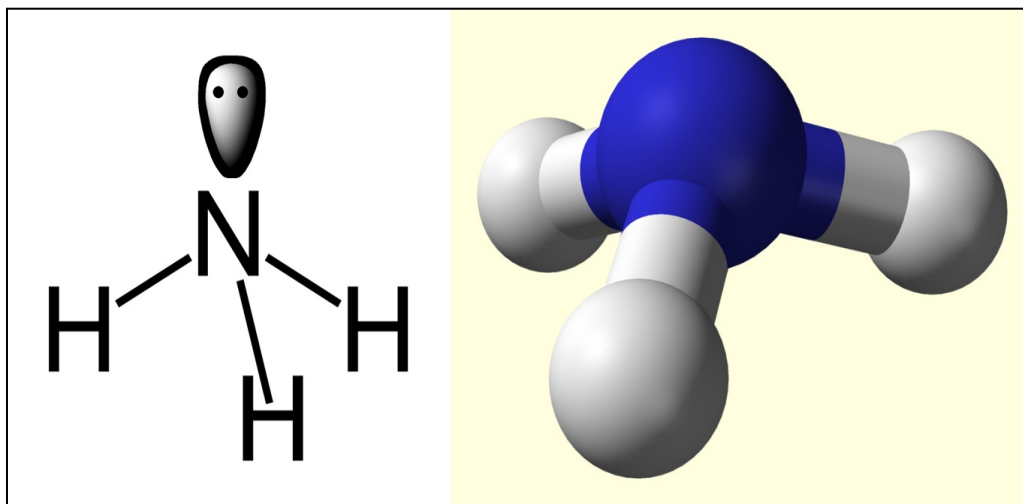
R404A je zeotropna smjesa R125, R143 i R134a u masenom omjeru 44/52/4%

R407C smjesa R125, R32 i R134a u masenom omjeru 25/23/52%

U sljedećim primjerima pobliže će se objasniti neke najznačajnije djelatne tvari u rashladnoj tehnici.

### 3.5. Amonijak ( NH<sub>3</sub> )

Amonijak ( NH<sub>3</sub> ) je kemijski spoj dušika i vodika i on je najvažniji spoj dušika. Pri sobnoj temperaturi i tlaku amonijak je bezbojan plin, bockava i neugodna mirisa, lakši od zraka. Međunarodna oznaka mu je R717. Amonijak se danas industrijski dobiva isključivo na dva načina: sintezom iz elemenata (Haber-Boschov postupak) i iz amonijačnih voda. Molekula mu ima dipolni moment zbog parcijalnog ionskog karaktera veze N-H. Centri pozitivnih i negativnih naboja ne poklapaju se, što se može vidjeti iz piramidalnog oblika molekule. (slika 14. )



Slika 16. Molekula amonijaka.

Takva struktura pokazuje da će amonijak lako ukapljivati ( vrelište – 33,42 °C ) u tekućinu s velikom moći otapnja.

Amonijak se zbog odličnih termodinamičkih svojstava koji ga čine odličnim rashladnim sredstvom, jer lako prelazi u tekuće stanje pod tlakom, koristi u gotovo svim vrstama rashladnih uređaja i sustava, sve do pojave freona. Amonijak je toksičan i djeluje kao iritant, djeluje korozivno na sve legure s bakrom i zato se ne mogu kod rashladnih uređaja koristiti nikakvi dijelovi od bakra i njegovih legura, a ako se koriste povećavamo mogućnost da se pojavi curenje i izazove velik rizik. Kod njegove primjene koriste se dijelovi i legure od željeza i bijelih metala kao što je cink, nikal, aluminij itd. Amonijak ima vrlo jak i zagušljiv miris. Zbog ove osobine vrlo je neugodan, jer ako se nešto pokvari na rashladnom uređaju, miris se širi po postrojenju, pa čak i po stambenim prostorijama, ako su u blizini pogona. Prostorije, u

kojima su smješteni rashladni uređaji sa amonijakom, trebaju imati dobru ventilaciju. Budući da je amonijak lakši od zraka, treba otvore za zračenje namjestiti blizu stropa. A još bolje je, ako se postave posebni ventilatori. Jedina dobra strana njegovog jakog mirisa je ta, ako se nešto pokvari na uređaju i dođe do curenja amonijaka, možemo lako uočiti mjesto curenja.

Utvrđeno je, da je amonijak pomiješan sa zrakom u koncentraciji od 15 do 17% volumena, zapaljiv, te može uzrokovati i eksploziju. Ima li na cijevima ili strojevima pukotina, ili ako amonijak izlazi u većim količinama iz ovakvih uređaja, ne smije se ulaziti u prostorije s otvorenim plamenom. Ako pak uređaj propušta samo manje količine amonijaka, tada nema opasnosti od eksplozije. Amonijak možemo neutralizirati zapaljenim sumporom. Ako je teško provjetriti prostorije, u kojima ima amonijaka, može se zapaliti sumpor i tom prilikom nastaje jaki dim. Tekući ili pak stlačeni amonijak prevozi se u poznatim čeličnim bocama pod tlakom od 10 atmosfera. Za tu svrhu mogu se upotrebljavati samo takve čelične boce, koje su opremljene željeznim ventilima, a moraju izdržati probni tlak od 25 atmosfera.

Njegova upotreba u malim rashladnim sustavima je uveliko zamijenjena alkalnim halogenidima (freonima, o kojima će kasnije biti nešto više riječi), koji nisu toksični, niti su iritanti i praktički su nezapaljivi. Amonijak se i dalje koristi kao rashladno sredstvo u velikim industrijskim procesima, kao što su proizvodnja leda u velikim količinama i u prehrambenoj industriji. Amonijak je koristan kao komponenta u rashladnim sustavima absorpcijskog tipa, koji ne koriste kompresijsko - ekspanzijski ciklus, ali mogu iskoristiti temperaturnu razliku. Otkad je upotreba alkalnih halogenida doprinijela smanjenju ozonskog sloja, ponovo se povećava upotreba amonijaka kao rashladnog sredstva.

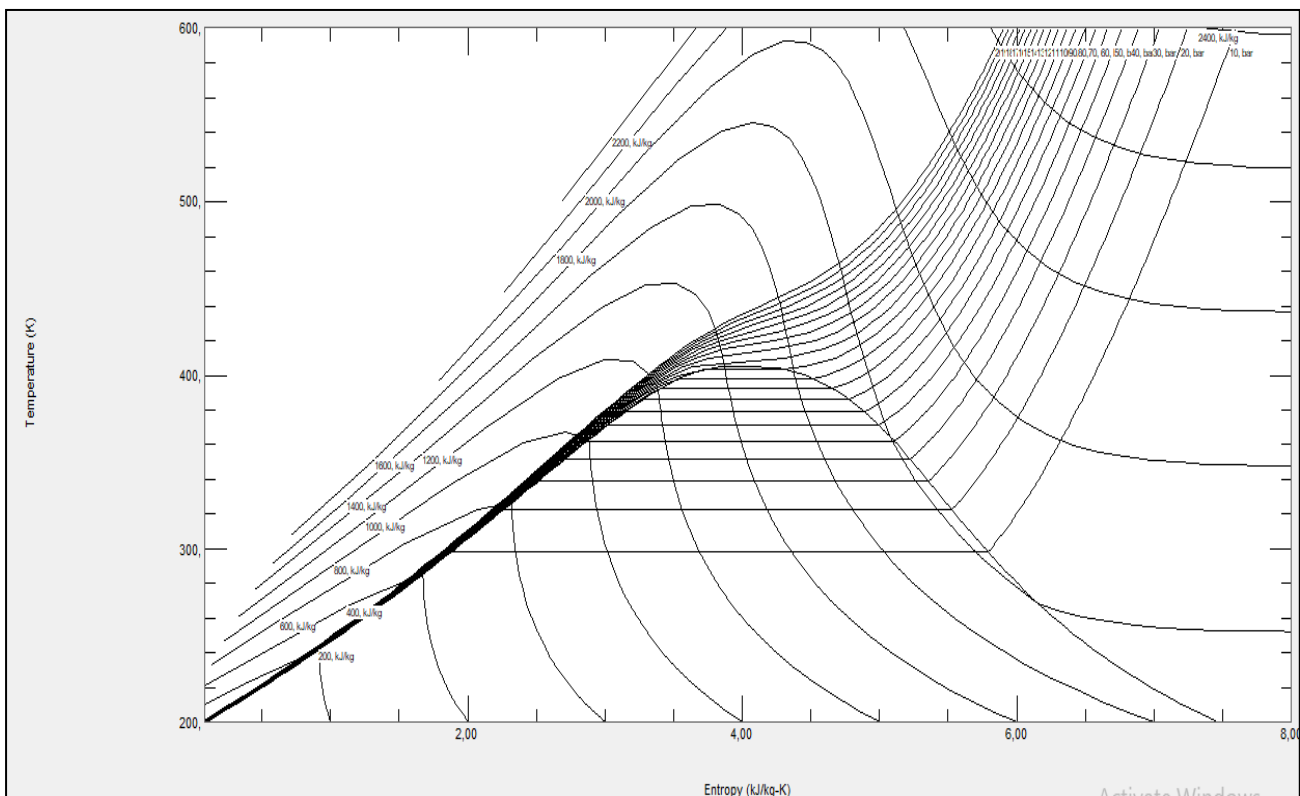


Tablice 3. Podaci o radnoj tvari –amonijaku (NH<sub>3</sub>), ispisani iz baze podataka programa REFPROP.

Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
17,03 kg/kmol	195,5 K	239,82 K

Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
405,4 K	113,33 bar	225, kg/m <sup>3</sup>

Područje primjenjivosti			
Min. temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak	Maks. gustoća
195,5 K	700 K	10000 bar	901,16 kg/m <sup>3</sup>



Slika 17. T,s dijagram za amonijak ispisani iz REFPROP programa



### 3.6. Freoni

Freoni su klorovi i fluorovi derivati metana ( $\text{CH}_4$ ) i etana ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Derivati su dobiveni tako da su pojedini ili svi atomi vodika kod metana ili etana supstituirani odgovarajućim brojem atoma fluora (F), klora (Cl) ili broma i nazivaju se jednim imenom freoni. Freon je nezapaljiv plin bez boje, mirisa i okusa i nije otrovan. Freon je netopljiv u vodi, a prodire visoko u stratosferu jer je inertan u kemijskim reakcijama. Otkrio ga je Thomas Midgley 1928. godine i nazvao ga čudesnom mješavinom sastavljenom od nekoliko različitih fluorokloroalkana (CFC) koju je nazvao freon i ubrzo je postao glavna rashladna tvar za čiju svrhu je ispunio sva očekivanja. Hladnjaci do tridesetih godina dvadesetog stoljeća, kao rashladno sredstvo, koristili su otrovne plinove kao što su amonijak ( $\text{NH}_3$ ), metilni klorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) i sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ). Nakon brojnih kobnih nezgoda uzrokovanih curenjem metilnog klorida iz hladnjaka, ljudi su ih se počeli riješavati. Međutim derivati metana i etana pokazuju neočekivano malu otrovnost. Tu su tri poznate svjetske tvrtke vidjele mogućnost za inovaciju i zaradu pa su ujedinile snage usredotočene na otkrivanje manje opasne rashladne metode. Te su se tvrtke zvale Frigidaire, DuPont i General Motors. Nakon otkrića freona, on postaje od tridesetih godina dvadesetog stoljeća glavno rashladno sredstvo u malim i srednjim uređajima, napose u klimatizacijskim i u domaćinstvu.

Za tu grupu radnih tvari međunarodna oznaka počinje također slovom R, a zatim slijede dvije ili tri brojke. Posljednja brojka označava broj fluorovih atoma u molekuli. Pretposljednja brojka označava broj vodikovih atoma uvećan za jedinicu, a brojka ispred toga broj ugljikovih atoma umanjen za jedinicu. U spojevima sa samo jednim atomom ugljika ta bi brojka bila 0 i ne piše se, pa takvi spojevi imaju u oznaci samo dvije brojke npr. metan  $\text{CH}_4$  je R50, ali je za etan  $\text{C}_2\text{H}_6$  oznaka R170.

U molekuli mogu biti još i atomi klora, ali oni ne ulaze u oznaku. Ukoliko ima i atoma broma onda se to označava tako da se dodaje slovo B i broj njegovih atoma, npr. R13B1 je oznaka za trifluormonobrommetan ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ).

Naprimjer :

Difluordiklormetan ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) označava se kao freon-12, ili R-12, što slijedi iz:

ugljik (C) 1 atoma – 1 = 0 (ne piše se)

vodik (H) 0 atoma + 1 = 1 (prvi broj)

fluor (F) 2 atoma = 2 (drugi broj)

(broj 0 se ne piše, pa supstiturani metan ima samo dva broja)

Difluormonokloretan ( $C_2H_2F_2Cl$ ) naziva se freon-142 ili R- 142:

ugljik (C) 2 atoma – 1 = 1 (ne piše se)

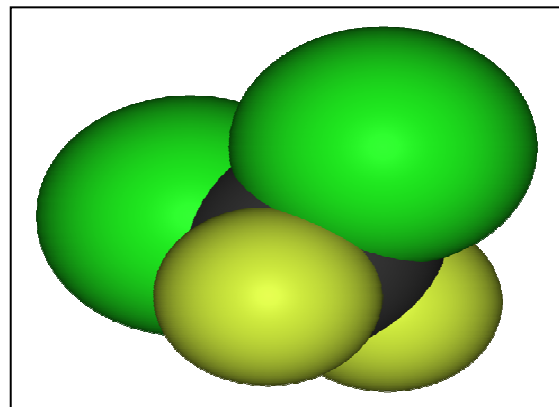
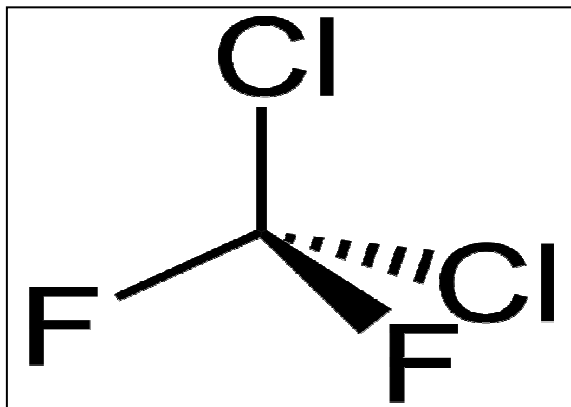
vodik (H) 3 atoma + 1 = 4 (prvi broj)

fluor (F) 2 atoma = 2 (drugi broj)

Postoji velik broj freona, ali najpoznatiji freoni su R-12 i R-22, koji su bili najvažniji u proizvodnji rashladnih uređaja i R-134a koji kasnije dolazi kao njihova zamjena.

### 3.6.1. Freon 12 ( R-12)

Freon 12 ili R-12 (Difluordiklormetan),  $CF_2Cl_2$  je bezbojni plin, halogeni derivat metana, najpoznatiji i najviše korišteni rashladni medij. Nekada je bio osnovni plin u rashladnim sustavima, ali i kao sredstvo za čišćenje i pogonsko sredstvo u bocama pod tlakom (razni sprejevi).



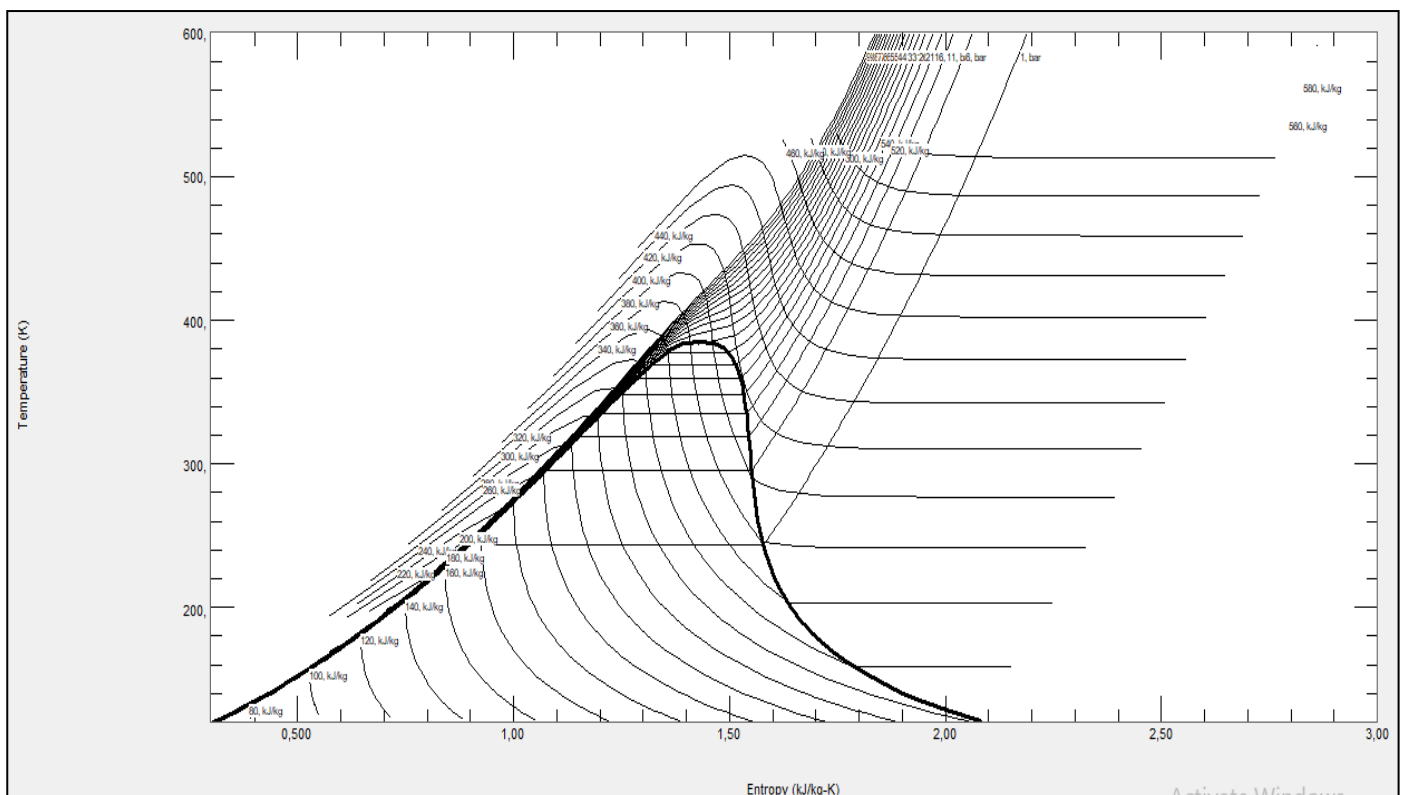
Slika 20. Molekula difluordiklormetana ( $CF_2Cl_2$ )

Tablice 4. Podaci o radnoj tvari –Difluordiklormetan (R-12), ispisani iz baze podataka programa REFPROP.

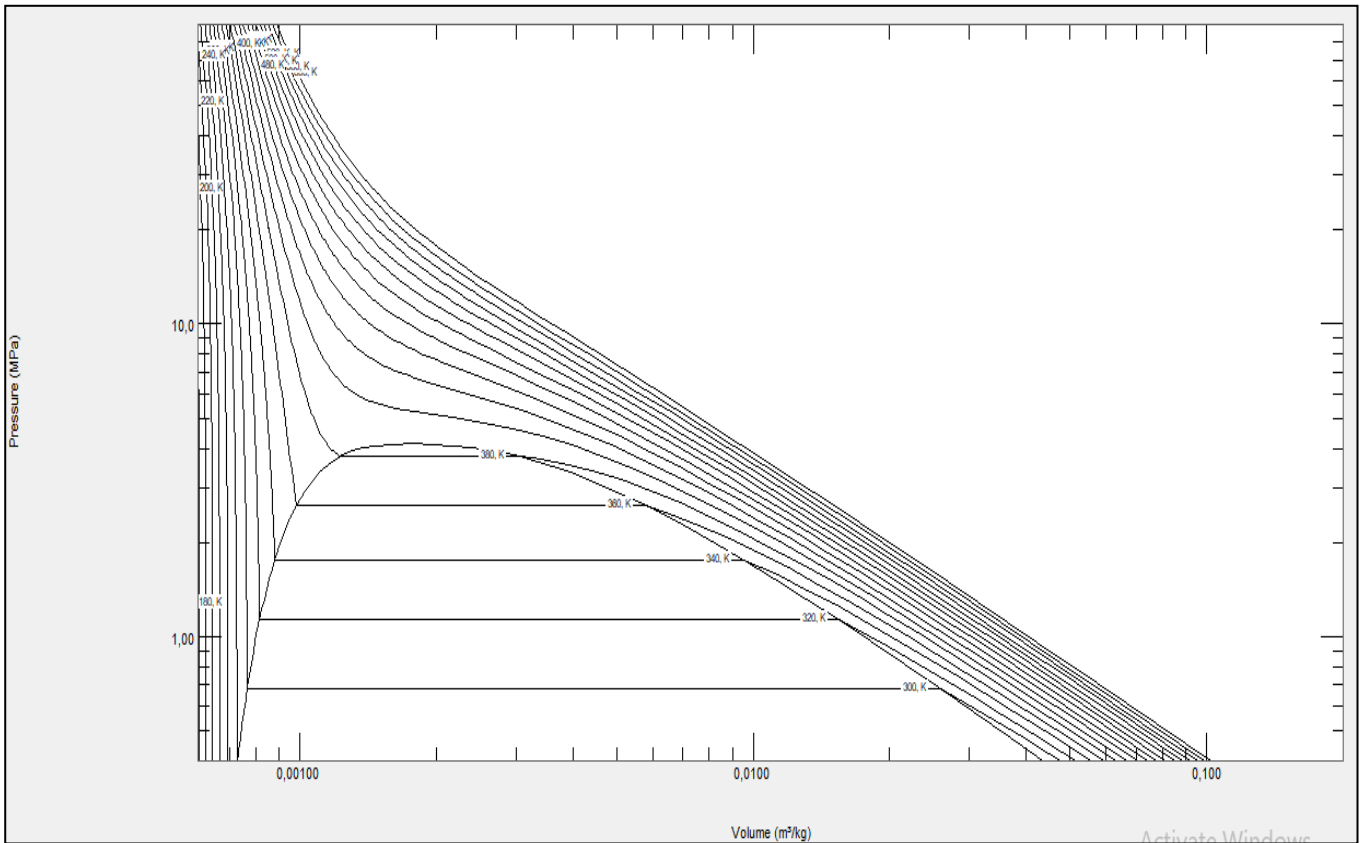
Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
120,91 kg/kmol	116,1 K	243,4 K

Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
385,12 K	41,361 bar	565, kg/m <sup>3</sup>

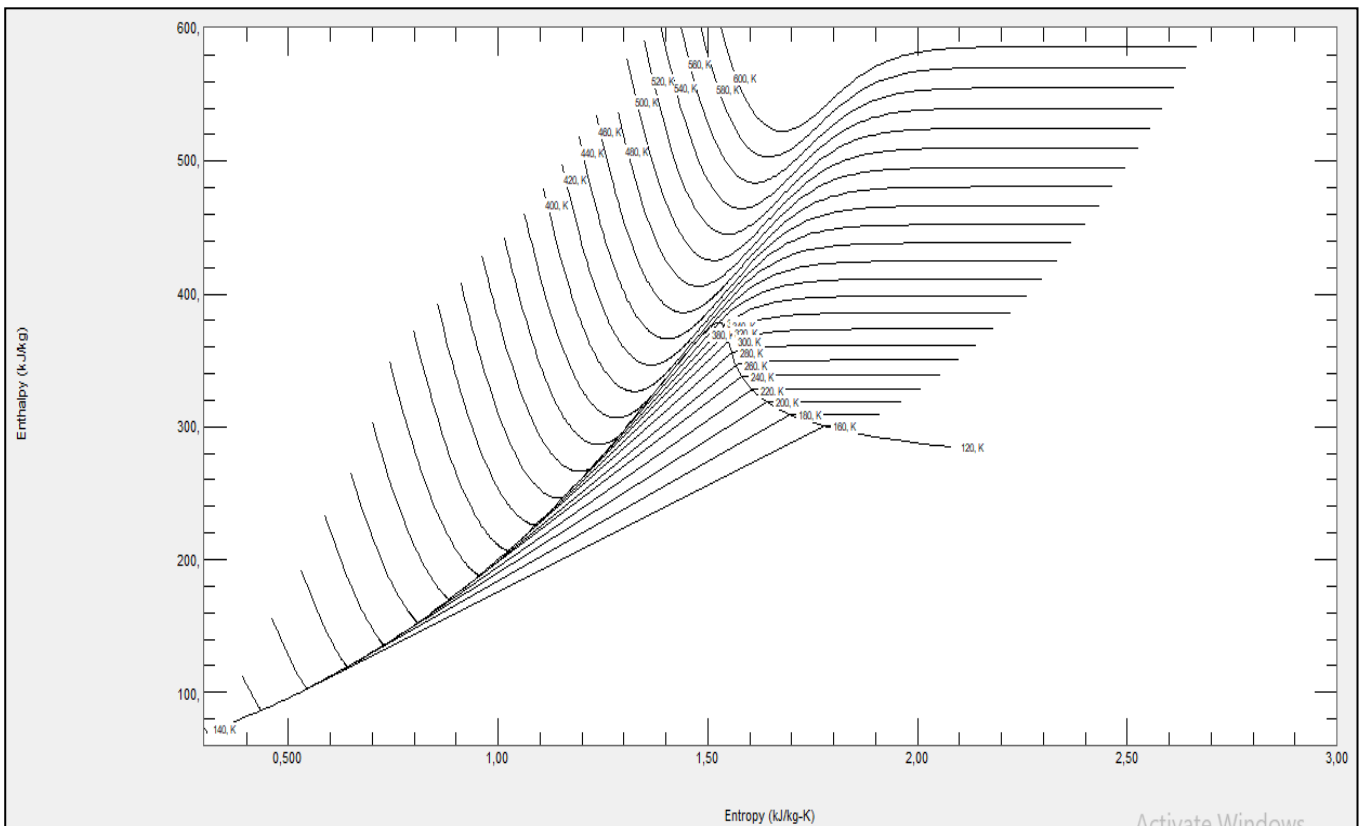
Područje primjenjivosti			
Min. temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak	Maks. gustoća
116,1 K	525 K	2000 bar	1829,4 kg/m <sup>3</sup>



Slika 21. T,s dijagram za R-12 (difluordiklormetan) ispisan iz REFPROP programa



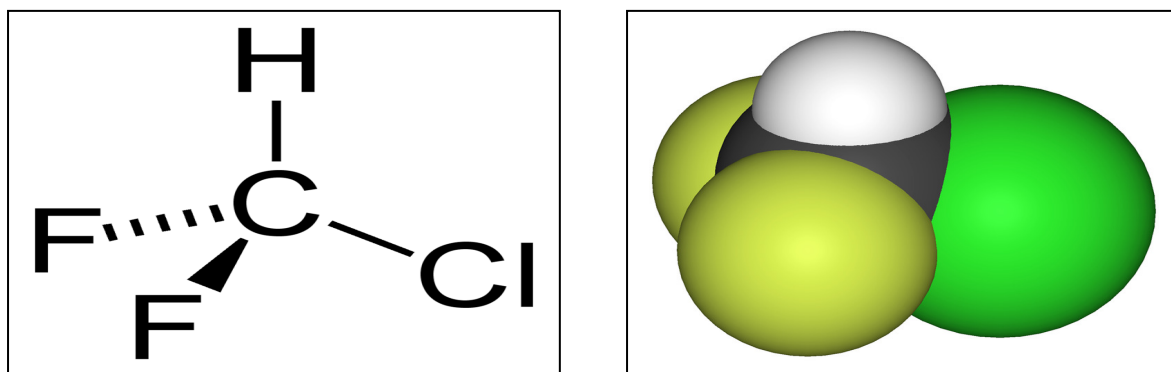
Slika 22. p,v dijagram za R- 12 (difluordiklormetan) ispisan iz REFPROP programa



Slika 23. h,s dijagram za R- 12 (difluordiklormetan) ispisan iz REFPROP programa

### 3.6.2. Freon 22 (R- 22)

Freon 22 (R-22), (klordifluormetan),  $\text{CHClF}_2$  je bezbojni plin, halogeni derivat metana, sličan freonu R-12, ali umjesto jednog atoma klora, ima atom vodik. Masovnije se počeo koristiti u rashladnoj tehnici nakon protokola iz Montreala i zabrane korištenja freona R-12, jer je njegov utjecaj na ozonski omotač samo 10% utjecaja freona R-12. Međutim, danas je i on izbačen iz upotrebe zbog utjecaja na globalno zatopljenje.



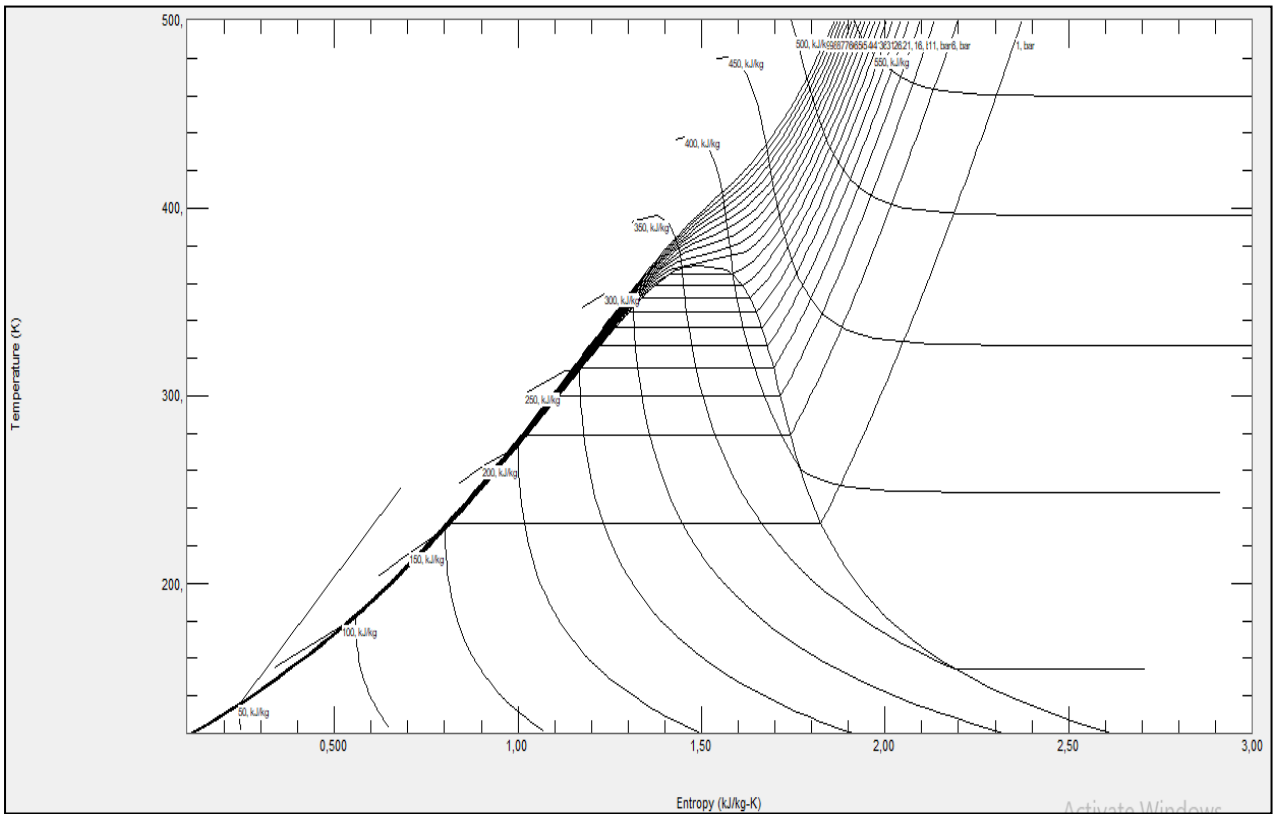
Slika 24. Molekula klordifluormetana ( $\text{CHClF}_2$ )

Tablice 5. Podaci o radnoj tvari – Klordifluormetan (R-22), ispisani iz baze podataka programa REFPROP.

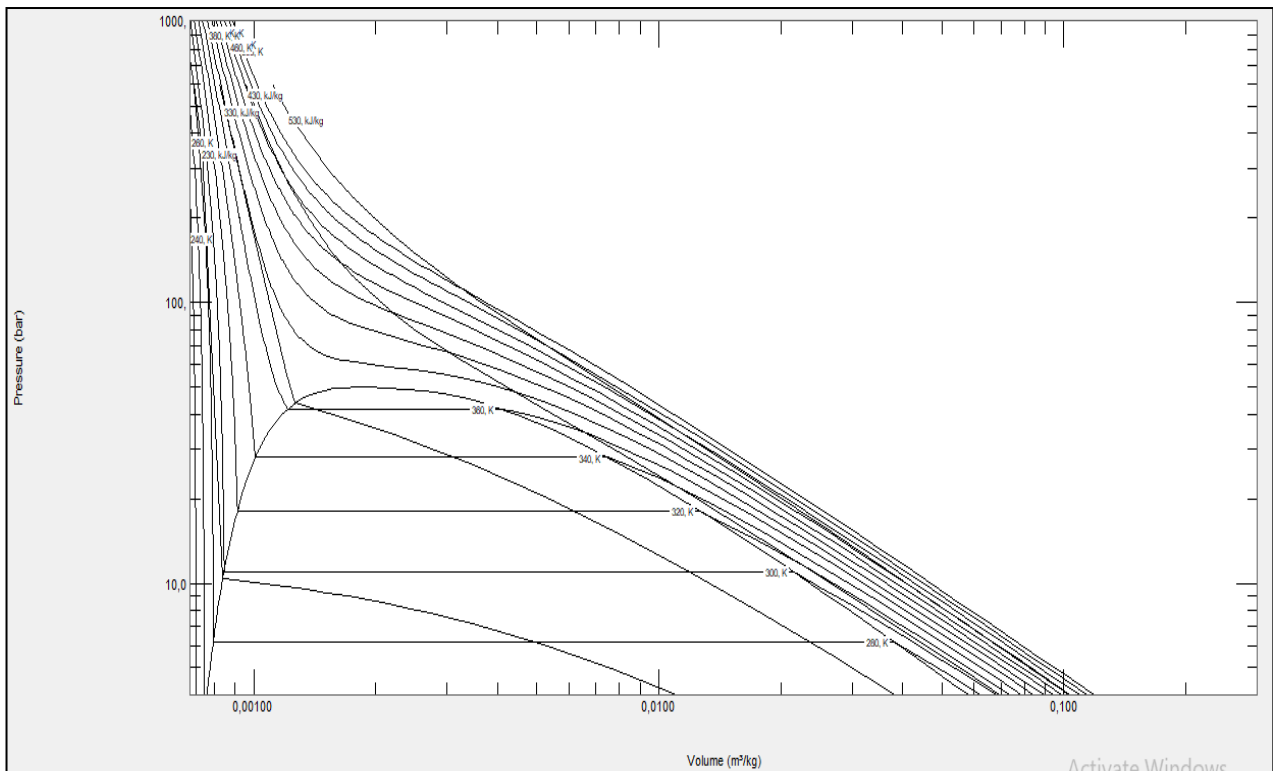
Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
86,468 kg/kmol	115,73 K	232,34 K

Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
369,3 K	49,9 bar	523,84 kg/m <sup>3</sup>

Područje primjenjivosti			
Min. temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak	Maks. gustoća
115,73 K	550 K	600 bar	1721,6 kg/m <sup>3</sup>

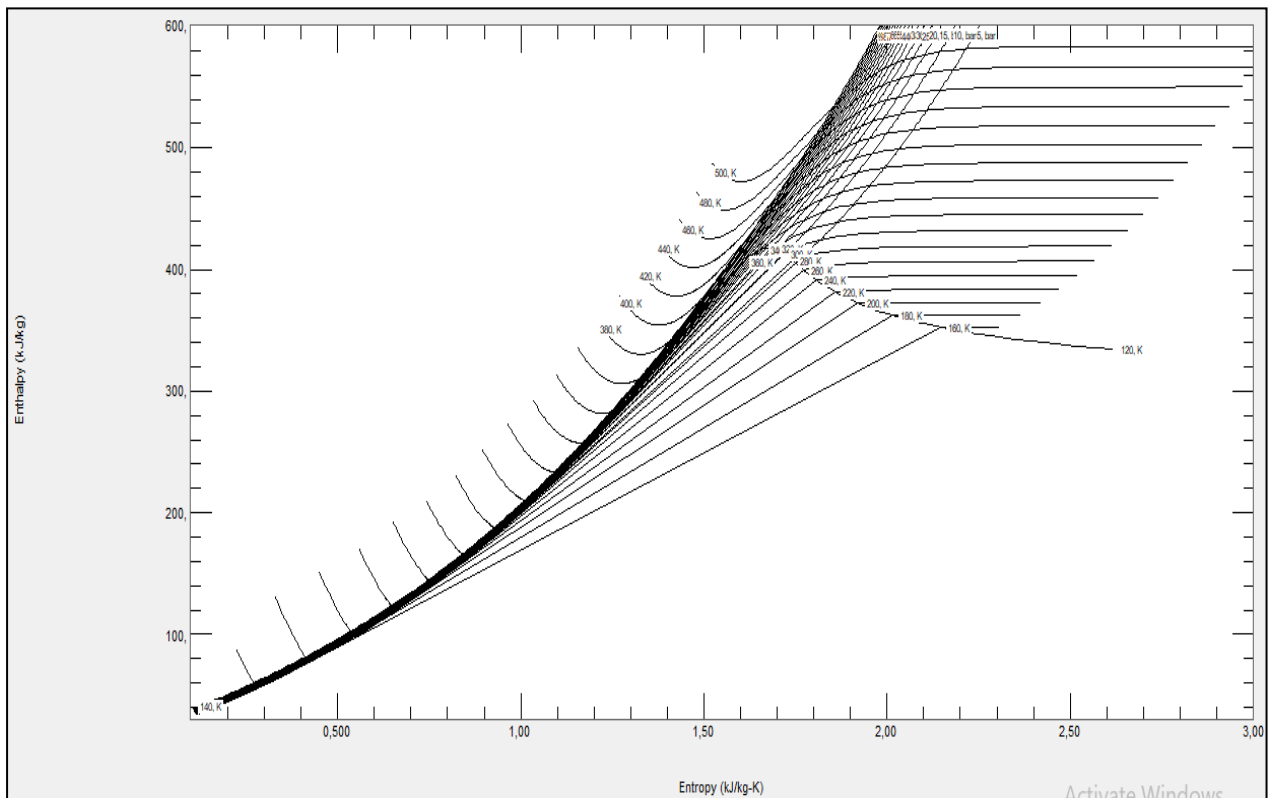


Slika 25. T,s dijagram za R- 22 (klordifluormetan) ispisan iz REFPROP programa



Slika 26. p,v dijagram za R- 22 (klordifluormetan) ispisan iz REFPROP programa

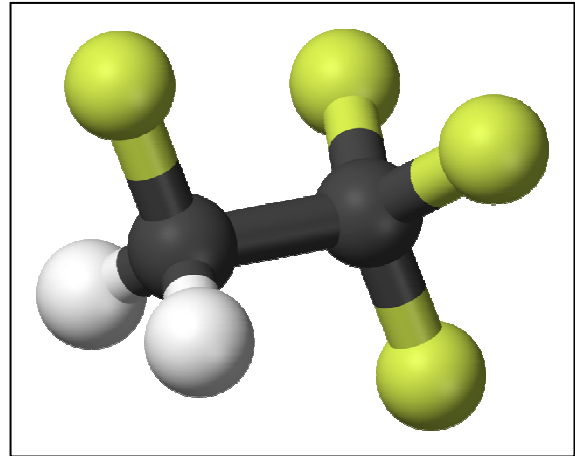
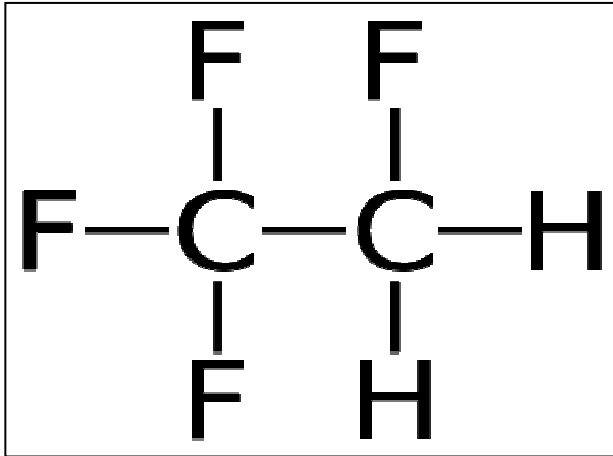




Slika 27. h,s dijagram za R- 22 (klordifluormetan) ispisan iz REFPROP programa

### 3.6.3. Freon R-134a

Freon R-124a je 1,1,1,2 – Tetrafluoretan ( $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ) je bezbojni plin, halogeni derivat etana, koji se koristi u rashladnim uređajima kao djelatna tvar, sličan freonu R-12. R-134a je freon koji spada u grupu haloalkana kod kojih je klor kompletno zamjenjen atomima vodika, što znači da nema klor u svom sastavu. Nakon zabrane korištenja freona R-12, u upotrebu se uvodi freon 134a sa malo lošijim termodinamičkim svojstvima od freona R-12, ali bez utjecaja na ozonski omotač kao prva dva primjera. Koncentracija R-134a u zemljinoj atmosferi se znatno povećala u posljednjih 10 godina, a predviđanja su takva da će se i dalje povećavati. R 134a nema utjecaj na ozonski omotač, ali ima utjecaj na globalno zatopljenje i na kisele kiše, stoga se u zadnje vrijeme i on zamjenjuje nekim drugim rashladnim tvarima, kao što je R-744 ili ugljikov dioksid o čemu će biti riječi u sljedećem primjeru.



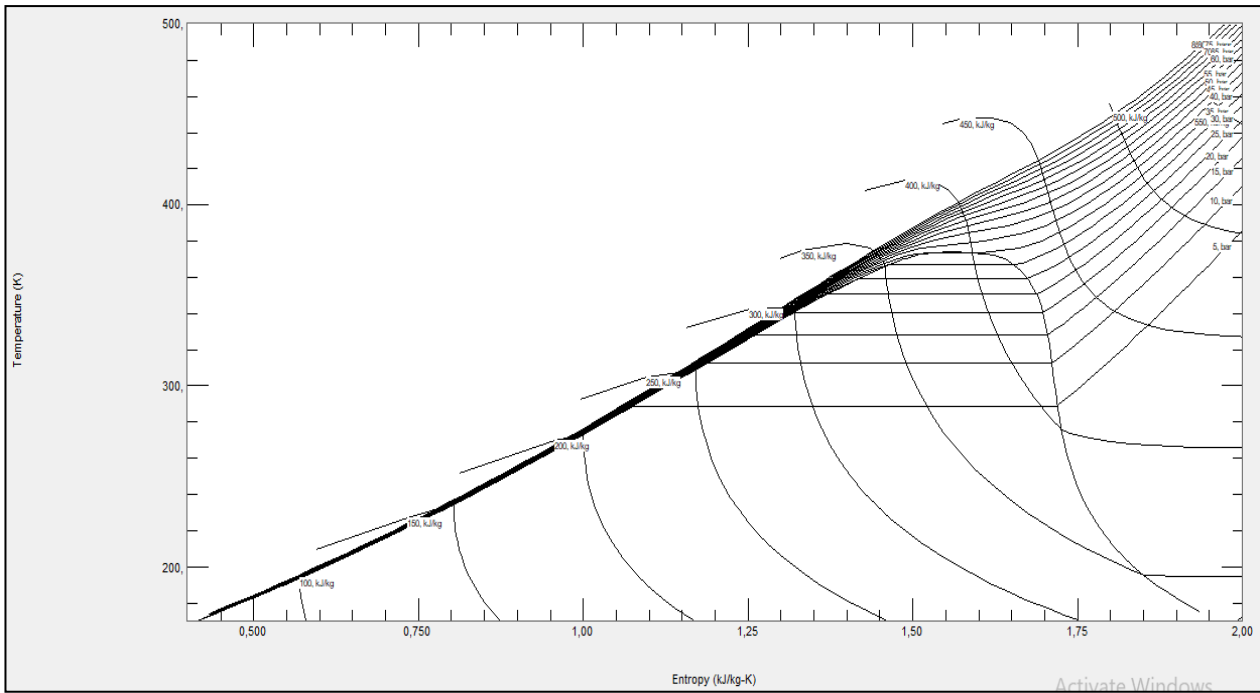
Slika 28. Molekula 1,1,1,2 tetrafluoretana ( $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ )

Tablice 6. Podaci o radnoj tvari – 1,1,1,2-Tetrafluoretan (R-134a), ispisani iz baze podataka programa REFPROP.

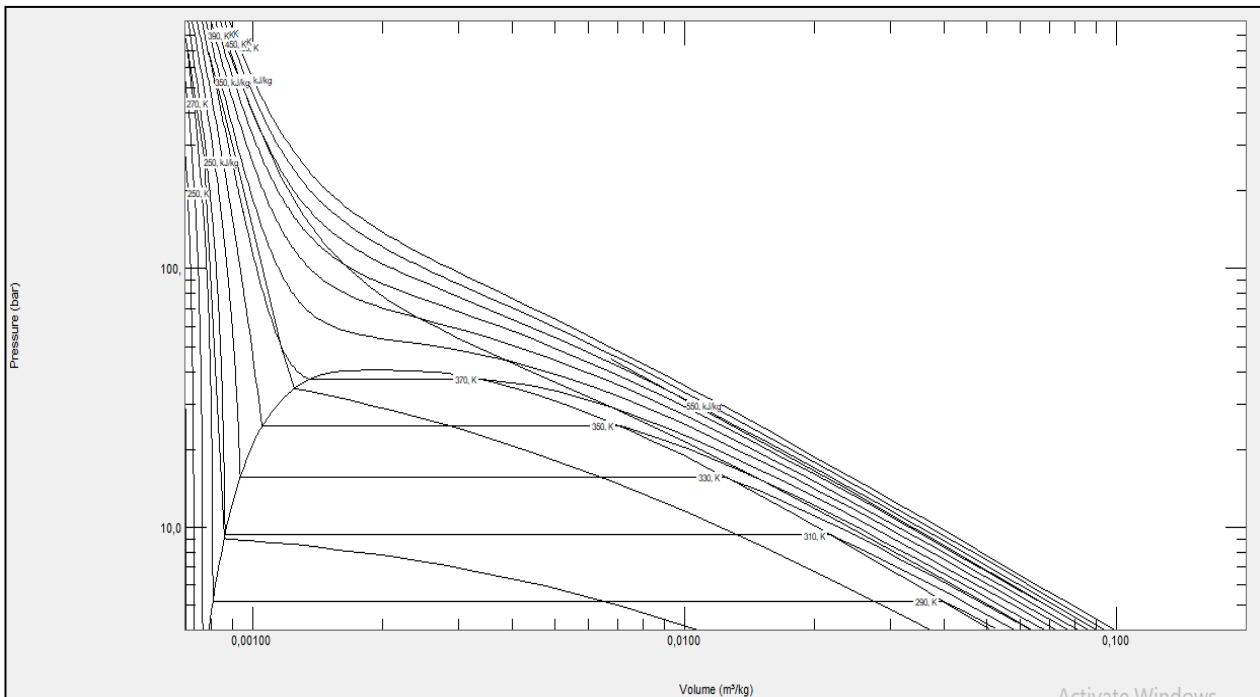
Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
102,03 kg/kmol	169,85 K	247,08 K

Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
374,21 K	40,593 bar	511,9 kg/m <sup>3</sup>

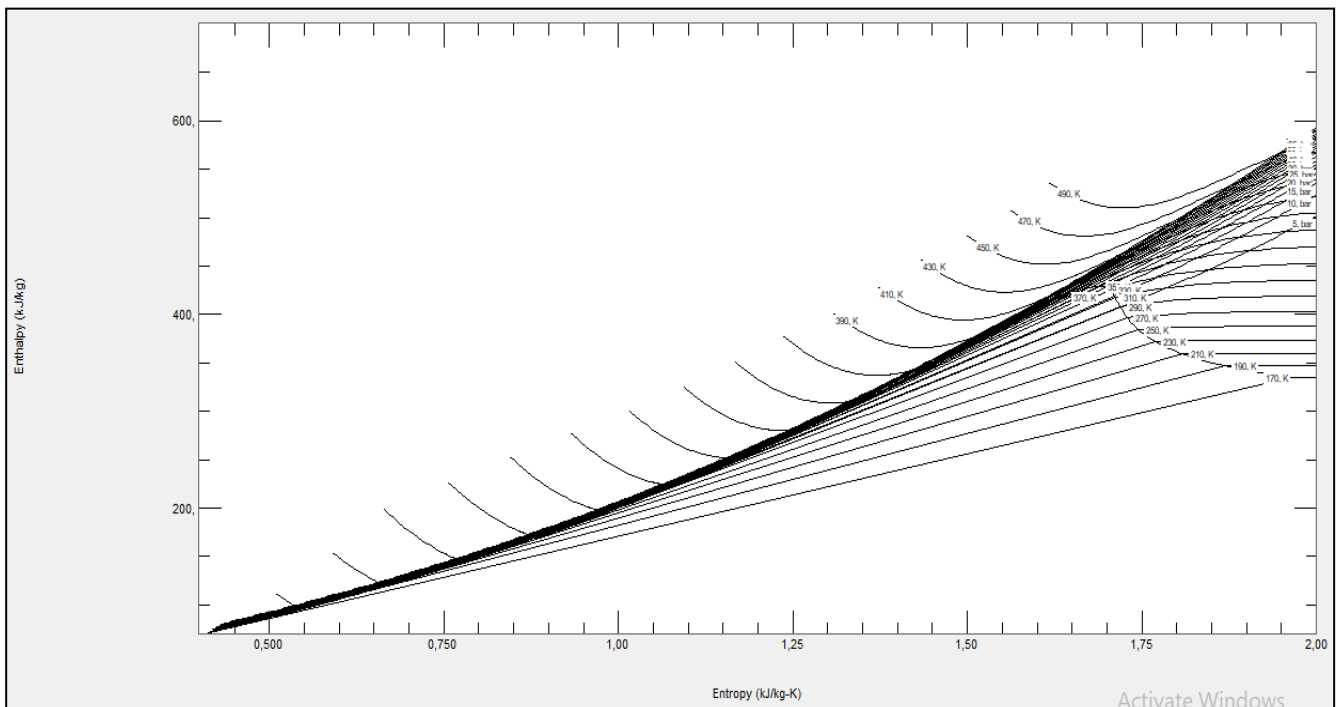
Područje primjenjivosti			
Min. temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak	Maks. gustoća
169,85 K	455 K	700 bar	1591,7 kg/m <sup>3</sup>



Slika 29. T,s dijagram za R- 134a (1,1,1,2 tetrafluoretan) ispisan iz REFPROP programa



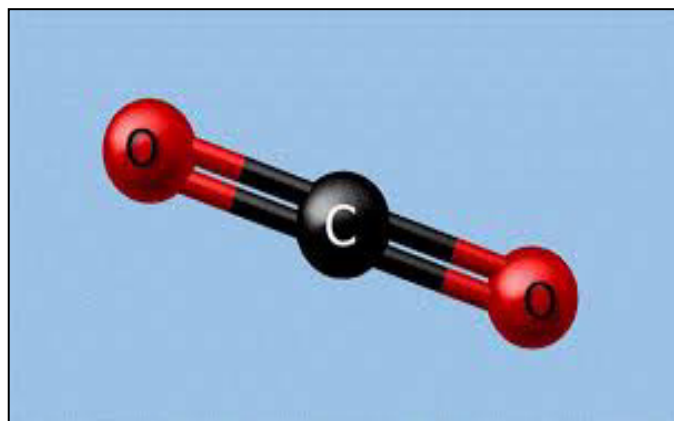
Slika 30. p,v dijagram za R- 134a (1,1,1,2 tetrafluoretan) ispisan iz REFPROP programa



Slika 31. h,s dijagram za R- 134a (1,1,1,2 tetrafluoretan) ispisan iz REFPROP programa

### 3.7. Ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>)

Ugljikov dioksid, CO<sub>2</sub> je plin bez boje i mirisa. Teži je od zraka i u zraku se nalazi u malom masenom udjelu od oko 0,04%. Pošto ga ljudi i životinje izdišu, a biljke upotrebljavaju u fotosintezi, koncentracija u atmosferi ostaje mu stalna. Nezapaljiv je i nije otrovan.



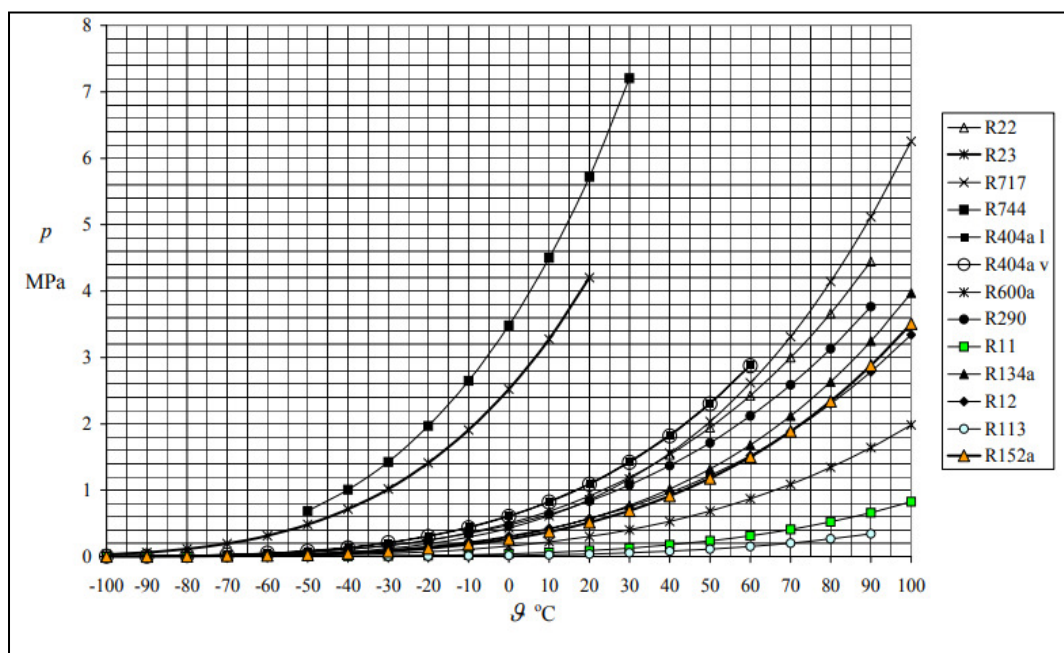
Slika 32. Molekula ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>)

Kod standardnog tlaka i temperature CO<sub>2</sub> je plin gustoće 1,98 kg/m<sup>3</sup>, 1,5 puta teži od zraka. Iznad -78,51 ° C, CO<sub>2</sub> procesom sublimacije mijenja agregatno stanje iz čvrstog u plinovito. Kruti CO<sub>2</sub> je poznat kao suhi led. Glavna prednost suhog leda je ta da nakon što se otopi ne

ostavlja tekućinu. Često se koristi u prehrambenim centrima, laboratorijima, trgovačkim brodovima itd. Tekući CO<sub>2</sub> se može naći samo kod tlakova iznad 5,1 atm, a trojna točka mu je 518 kPa kod -56,6 °C. Kritična točka mu je 7,38 MPa kod 31,1 °C.

Tekući i kruti CO<sub>2</sub> je važno rashladno sredstvo, posebno u prehrambenoj industriji. Tekući CO<sub>2</sub> kao rashladno sredstvo ima oznaku R-744. CO<sub>2</sub> se koristio kao rashladno sredstvo i prije upotrebe freona, s obzirom da ima nisku cijenu, nije zapaljiv niti otrovan. CO<sub>2</sub> imao je i bitne nedostatke kao radna tvar: niski stupanj iskorištenja i visoke tlakove u rashladnim sustavima. Kada su se 30-ih godina 20.st. pojavili freoni kao radne tvari koje su karakterizirali visoki stupanj iskorištenja i niski tlakovi u rashladnim sustavima, činili su se kao idealno rješenje i CO<sub>2</sub> je potpuno potisnut iz upotrebe. Kada je krajem 20. st. ustanovljen negativni utjecaj freona na okolinu u vidu uništavanja ozonskog sloja i visokog utjecaja na globalno zagrijavanje Zemlje, CO<sub>2</sub> sa svojim karakteristikama ponovno postaje zanimljiv. CO<sub>2</sub>, naime, ne oštećuje ozonski omotač, a utjecaj na globalno zagrijavanje izražen preko GWP (Global Warming Potential) mu je višestruko manji u usporedbi sa freonima.

Neke od karakteristika CO<sub>2</sub> kao radne tvari su: puno veći radni tlakovi u usporedbi sa klasičnim radnim tvarima (slika 33. ), posjeduje bolja svojstva za prijenos topline, u odnosu na konvencionalne radne tvari, jeftin je itd.



Slika 33. Usporedba radnih tlakova klasičnih radnih tvari sa CO<sub>2</sub>

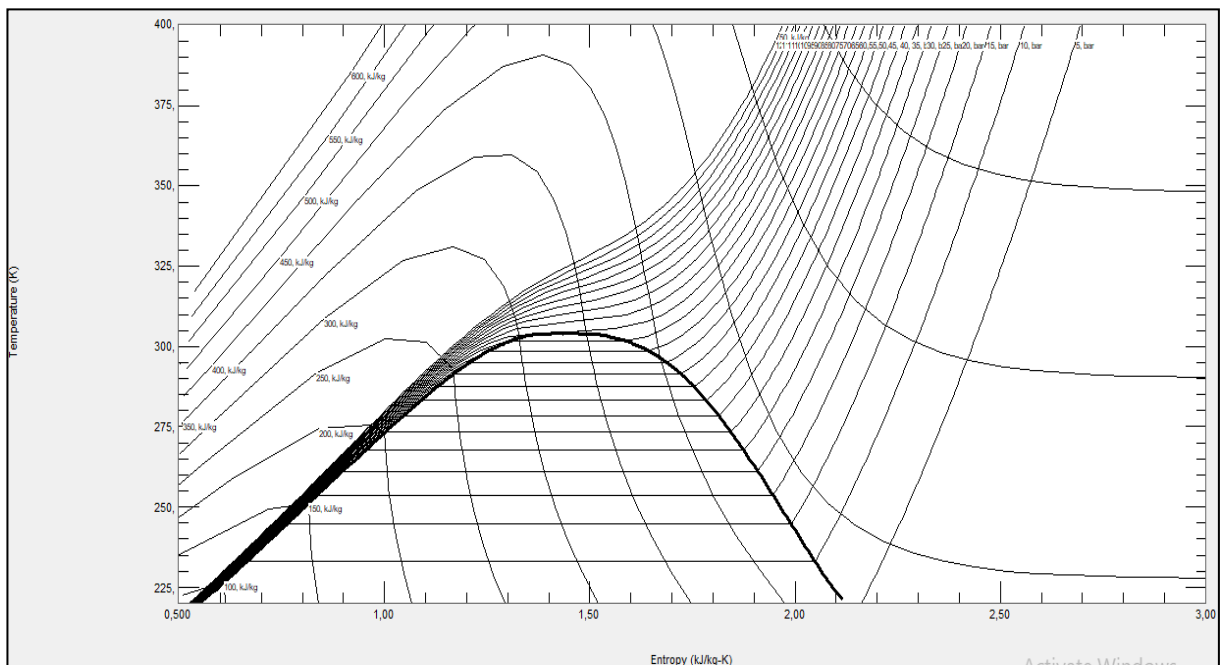
Puno veći radni tlakovi imaju negativne i pozitivne efekte. Negativni utjecaj je taj što komponente rashladnog sustava moraju biti dimenzionirane tako da izdrže visoke radne tlakove i što veća pažnja treba biti posvećena spojevima komponenti i cjevovoda zbog mogućih propuštanja. Pozitivni efekt je taj što zbog visokih tlakova R-744 ima veliku gustoću. Kao rezultat toga R-744 za istu rashladnu snagu zahtijeva kompresore nekoliko puta manjih radnih volumena u odnosu na ostale radne tvari (primjerice 6-8 puta manji u odnosu na kompresore za R134a!), a i cijevi i armatura su značajno manjih promjera. Na taj se način akumulirana eksplozivna energija sustava, na koji utječu znatno viši tlakovi i znatno manje dimenzije komponenata, ne mijenja značajno u odnosu na rashladne sustave punjene klasičnim radnim tvarima. R-744 također posjeduje bolja svojstva za prijenos topline, u odnosu na konvencionalne radne tvari i omogućava da razlika između temperature isparavanja i temperature hlađene okoline bude manja. Na taj način temperatura isparavanja može biti viša, što utječe na povećanje rashladnog kapaciteta i COP-a (Coeficient Operating Performance i predstavlja odnos između ostvarene rashladne snage i uložene snage u proces). CO<sub>2</sub> je u usporedbi s drugim radnim tvarima, jeftina radna tvar, jer može biti proizveden kao nusprodukt nekih tehnoloških procesa. On je nezapaljiv i neotrovan, ali nije bezopasan. Iako je glavni uzrok globalnog zatopljenja, jer nastaje kao osnovni produkt izgaranja, njegovo korištenje u rashladnim sustavima ne mora se tretirati kao dodatni problem, jer se on može sakupiti i iskoristiti kao radna tvar u rashladnom sustavu prije nego što će ionako završiti u atmosferi. CO<sub>2</sub> je kompatibilan s gotovo svim konstrukcijskim materijalima (osim nekim materijalima za izradu brtvi) i uljima koja se koriste za podmazivanje i kao takav ne zahtjeva dodatne troškove za pronalaženje nekih specijalnih materijala za komponente i instalacije. Ugljikov dioksid je prema svim metalima, pa i prema bakru, žutoj mjedi (mesingu) i bronci potpuno neutralan. Zbog toga se kod rashladnih uređaja, koji rade sa CO<sub>2</sub>, mogu za isparivače koristiti bakrene cijevi, jer je bakar vrlo dobar vodič topline. Jedino ugljični dioksid pomiješan s vodom može nagrizati željezo, ali u tako maloj mjeri, da to praktički i ne dolazi u obzir. Pošto je CO<sub>2</sub> gotovo bez mirisa i teško ga je osjetiti ako izlazi iz rashladnog uređaja, u rashladni uređaj se prilikom punjenja dodaje i nešto sumporovog dioksida (SO<sub>2</sub>).

Tablice 7. Podaci o radnoj tvari – Ugljikov dioksid (R -744), ispisani iz baze podataka programa REFPROP.

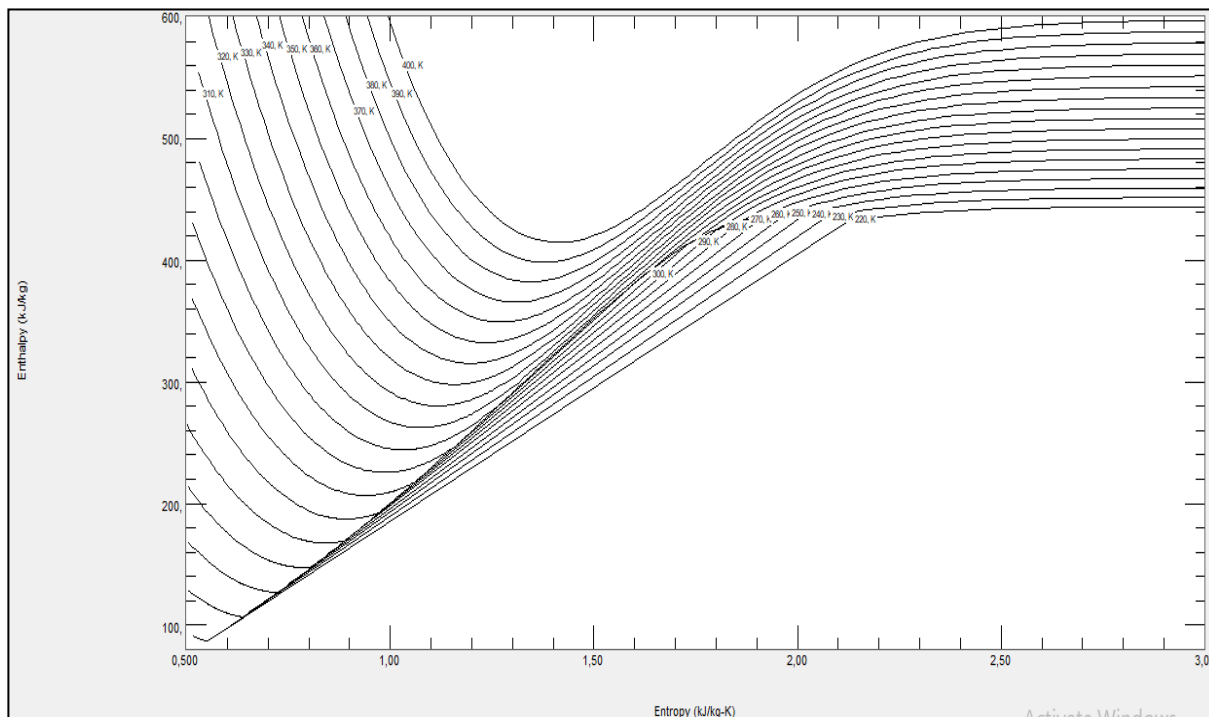
Molarna masa	Temperatura trojne točke	Vrelište
44,01 kg/kmol	216,59 K	194,75 K

Kritična točka		
Temperatura	Tlak	Gustoća
304,13 K	73,773 bar	467,6 kg/m <sup>3</sup>

Područje primjenjivosti			
Min. temperatura	Maks. temperatura	Maks. tlak	Maks. gustoća
216,59 K	2000, K	8000, bar	1638,9 kg/m <sup>3</sup>



Slika 34. T,s dijagram za ugljikov dioksid (R-744) ispisani iz REFPROP programa



Slika 35. h,s dijagram za ugljikov dioksid (R-744) ispisan iz REFPROP programa

## 4. Utjecaj djelatnih tvari na okoliš

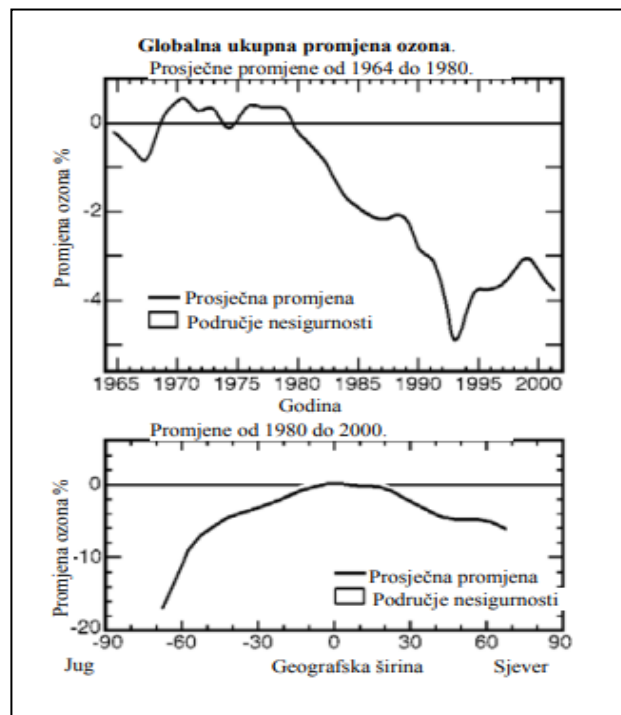
Uz fosilna goriva glavni zagađivači okoliša su radni mediji termodinamičkih procesa, a pritom se najviše naglasak stavlja na rashladne medije. Do 1930-tih se u rashladnim uređajima su se kao radni mediji koristili amonijak ( $\text{NH}_3$ ), sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), metilklorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) i drugi. Međutim nakon niza nezgoda sa tim spojevima, koji su otrovni, izbačeni su iz upotrebe i u malim rashladnim sustavima su većinom zamjenjeni halogeniranim ugljikovodicima - freonima. Freoni su se na prvu činili kao idealni rashladni mediji, sa izvanrednim termodinamičkim svojstvima, bez boje, mirisa, okusa, nezapaljivi i nisu otrovni. Nakon nekoliko desetljeća otkrilo se zapravo koliko su oni štetni za cijeli život na zemlji uništavajući molekule ozona.

### 4.1. Montrealski protokol

Ozon ( $\text{O}_3$ ) je altropska modifikacija kisika. To je plin blijedo plave boje i jakog mirisa. Nalazi se u Zemljinoj atmosferi na udaljenosti 20 do 50km od površine Zemlje, tj. stratosferi i taj dio atmosfere se naziva ozonski omotač. Iako je njegova koncentracija u atmosferi mala (maksimalna koncentracija ne prelazi 0.001% ), ozon je od velikog značenja za Zemlju i za



život na Zemlji. Veće koncentracije ozona u nižim slojevima troposfere (10 do 15 km visine) su štetne i opasne po život. Međutim, u stratosferi on djeluje kao filter za ultraljubičasto zračenje sa Sunca, koje ima valnu duljinu manju od 320 nm (UVB I UVC). Osim ozona ni jedan drugi kemijski sastojak atmosfere ne upija UV zračenje valnih duljina od 290 do 240 nm. Kada bi to zračenje dolazilo do Zemljine atmosfere oštetilo bi genetički materijal (DNK), a fotosinteza, koja je neophodna za biljni svijet, bila bi onemogućena. Freoni su lakši od zraka, tako da dopijevaju do ozonskog omotača gdje se nalaze molekule ozona, tu ostaju i reagiraju. Npr. molekula  $\text{CCl}_3\text{F}$  može biti u atmosferi oko 45 godina što joj je životni vijek, dok neki drugi freoni imaju životni vijek 100, 200, neki čak i 1700 godina i pošto su kemijski inertni neće se raspasti sve do kraja životnog vijeka. Ali, ako molekula  $\text{CCl}_3\text{F}$  dođe u stratosferu, bit će izložena UV zrakama, kojih nema niže u topofseri i tada se raspada na  $\text{CCl}_2\text{F}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ . Nakon toga će molekula Cl dalje reagirati na način :  $\text{Cl}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{ClO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  ,  $\text{ClO}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ . Znači jedna molekula freona može uništiti puno molekula ozona, što znači da je jedino dugoročno rješenje problema istiskivanje freona iz upotrebe i pronalazak ili korištenje postojećih alternativa. Uz klor, brom i fluor su također sadržani u halogenim derivatima metana i etana i narušavaju prirodnu ravnotežu ozona u atmosferi i utječu na smanjenje njegove koncentracije.



Slika 36. Promjena globalne koncentracije ozona

Globalne totalne koncentracije ozona smanjile su se prosječno za nekoliko postotaka tijekom protekla dva desetljeća. Na gornjem dijagramu na slici 36. dana je usporedba s promjenama u periodu od 1964. do 1980. Između 1980 i 2000, najveće je smanjenje zbog erupcije vulkana Mt. Pinatubo 1991. Od 1997. do 2001. ukupno smanjenje je oko 3% od prosjeka 1964.-1980. Na donjem dijelu slike 36. su promjene ozona od 1980. do 2000. na različitim geografskim širinama. Smanjenje koncentracije ozona ima za posljedicu porast raka kože u životinja i ljudi, slabljenje imuniteta, a time porast zaraznih bolesti, remećenje ravnoteže flore i faune, odumiranje planktona što utječe na remećenje prehranbenog lanca u oceanima i smanjenje broja vrsta koje žive u njima.

Zbog svih tih razloga i istraživanja štetnosti na ozon u Zemljinj atmosferi, 1987. godine je potpisan Montrealski protokol - protokol o supstancama koje uništavaju ozonski omotač, uz pomoć Programa za zaštitu okoline UN ( United Nations Environment Programme). Protokol je stupio na snagu 1989. godine. To je protokol koji predviđa postepeni prekid proizvodnje štetnih tvari za ozonski omotač. Cilj Montrealskog protokola je smanjiti prisustvo klora i broma u stratosferi. Sporazum je dopunjen sa amandmanima iz Londona (1990.), Kopenhagena (1992.), Beča (1995.) i Pekinga (1999). Montrealski protokol se odnosi na supstance koje uništavaju ozonski omotač, a predstavlja ključni međunarodni sporazum o zaštiti stratosfernog ozonskog omotača. Montrealski protokol obvezuje države potpisnice da proizvodnju i potrošnju supstanci, kao što su halogeni ugljikovodici, haloni, ugljikov tetraklorid itd. postepeno isključe iz upotrebe do 2000. godine.

Kao zamjena za za tvari koje oštećuju ozon uvedeni su HFC-hidrofluorugljici, ali i oni su se kasnije pokazali kao snažni staklenički plinovi čija će upotreba biti ograničena Kyoto protokolom.

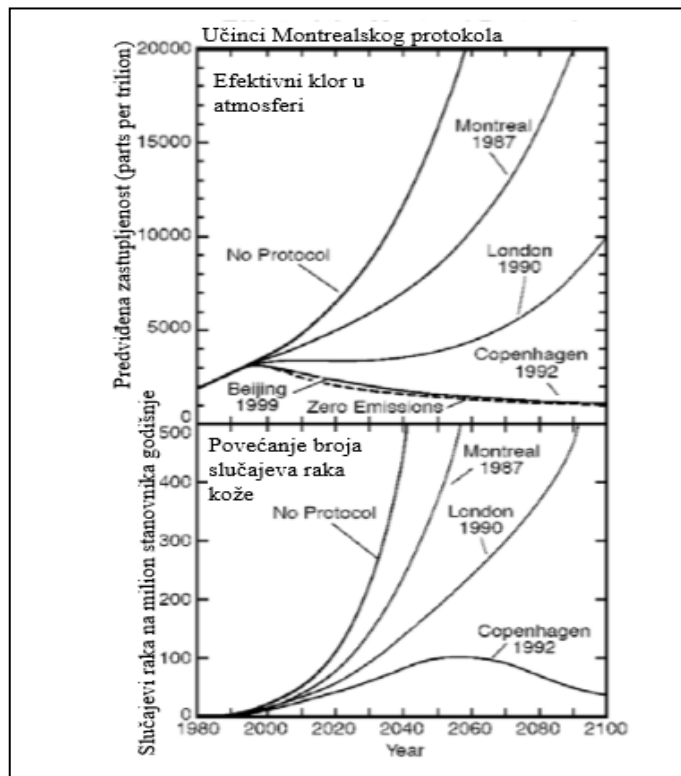
Naprijed navedeni utjecaji vrednuju se pomoću slijedećih kriterija:

Potencijal razgradnje ozona ODP (Ozone Depletion Potential) je funkcija sposobnosti razgradnje klora i broma, kao i vremena postojanosti u atmosferi.

Za R11 je usvojena referentna vrijednost  $ODP=1$ .

Za ostale radne tvari izražava se ODP relativno prema R11 ( Slika 40. )

Predviđanja koncentracije dana su na gornjem dijelu slike 37. Bez mjera propisanih Protokolom predviđeno je povećanje koncentracije halogenih plinova. Linija “zero emissions” odnosi se na slučaj da su sve emisije svedene na nulu s početkom 2003. Donji dio slike 37. pokazuje predviđanja povećanja broja slučajeva raka kože bez odredbi Protokola i predviđanja kako će se taj broj reducirati poštujući odredbe Protokola.



Slika 37. Predviđanja koncentracije klora u atmosferi i procjene promjene broja novih slučajeva raka kože kod ljudi

## 4.2. Kyoto protokol

Druga je posljedica emisije štetnih tvari u atmosferu globalno zagrijavanje, koje nastaje kao posljedica efekta staklenika. Plinovi kao  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ , HFC-i, PFC-i,  $\text{SF}_6$  – staklenički plinovi uglavnom propuštaju kratkovalno sunčevo zračenje, ali su slabo propusni za dugovalno zračenje Zemljine površine. Zato dio energije koji dopijeva na Zemlju kroz atmosferu ostaje zarobljen kao u stakleniku i uzrokuje porast temperature. Time se narušava ukupna energetska bilanca Zemlje.

Potencijal globalnog zagrijavanja GWP (Global Warming Potential) je broj koji govori koliki je relativni utjecaj te tvari na stvaranje efekta staklenika u odnosu na utjecaj 1 kg CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> trajno ostaje u atmosferi, te je stoga uvijek potrebno navesti za koji je vremenski period GWP izražen (20, 100 ili 500 godina).

Kyoto protokolom 1997. Europska unija obvezala se smanjiti emisiju stakleničkih plinova za 80-95% do 2050. u odnosu na razinu iz 1990. Zbog toga je Europska komisija usvojila plan za prelazak na konkurentnu niskougličnu ekonomiju do 2050. godine. Plan se sastoji od troškovno učinkovitih smanjenja u pojedinim sektorima, posebice smanjenje emisije F-plinova koje bi trebalo smanjiti za više od 70%. Da bi dosegli taj cilj Europska unija je 2006. godine usvojila 2 ključna zakonska akta: MAC direktivu koja se odnosi na mobilne sustave klimatizacije i F-gas uredbu koja je upotpunjena 2015.godine.

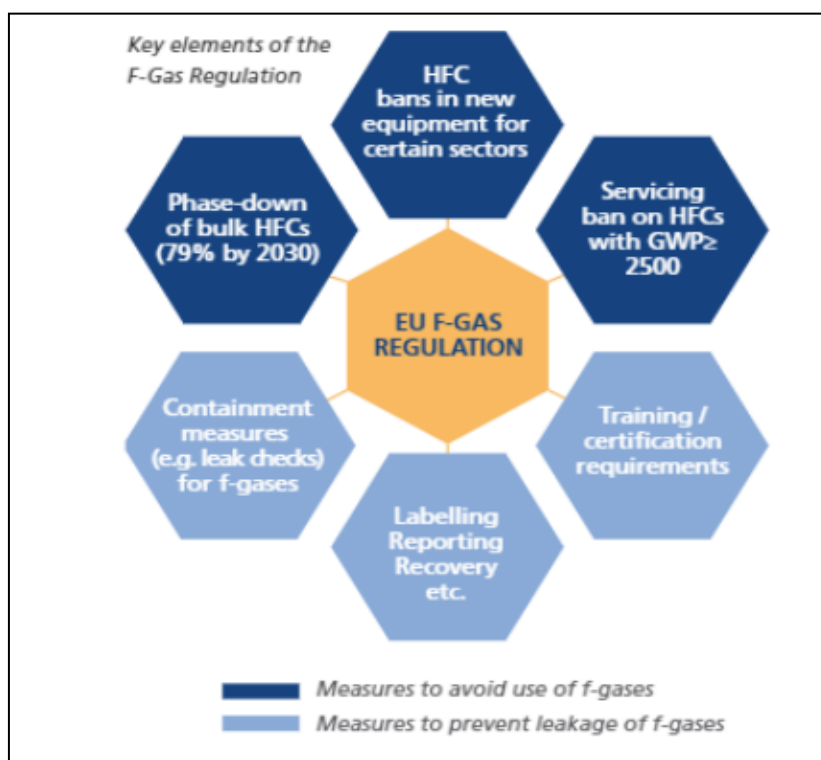
MAC direktiva se sastoji od 3 faze kojima je konačni cilj izbaciti iz uporabe u nestacionarnim sustavima klimatizacije radne tvari koje imaju GWP veći od 150.

Prva faza: Od 21.6.2008. proizvođači automobila neće moći dobiti dozvolu za novu vrstu automobila ukoliko sadrži radne tvari s GWP-om većim od 150, propušta više od 40 grama radne tvari godišnje (sustav s jednim isparivačem) ili propušta više od 60 grama radne tvari godišnje (sustav s 2 isparivača). Od 21.06.2009 ovo pravilo se primjenjuje na sva nova vozila na tržištu EU.

Druga faza: Od 1.1.2011. sustav u novim vozilima mora sadržavati radnu tvar koja ima nizak utjecaj na globalno zatopljenje, tj. radna tvar s GWP-om većim od 150 ne može biti korištena.

Treća faza: Od 1.1.2017. korištenje F-plinova s GWP-om većim od 150 u svim novim vozilima koji su plasirani na tržište EU je zabranjeno.

Cilj F-gas uredbe je smanjenje prosječnog GWP-a F-plinova koji je danas oko 2000 na ispod 400 do 2030. godine. Smanjenje se planira provesti kroz nekoliko ključnih elemenata koji se međusobno nadopunjuju. Svaka akcija F-gas uredbe ima za posljedicu smanjenje propuštanja radnog medija unutar sustava ili smanjenje uporabe F-plinova. (Slika 39.)



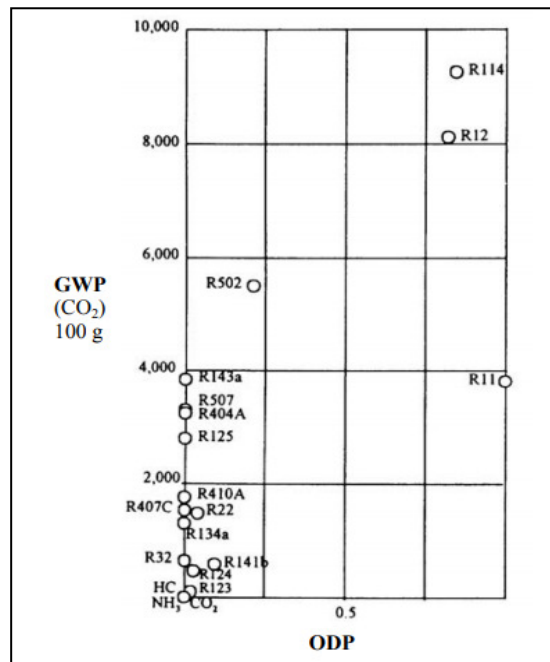
Slika 39. Ključni elementi F-gas uredbe

Totalni ekvivalentni utjecaj na globalno zagrijavanje TEWI (Total Equivalent Warming Impact) dobiva se izrazom :

$$TEWI = (GWP \cdot L \cdot n) + [GWP \cdot M(1 - \alpha_{rec})] + (n \cdot E_{god} \cdot \beta)$$

Prvi pribrojnik na desnoj strani odnosi se na propuštanje radne tvari iz postrojenja, gdje je  $L$  [kg/god] godišnje propuštanje radne tvari iz postrojenja, a  $n$  [god] vrijeme ukupnog rada postrojenja. Drugi se pribrojnik odnosi na gubitke radne tvari u okoliš tijekom reciklaže, gdje je  $M$  [kg] količina radne tvari u postrojenju, a  $\alpha_{rec}$  faktor recikliranja koji prikazuje udio radne tvari koji se izgubi u atmosferu tijekom njenog vađenja, pročišćavanja i ponovnog povratka u postrojenje. Prva dva pribrojnika uzimaju u obzir neposredni utjecaj postrojenja na zagrijavanje, a treći se pribrojnik odnosi na posredni utjecaj istog postrojenja. Naime, za svoj rad postrojenje troši energiju, obično električnu, za čiju se proizvodnju u nekoj elektrani može odvijati izgaranje koje za rezultat ima emisiju  $CO_2$ . Faktor  $\beta$  [kg/kWh] predstavlja emisiju  $CO_2$  za proizvedenu energiju, a  $E_{god}$  [kWh] godišnji utrošak energije u postrojenju.

Na slici 40. su prikazani ODP i GWP za neke radne tvari.



Slika 40. ODP i GWP za neke radne tvari

Proizvodnja i potrošnja CFC- kloroflurugljika (među kojima su R11 i R12 i R502) trebala je biti potpuno obustavljena do 1996. godine. U Hrvatskoj je ova potpuna zabrana stupila na snagu 2006. godine. Zamjena za R11 zasada mogu biti R134a (koji je razvijen kao zamjena za R12) i R123. R12 treba zamijeniti sa drugim radnim tvarima, a zamjenske tvari su za sada R134a i R152a, a izgledno je da to bude i R290.

Montrealški je protokol predviđao u početku prekid korištenja HCFC- klorofluorugljikovehidra (među kojima je i R22) u novoj opremi i novoizgrađenim instalacijama do 2020. godine. U Europskoj uniji je za sada važeći propis koji predviđa prekid korištenja HCFC u novoj opremi i novoizgrađenim instalacijama do 2014. godine, a neke su zemlje uvele i kraće rokove, npr u Švedskoj do 1998. Austriji do 2002., Švicarskoj do 2005., Italiji do 2008. Ukidanje distribucije R22 u Hrvatskoj predviđeno je bilo do 2030. godine ("Uredba o tvarima koje oštećuju ozonski omotač" iz 1999. godine), a sadašnji propisi ("Uredba o tvarima koje oštećuju ozonski sloj" iz 2005. godine) predviđaju zabranu potrošnje do kraja 2015. godine, a od početka 2006. godine dozvoljena je uporaba samo za održavanje ili popravak rashladnih uređaja.

### 4.3. Zamjenske i ekološki prihvatljive radne tvari

Napomena: Kad se govori o zamjeni radne tvari, treba znati da niti jedna zamjenska radna tvar nema ista svojstva kao i radne tvar koju treba mijenjati. Treba voditi računa o promjeni učina, djelovanju na materijal iz kojeg je izrađen rashladni uređaj, utjecaju na ulje za podmazivanje i nizu drugih utjecaja.

Azeotropne smjese kao zamjenske radne tvari:

Tu dolazi u obzir R507 azeotropna smjesa 50%R143a i 50% R125 kao zamjena za R502

Zeotropne smjese kao zamjenske radne tvari:

R404A smjesa 44% R125, 52% R143 i 4% R134a (zamjena za R12 i R502)

R407C smjesa 25% R125, 23% R32 i 52% R134a

R407A smjesa 40% R125, 20% R32 i 40% R134a

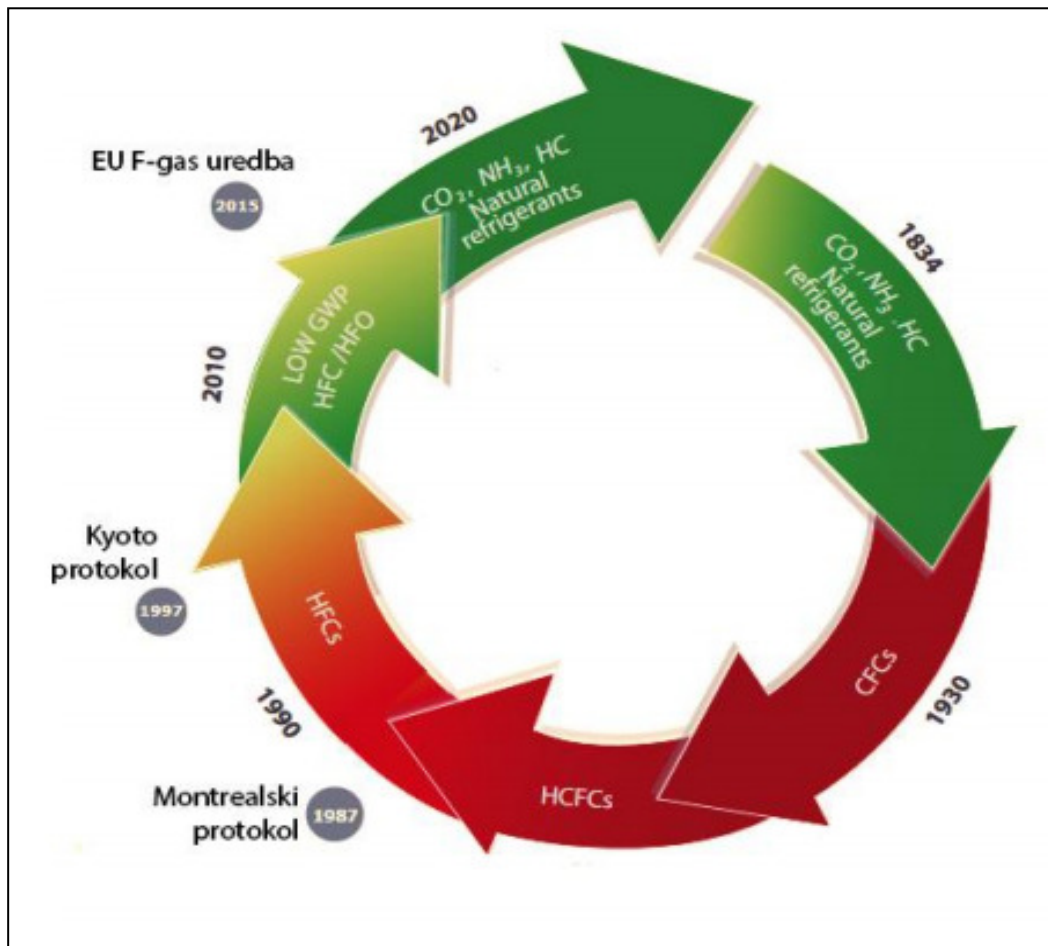
Ugljikovodici kao zamjenske radne tvari su propan i izobutan.

Također, amonijak (R717) i ugljikov dioksid (R744) se ponovno koriste u rashladnim sustavima kao zamjena za određene freone, jer je njihov utjecaj na okoliš minimalan.

Tablica 8. Ekološki prihvatljive radne tvari

Radna tvar	Sastav	Zamjena za	GWP <sub>100</sub>	Primjena	Napomena
R134a		R12, R22	1300	Kućanski aparati i mali komercijalni rashladni uređaji	Prikladna za retrofiting
R152a		R12	140	Automobilski rashladni uređaji (u istraživanju)	Umjereno zapaljiva
R600a		R12,R134a	20	Kućanski aparati	Zapaljiva, eksplozivna
R404a	143a/125/134a 52/44/4 %	R502 ,R22	3260	Pokretne hladnjače za smrznutu robu	Pseudo azeotropna RT
R407C	32/125/134a 23/25/52 %	R22	1526	Klimatizacija	Klizanje temperature
R417a	600/134a/125 3,5/50/46,5 %	R22	2138	Rashladnici vode, rashladne vitrine	Klizanje temperature
R410A	32/125 50/50 %	-	1725	Split sustavi za hlađenje	Visok tlak
R23		R13	11700	Kaskadni rashladni uređaji	Visok GWP
R744			1	Kaskadni rashladni uređaji	Previsok tlak, T <sub>kr</sub> - niska
R717		R22	0	Industrijsko hlađenje	Otrovna

Na slici 41. može se vidjeti tendencija korištenja radnih tvari kroz povijest i kako se nakon skoro 100 godina nastoji vratiti radnim tvarima koje su prvotno korištene, s ciljem minimalnog utjecaja na okoliš.



Slika 41. Tendencija korištenja radnih tvari kroz povijest.



## 5. ZAKLJUČAK

Djelatne tvari u termodinamičkim procesima su od velike važnosti u termotehnici i rashladnoj tehnici. Neke od njih mogu biti jako štetne za okoliš, tako da treba obratiti posebnu pažnju prilikom njihovog odabira.

Vodena para kao radni medij je jako poželjna s obzirom da je njezino štetno djelovanje na okoliš minimalno i ona se koristi u velikom broju termodinamičkih procesa. Zrak isto tako kao vodena para nema loših utjecaja na okolinu i kao radni medij je jako poželjan.

Najveći naglasak na radne medije, sa aspekta njihovog štetnog djelovanja, je na rashladnim medijima kojih ima velik broj i koji su uzrokovali donošenje niza zakona, odredbi i protokola u svrhu njihova ograničavanja i na kraju potpune zabrane nekih radnih medija. Do 1930. koristili su se kao rashladne tvari amonijak, sumporov dioksid, metil klorid i ugljikov dioksid, ali nakon niza nezgoda s njima, ograničene primjene i otkrivanja freona, freoni potpuno dominiraju u rashladnim sustavima. Međutim, nakon 1987. i Montrealskog protokola, freoni se nastoje potpuno izbaciti iz rashladnih sustava zbog njihovog štetnog utjecaja na ozonski omotač. Uvode se nove zamjenske tvari s manjim štetnim utjecajem na ozonski omotač, ali i za neke od tih zamjenskih tvari kasnije se uspostavilo da su snažni staklenički plinovi.

Može se zaključiti da nijedna djelatna tvar u termodinamičkim procesima nije savršena u svakom pogledu, tako da se danas najviše nastoje koristiti radni mediji koji su pogodni što se tiče njihovog minimalnog štetnog djelovanja na okoliš. U zadnje vrijeme nastoje se u upotrebu vratiti plinovi koji su se koristili puno ranije, poput amonijaka i ugljikovog dioksida, a pogotovo ugljikov dioksid koji s tehničke strane, pokazalo se, na svim dosad napravljenim instalacijama, nema nekih nepremostivih problema, a ima niz prednosti. CO<sub>2</sub> je dio atmosfere tako da se ne mogu očekivati neki naknadni problemi i utjecaji na okolinu, kao što je to bilo s freonima. Stanje svijesti o okolini i briga o njezinom očuvanju mogla bi CO<sub>2</sub> promovirati kao radnu tvar za masovnu upotrebu. Upotreba takvih plinova koji su se koristili prije freona sada je puno lakša s obzirom na današnju tehnologiju u odnosu na tehnologiju kada su izbačeni iz upotrebe. ( slika 41.)

## 6. POPIS OZNAKA I INDEKSA

$p$  – apsolutni tlak, Pa

$V$  - volumen,  $m^3$

$T$  - apsolutna temperatura, K

$s$  - specifična (jedinična) entropija tvari J / kgK

$h$  - specifična (jedinična) entalpija tvari J/ kg

$m$  - masa tvari, kg

$x$  - sadržaj parne faze, kg/kg

$\rho$  - gustoća radne tvari,  $kg/m^3$

$T_k$  – kritična temperatura, K

$p_k$  – kritični tlak, Pa

$v_k$  – kritični volumen,  $m^3$

$R$  – rashladni

GWP – Global Warming Potential, potencijal globalnog zagrijavanja

ODP – Ozone Depletion Potential, potencijal razgradnje ozona

' - vrela kapljevina

" - suhozasićena para

## 7. LITERATURA

1. Filipan, V., Predavanja iz Tehničke termodinamike, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za termodinamiku, strojarstvo i energetiku, Zagreb, 2017.
2. Budin, R., Mihelić-Bogdanić A., Osnove tehničke termodinamike, 1. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
3. Galović, A., Termodinamika 1, 2. prerađeno izdanje, AJA, Zagreb, 2002.
4. Eastop, T.D., McConkey, A., Applied Thermodynamics for Engineering Technologists, 5. Izdanje, Prentice Hall, Singapur, 1993.
5. Pavković, B., Tehnika hlađenja, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Zavod za termodinamiku i energetiku, Rijeka, 2016.
6. ASHRAE: 2006. ASHRAE Handbook – Refrigeration, ASHRAE Atlanta GA, 2006.
7. Pearson A., Star Refrigeration Ltd: „Carbon dioxide new uses for an old refrigerant“, Glasgow UK, 2005.
8. Mađerić, D., Kondić, Ž., Botak, Z., CO<sub>2</sub> kao radna tvar u suvremenim rashladnim sustavima, Veleučilište u Varaždinu, Varaždin, 2007.
9. Yost, Don M., „Ammonia and Liquid Ammonia Solutions“, Systematic Inorganic Chemistry. READ BOOKS, New York, 2007.
10. Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, 2.dio, 1. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
11. Švarc, F., Sredstva za hlađenje, časopis Mljekarstvo, Zagreb, 1953.
12. <https://webbook.nist.gov/chemistry> ( pristup 20.07.2018.)
13. <http://www.multilateralfund.org/default.aspx> ( pristup 01.08.2018.)

14. [https://web.archive.org/web/20130602153542/http://ozone.unep.org/new\\_site/en/montreal\\_protocol.php](https://web.archive.org/web/20130602153542/http://ozone.unep.org/new_site/en/montreal_protocol.php) ( pristup 01.08.2018. )
15. [https://www.mzoip.hr/doc/provedba\\_propisa\\_o\\_tvarima\\_koje\\_ostecuju\\_ozonski\\_sloj\\_i\\_fluoriranim\\_staklenickim\\_plinovima\\_1.pdf](https://www.mzoip.hr/doc/provedba_propisa_o_tvarima_koje_ostecuju_ozonski_sloj_i_fluoriranim_staklenickim_plinovima_1.pdf) ( pristup 01.08.2018.)
16. <https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/2018/05/23/refprop10a.pdf>  
(pristup 20.07.2018.)
17. <http://docplayer.net/27061121-F-gas-regulation-shaking-up-the-hvac-r-industry.html>  
(pristup 20.08.2018.)

## ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu pohađao sam od 2000. do 2008. u Širokom Brijegu, BiH. 2012. završio sam opću gimnaziju u Gimnaziji fra Dominika Mandića, Široki Brijeg. Iste godine sam upisao preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.