

CAPACITATEA INDUSTRIEI CHIMICE DE A PRODUCE SUBSTANȚE CU UN SET DE PROPRIETĂȚI CUNOSCUTE. FREONII

Principiul de funcționare a instalațiilor frigorifice și pompelor de căldură

Instalațiile frigorifice și pompele de căldură, sunt mașini termice care au rolul de a prelua căldură de la un mediu având temperatura mai scăzută și de a o ceda unui mediu având temperatura mai ridicată, așa cum se observă și pe schema energetică din figura 1. Această schemă poate să fie considerat cel mai simplu model de instalație frigorifică, deoarece nu conține nici un element de natură constructivă. Din acest punct de vedere, poate să fie asimilat cu o "cutie neagră", care trebuie "deschisă" pentru a i se studia principiul de funcționare și componența.

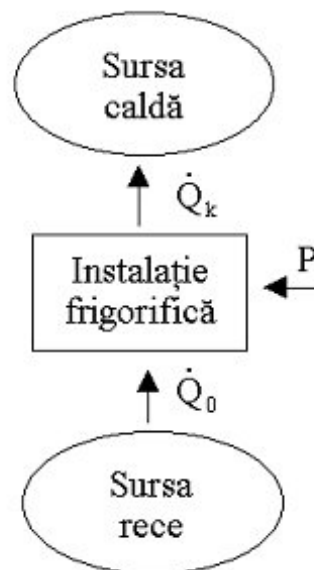


Fig. 1 Schema energetică a instalațiilor frigorifice și a pompelor de căldură

Mediul cu temperatura mai scăzută, de la care se preia căldură este denumit *sursa rece*, iar mediul cu temperatura mai ridicată, căruia i se cedează căldură, este denumit *sursa caldă*. Deoarece au capacitate termică infinită, *temperaturile surselor de căldură rămân constante* chiar dacă acestea schimbă căldură.

Puterea termică absorbită de la sursa rece a fost notată cu \dot{Q}_0 , iar puterea termică cedată sursei calde, a fost notat cu \dot{Q}_k .

Conform principiului doi al termodinamicii, pentru transportul căldurii, în condițiile prezentate, este necesar un consum de energie, notat cu P.

Agentul de lucru, care evoluează în aceste instalații, este denumit *agent frigorific*.

Pentru a putea să preia căldură de la sursa rece, agentul frigorific trebuie să aibă temperatura mai mică decât aceasta.

În timpul preluării de căldură de la sursa rece, agentul frigorific se poate comporta în două moduri diferite:

- se poate încălzi mărimu-și temperatura;
- poate să-și mențină temperatura constantă.

Cele două posibile variații de temperatură (t) a agentului de lucru, de-a lungul suprafețelor de schimb de căldură (S), sunt prezentate în figurile 2 și 3. Cu t_r a fost notată temperatura sursei reci, iar săgețile reprezintă sensul transferului termic (de la sursa rece la agentul frigorific).

Este evident că menținerea constantă a temperaturii agentului frigorific în timpul preluării de căldură, este posibilă numai în condițiile în care se produce transformarea stării de agregare și anume **vaporizarea**.

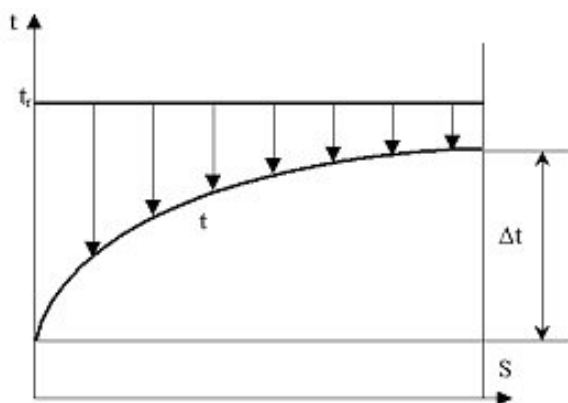


Fig. 2 Încălzirea agentului de lucru în timpul preluării de căldură

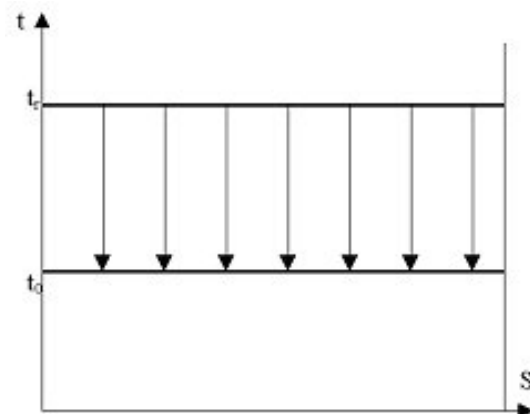


Fig. 3 Absorbția de căldură de la sursa rece, cu menținerea constantă a temperaturii

Relațiile pentru calculul căldurii absorbite (Q_0) în cele două situații sunt:

$$Q_0 = m_1 \cdot c_p \cdot \Delta t \quad [\text{kJ}], \quad (1)$$

pentru cazul fără schimbarea stării de agregare, unde m_1 [kg] este cantitatea de agent de lucru care se încălzește, c_p [kJ·kg⁻¹·K] este căldura specifică, iar Δt [K] este variația temperaturii agentului frigorific între stările de ieșire și intrare, în contact termic cu sursa rece, respectiv:

$$Q_0 = m_2 \cdot r \quad [\text{kJ}], \quad (2)$$

pentru cazul cu schimbarea stării de agregare, unde m_2 [kg] este cantitatea de agent de lucru care vaporizează, iar r [kJ·kg⁻¹] este căldura latentă de vaporizare a agentului frigorific, la temperatura de vaporizare t_0 .

Pentru a se realiza un transfer termic eficient, în practică Δt este limitată la cel mult câteva grade.

În aceste condiții, pentru orice substanță $r \gg c_p \Delta t$. Comparând relațiile (1) și (2) apare evident că pentru a absorbi aceeași căldură Q_0 , fără schimbarea stării de agregare, este necesară o cantitate mult mai mare de agent frigorific, decât în cazul cu schimbarea stării de agregare, deci $m_1 \gg m_2$. Acesta este unul din motivele pentru care **este preferabilă varianta cu schimbarea stării de agregare**. Un alt motiv, este reprezentat de faptul că transferul termic la diferențe mari de temperatură (situație în care s-ar putea reduce cantitatea de agent frigorific), este însoțit de ireversibilități care determină creșterea cantității de lucru mecanic, necesar funcționării instalațiilor de acest tip.

Dacă se consideră cazul funcționării continue a acestor tipuri de instalații, mărimea caracteristică pentru intensitatea transferului termic nu mai este căldura, ci *puterea termică* absorbită de agentul frigorific de la sursa rece, mărime notată cu \dot{Q}_0 . În cazul instalațiilor frigorifice această mărime este denumită și *putere frigorifică*. Pentru a rescrie relațiile (1) și (2), folosind această mărime, cantitățile de agent frigorific, m_1 și m_2 , trebuie să fie înlocuite cu *debitele masice*, notate cu \dot{m}_1 respectiv \dot{m}_2 . Dacă se împart cele două relații la timp, se obține:

$$\dot{Q}_0 = \dot{m}_1 \cdot c_p \cdot \Delta t \quad [\text{kW}], \quad (3)$$

$$\dot{Q}_0 = \dot{m}_2 \cdot r \quad [\text{kW}]. \quad (4)$$

În această situație, transferul termic dintre sursa rece și agentul frigorific, în condițiile vaporizării celui din urmă, este caracterizat prin debite masice mult mai reduse decât în absența schimbării stării de agregare.

Pentru a putea să cedeze căldură sursei calde, agentul frigorific trebuie să aibă temperatura mai mare decât aceasta.

În timpul cedării de căldură către sursa caldă, agentul frigorific se poate comporta, ca și în cazul interacțiunii termice cu sursa rece, în aceleași două moduri diferite:

- se poate răci micșorându-și temperatura;
- poate să-și mențină temperatura constantă.

Cele două posibile variații de temperatură (t) a agentului de lucru, de-a lungul suprafețelor de schimb de căldură (S), sunt prezentate în figurile 4 și 5. Cu t_c a fost notată temperatura sursei calde, iar săgețile reprezintă sensul transferului termic (de la agentul frigorific spre sursa rece).

Este evident că menținerea constantă a temperaturii agentului frigorific în timpul cedării de căldură, este posibilă numai în condițiile în care se produce transformarea stării de agregare și anume *condensarea*.

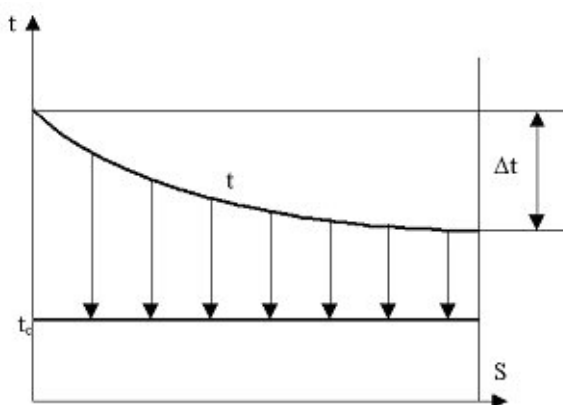


Fig. 4 Răcirea agentului de lucru în timpul cedării de căldură

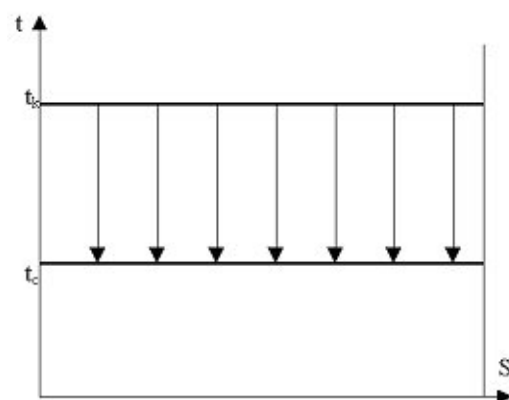


Fig. 5 Cedarea de căldură spre sursa caldă, cu menținerea constantă a temperaturii

Relațiile pentru calculul căldurii cedate (Q_k) în cele două situații sunt:

$$Q_k = m_1 \cdot c_p \cdot \Delta t \quad [\text{kJ}], \quad (5)$$

pentru cazul fără schimbarea stării de agregare, unde m_1 [kg] este cantitatea de agent de lucru care se răcește, c_p [kJ·kg⁻¹K] este căldura specifică, iar Δt [K] este variația temperaturii agentului frigorific între stările de intrare și ieșire, în contact termic cu sursa caldă, respectiv:

$$Q_k = m_2 \cdot r \quad [\text{kJ}], \quad (6)$$

pentru cazul cu schimbarea stării de agregare, unde m_2 [kg] este cantitatea de agent de lucru care condensează, iar r [kJ·kg⁻¹] este căldura latentă de condensare a agentului frigorific la temperatura de condensare t_k , egală cu căldura latentă de vaporizare la aceeași temperatură.

Din aceleași considerente, menționate la schimbul de căldură cu sursa rece, pentru a avea un transfer termic eficient cu sursa caldă, Δt este limitată tot la cel mult câteva grade.

Același raționament aplicat în situația preluării de căldură de la sursa rece, evidențiază că și în cazul transferului termic dintre agentul frigorific și sursa caldă, este necesară o cantitate mai mică de agent frigorific în varianta cu schimbarea stării de agregare, motiv pentru care **este preferabilă varianta cu schimbarea stării de agregare**.

Pentru cazul funcționării continue a acestor tipuri de instalații, utilizând *puterea termică* cedată de agentul frigorific sursei calde, sau *puterea termică* a condensatorului, mărime notată cu \dot{Q}_k și *debitele masice*, notate tot cu \dot{m}_1 respectiv \dot{m}_2 , împărțind relațiile (5) și (6) la timp, se obține:

$$\dot{Q}_k = \dot{m}_1 \cdot c_p \cdot \Delta t \quad [\text{kW}], \quad (7)$$

$$\dot{Q}_k = \dot{m}_2 \cdot r \quad [\text{kW}]. \quad (8)$$

Din nou transferul termic dintre sursa de căldură și agentul frigorific, în condițiile schimbării stării de agregare, este caracterizat prin debite masice mult mai reduse decât în absența acesteia.

Acest aspect are implicații importante asupra întregii instalații. Debite mai reduse înseamnă consumuri de energie mai reduse pentru vehicularea agentului de lucru, diametre mai reduse pentru conducte, respectiv elemente geometrice mai reduse din punct de vedere dimensional, pentru schimbătoarele de căldură.

Din motivele prezentate anterior, în majoritatea covârșitoare a instalațiilor frigorifice și a pompelor de căldură, **este preferat transferul termic între agentul de lucru și sursele de căldură, prin schimbarea stării de agregare**.

Cele două aparate componente ale instalației frigorifice, sau pompei de căldură, aflate în contact cu sursele de căldură, sunt unele dintre cele mai importante părți ale acestor instalații și se numesc, vaporizator (notat cu V) și condensator (notat cu K).

Efectul util al instalațiilor frigorifice, sau *frigul artificial*, se realizează în vaporizator, prin preluare de căldură de la sursa rece.

Efectul util al pompelor de căldură, se realizează în condensator, prin cedare de căldură sursei calde.

Conform principiului doi al termodinamicii, căldura nu poate să treacă de la sine, de la o temperatură mai scăzută (sursa rece) la una mai înaltă (sursa caldă), fără un consum de energie (mecanică sau de altă natură) din exterior.

Energia consumată din exterior, pentru funcționarea instalației, este o putere mecanică sau termică, a fost notată pe figura 1 cu P și se măsoară în [kW].

Dacă se efectuează un bilanț energetic de puteri pentru instalațiile frigorifice, sau pompele de căldură, respectiv dacă se aplică principiul întâi al termodinamicii, se observă că suma dintre puterile introduse în sistem, adică puterea termică a vaporizatorului \dot{Q}_0 și puterea P, este egală cu puterea termică evacuată din sistem și anume puterea termică a condensatorului \dot{Q}_k . Matematic acest lucru se poate scrie sub forma:

$$\dot{Q}_k = \dot{Q}_0 + P \quad [\text{kW}]. \quad (9)$$

Temperaturii t_0 la care vaporizează agentul frigorific, denumită **temperatură de vaporizare**, îi corespunde o presiune de saturație unică, notată p_0 și denumită **presiune de vaporizare**.

Analog, temperaturii la care condensează agentul frigorific, denumită **temperatură de condensare**, îi corespunde o presiune de saturație unică, notată p_k și denumită **presiune de condensare**.

În figura 3 se observă că deoarece *agentul frigorific are în orice punct al vaporizatorului temperatura mai mică decât temperatura sursei reci*, atunci $t_0 < t_r$. Analog, în figura 5 se observă că deoarece *agentul frigorific are în orice punct al condensatorului temperatura mai mare decât temperatura sursei calde*, atunci $t_k > t_c$. Pentru că temperaturile surselor de căldură sunt în relația evidentă $t_c > t_r$, rezultă clar că *temperatura de condensare este mai mare decât temperatura de vaporizare* ($t_k > t_0$), deci este evident că și $p_k > p_0$. Valorile presiunilor de vaporizare și condensare vor fi asigurate de alte două aparate care trebuie să intre în componența acestor instalații.

Ținând seama de nivelul de temperatură la care se schimbă energie între agentul frigorific și sursele de căldură, se poate reprezenta, ca în figura 6, o schemă a fluxurilor energetice din instalațiile frigorifice și pompele de căldură.

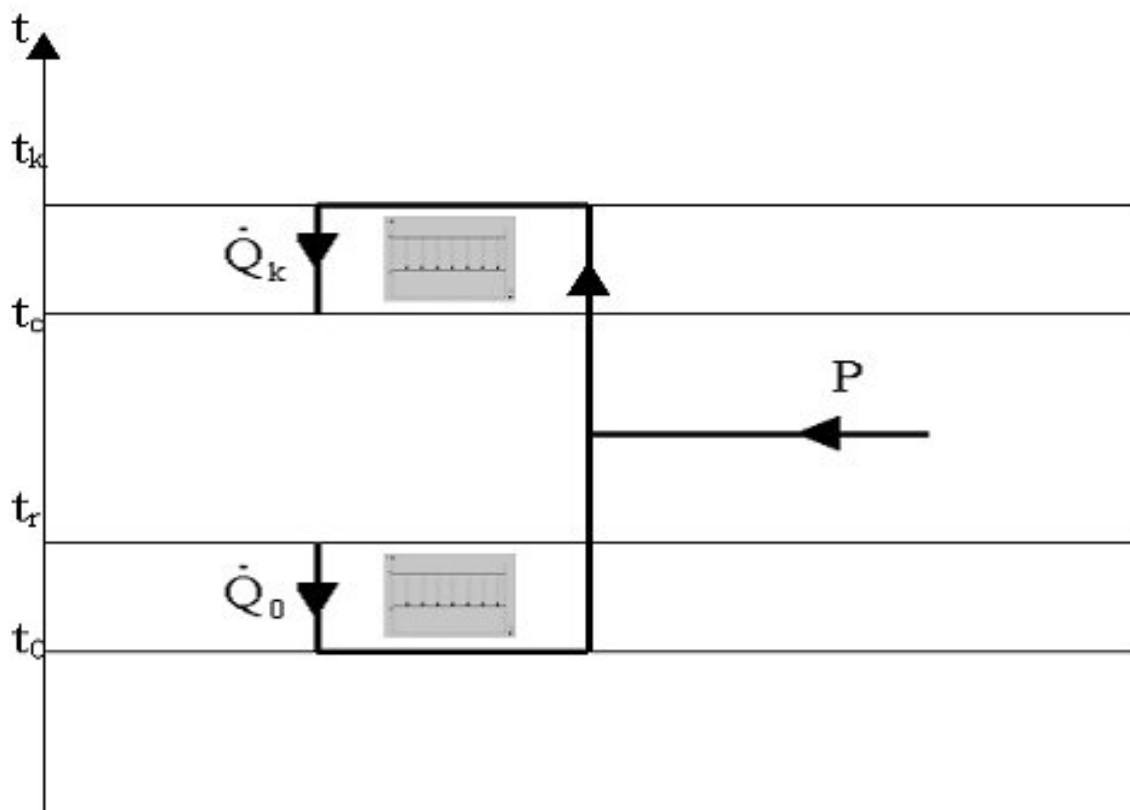


Fig. 6 Schema fluxurilor energetice din instalațiile frigorifice și pompele de căldură

Ca o aplicație a celor prezentate anterior, se poate arăta că *vaporizarea se realizează în scopul preluării de căldură* de către agentul de lucru aflat inițial în stare lichidă și la sfârșit în stare de vapori, iar *condensarea se realizează în scopul evacuării de căldură* de către agentul de lucru aflat inițial în stare de vapori și la sfârșit în stare lichidă.

Părțile componente ale instalațiilor frigorifice

S-a arătat anterior că *presiunea de condensare are o valoare mai ridicată decât cea de vaporizare* ($p_k > p_0$), deci în instalațiile de acest tip, *se consumă energie pentru creșterea presiunii vaporilor* furnizați de *vaporizator*, unde s-au format preluând căldură de la sursa rece, până la presiunea din *condensator*, unde vor ceda căldură sursei calde.

Acest proces se poate realiza într-o mașină denumită *compresor*, având tocmai rolul de a comprima vapori sau gaze, bineînțeles cu ajutorul unui consum de energie mecanică. *Există și alte soluții tehnice pentru realizarea comprimării vaporilor în instalații frigorifice sau pompe de căldură, utilizând însă energie termică în locul celei mecanice.*

Dacă vaporizatorul și condensatorul sunt schimbătoare de căldură și prezintă o suprafață de transfer termic pentru asigurarea interfeței dintre agentul frigorific și sursele de căldură, compresorul este o mașină mai complexă din punct de vedere constructiv, în care *comprimarea se realizează prin reducerea volumului agentului de lucru antrenat*. Puterea necesară din exterior, pentru desfășurarea procesului, numită *putere de comprimare*, se notează cu P_c [kW].

După comprimare, vaporii de agent frigorific cedează căldură în condensator, sursei calde și așa cum s-a arătat, condensează la valoarea p_k a presiunii, deci la sfârșitul procesului, agentul

frigorific părăsete aparatul schimbător de căldură în stare lichidă. Condensul, pentru a reveni în vaporizator trebuie să-și micșoreze presiunea până la valoarea p_0 .

Din punct de vedere energetic, destinderea se realizează cel mai eficient, într-o mașină numită **detentor**. Aceasta are avantajul că *produce energie mecanică*, respectiv putere, capabilă să compenseze o parte din consumul necesar pentru antrenarea compresorului. Indiferent de construcție, agentul de lucru cedează unei componente în mișcare a detentorului, o parte din energia sa potențială de presiune și astfel se destinde până la presiunea de vaporizare. Puterea furnizată în timpul destinderii, numită **putere de destindere**, se notează cu P_d [kW].

Puterea (P) necesară din exterior pentru funcționarea acestor instalații, este reprezentată de diferența dintre puterea de comprimare (P_c) și puterea de destindere (P_d), deci:

$$P = P_c - P_d \quad [\text{kW}]. \quad (10)$$

Agentul frigorific la presiunea p_0 , în stare lichidă, intră în vaporizator, unde absoarbe căldură de la sursa rece, vaporizează și apoi pătrunde în compresor, iar în continuare funcționarea instalației se realizează prin parcurgerea continuă a celor patru aparate. Procesele de lucru care se desfășoară în acestea, respectiv vaporizare, comprimare, condensare și destindere, alcătuiesc împreună **ciclul termodinamic inversat ideal**, după care funcționează instalațiile frigorifice și pompele de căldură.

*Detentorul din instalațiile frigorifice ar fi o mașină foarte complexă și și în consecință foarte scumpă, indiferent de construcția acestuia. Complexitatea constructivă a detentorului, nu este justificată de producerea unui efect util pe măsură, deoarece destinderea agentului frigorific, se produce în domeniul în care agentul frigorific se găsește preponderent în fază lichidă, (în detentor intră lichidul furnizat de condensator) și este cunoscut că prin destinderea lichidului, se produce un lucru mecanic, respectiv o putere de destindere mult mai redusă decât în cazul destinderii vaporilor. Cu toate că din punct de vedere termodinamic și energetic, cea mai eficientă soluție pentru realizarea destinderii, este reprezentată de utilizarea detentorului, din punct de vedere tehnologic și economic, acesta nu este rentabil. Practic, în construcția instalațiilor frigorifice, detentorul este înlocuit de un dispozitiv mult mai simplu din punct de vedere constructiv, în care **destinderea este realizată prin curgerea agentului frigorific printr-o secțiune îngustată, procesul fiind denumit laminare**. Acest dispozitiv este fie un *tub capilar*, în sistemele de putere frigorifică redusă, fie un *ventil de laminare*, în sistemele și instalațiile de putere frigorifică medie sau mare.*

Instalațiile frigorifice având în componență aceste dispozitive de destindere, sunt ceva mai puțin eficiente decât cele cu detentor, deoarece nu mai produc lucru mecanic, respectiv putere de destindere, dar sunt mult mai rentabile din punct de vedere tehnico-economic, reprezentând practic singurele soluții tehnice utilizate în prezent, în construcția instalațiilor frigorifice cu comprimare mecanică de vapori, de tipul celor prezentate anterior.

În figura 8 este prezentată o schemă constructivă a unei instalații de putere frigorifică redusă în care laminarea este realizată prin tub capilar, iar în figura 9, schema unei instalații de putere frigorifică medie, în care laminarea este realizată într-un ventil de laminare termostatic.

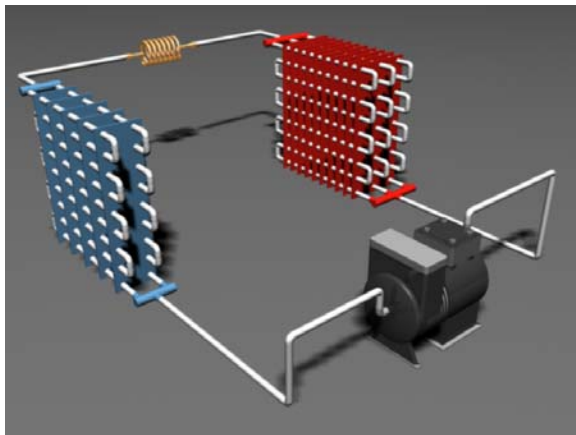


Fig. 8 Instalație frigorifică cu tub capilar

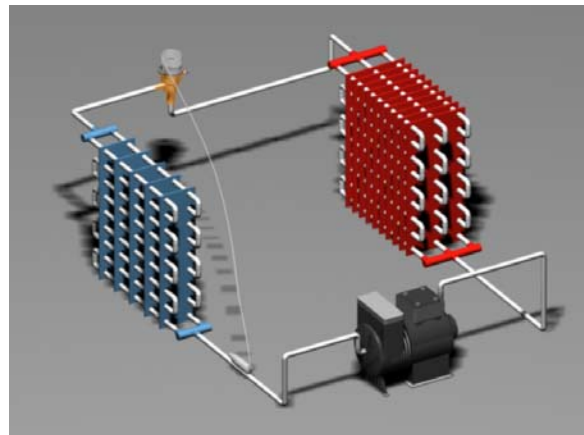


Fig. 9 Instalație frigorifică cu ventil de laminare termostatic

Bulbul care poate fi observat pe conducta de aspirație, are rolul de a controla procesul de laminare, în vederea eliminării pericolului ca eventuale picături de lichid neevaporizat să ajungă în compresor. Laminarea este controlată prin valoarea temperaturii vaporilor la ieșirea din vaporizator, de unde provine și denumirea acestui aparat: ventil de laminare termostatic.

Comparație între instalațiile frigorifice și pompele de căldură

Din punct de vedere principal, ciclul termodinamic inversat, după care funcționează cele două tipuri de instalații, este identic. *Ceea ce diferă, este numai nivelul de temperatură la care se găsesc sursele de căldură*, față de temperatura mediului ambiant, notată cu t_a [°C], respectiv T_a [K].

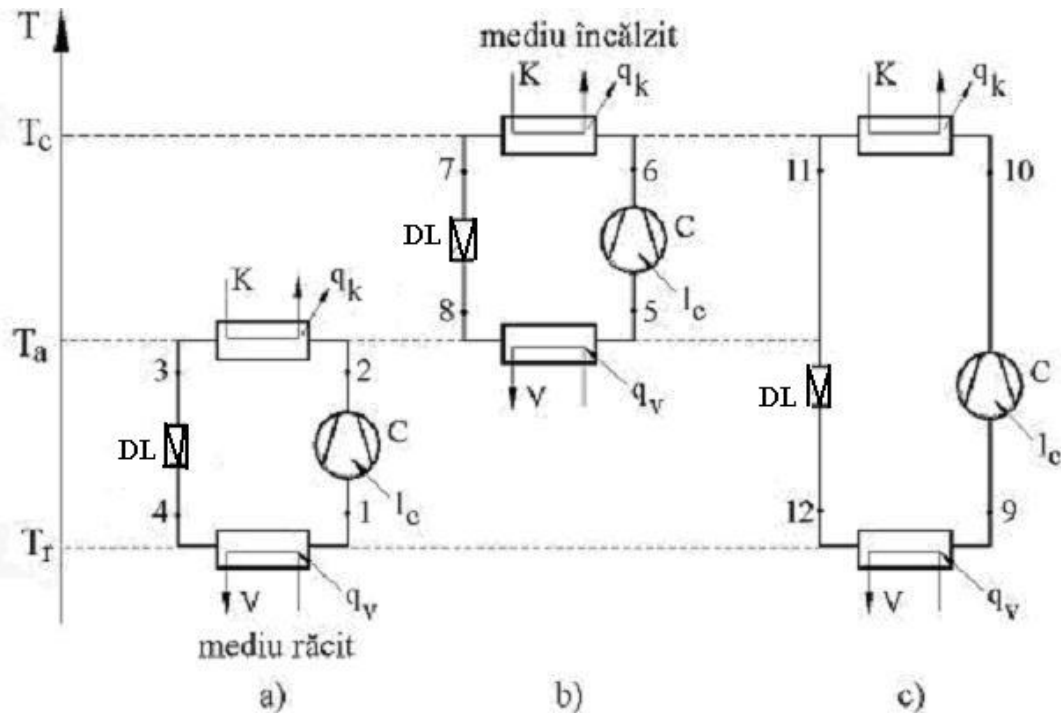


Fig. 10 Scheme de instalații funcționând după cicluri termodinamice inversate
a) Instalație frigorifică; b) Pompă de căldură; c) Instalație combinată.

În figura 10, sunt prezentate trei scheme de instalații funcționând după cicluri termodinamice inversate:

- **Instalațiile frigorifice**, au temperatura sursei reci t_r [°C] sau T_r [K], mai mică decât temperatura mediului ambiant t_a [°C] sau T_a [K]. În această situație particulară, sursa rece mai este denumită și *mediu răcit*. Rolul acestor instalații este de a prelua căldură de la mediul răcit, în scopul răcirii sau menținerii unei temperaturi scăzute a acestuia. Căldura absorbită Q_0 , sau puterea frigorifică absorbită \dot{Q}_0 , reprezintă efectul util al acestor instalații. Sursa caldă, în cazul instalațiilor frigorifice este reprezentată de mediul ambiant. Ciclul de lucru este reprezentat prin stările 1,2,3,4.
- **Instalațiile de pompă de căldură**, au temperatura sursei calde t_c [°C] sau T_c [K], mai mare decât temperatura mediului ambiant t_a [°C] sau T_a [K]. În această situație particulară, sursa caldă mai este denumită și *mediu încălzit*. Rolul acestor instalații este de a ceda căldură mediului încălzit, în scopul încălzirii sau menținerii unei temperaturi ridicate a acestuia. Căldura cedată Q_k , numită uneori și căldură pompată, sau puterea termică a condensatorului \dot{Q}_k , reprezintă efectul util al acestor instalații. Sursa rece, în cazul pompelor de căldură este reprezentată de mediul ambiant. Ciclul de lucru este reprezentat prin stările 5,6,7,8.
- **Instalațiile combinate**, au temperatura sursei reci, egală cu temperatura de vaporizare, mai mică decât temperatura mediului ambiant, iar temperatura sursei calde, egală cu temperatura de condensare, mai mare decât temperatura mediului ambiant. Rolul acestor instalații este de a absorbi căldură de la mediul răcit și simultan de a ceda căldură mediului încălzit. Aceste echipamente au un dublu efect util, reprezentat evident de sarcinile termice ale vaporizatorului \dot{Q}_0 și condensatorului \dot{Q}_k . Ciclul de lucru este reprezentat prin stările 9,10,11,12.

AGENȚI FRIGORIFICI

Pentru a permite funcționarea ciclică a instalațiilor frigorifice și a pompelor de căldură, agenții termodinamici de lucru din acestea, preiau căldură prin vaporizare și cedează căldură prin condensare, la temperaturi scăzute sau apropiate de ale mediului ambiant, deci trebuie să fie caracterizate de unele proprietăți particulare, care îi deosebesc de agenții termodinamici din alte tipuri de instalații. Din acest motiv, aceste substanțe poartă și denumirea de *agenți frigorifici*.

Proprietăți ale agenților frigorifici

Proprietățile agenților frigorifici sunt impuse de schema și tipul instalației, precum și de nivelurile de temperatură ale celor două surse de căldură. Câteva dintre aceste proprietăți sunt următoarele:

- *temperatura de vaporizare* la presiunea normală, trebuie să fie mai redusă decât temperatura ambiantă;
- *căldura preluată* de un kilogram de agent, prin vaporizare, trebuie să fie cât mai mare, pentru a se asigura debite masice reduse;
- *volumul specific al vaporilor* trebuie să fie cât mai redus, pentru a se obține dimensiuni de gabarit reduse, ale compresoarelor;
- *presiunea de vaporizare* la temperaturile scăzute de lucru, trebuie să fie apropiată de presiunea atmosferică și ușor superioară acesteia, pentru a nu apare vidul în instalație;
- *presiunea de condensare* trebuie să fie cât mai redusă, pentru a nu apare pierderi de agent frigorific și pentru a se realiza consumuri energetice mici în procesele de comprimare impuse de funcționarea acestor instalații;
- *căldura specifică în stare lichidă* trebuie să fie cât mai mică, pentru a nu apare pierderi mari prin ireversibilități interne, în procesele de laminare adiabatică;
- *să nu prezinte pericol de inflamabilitate, explozie și toxicitate*;
- *să nu fie poluanți* (este cunoscut faptul că unii agenți frigorifici clasici și anume câteva tipuri de freoni, contribuie la distrugerea stratului de ozon al stratosferei terestre).

Pentru a nu se utiliza denumirile chimice complicate ale acestor substanțe, agenții frigorifici au fost denumiți freoni, sunt simbolizați prin majuscula R, (de la denumirea în limba engleză - Refrigerant) și li s-a asociat un număr care depinde de compoziția chimică. Unii dintre cei mai cunoscuți agenți frigorifici sunt prezentați în tabelul 1, împreună cu temperatura normală de vaporizare și indicele transformării adiabatice.

Tabelul 1 Temperatura de vaporizare și indicele transformării adiabatice (k), pentru câțiva agenți frigorifici

Denumirea	Temperatura normală de vaporizare [°C]	k [-]
Amoniac (R717)	- 33,35	1,30
R12	- 29,80	1,14
R22	- 40,84	1,16
Clorură de metil	- 23,74	1,20
R502	- 45,60	-
CO ₂	- 78,52	1,30
R134a	- 26,42	1.14

Se observă că acești agenți au proprietatea de a vaporiza (fierbe) la temperaturi scăzute, putând deci să absoarbă căldură, la temperaturi mai mici decât ale mediului ambiant.

Istoric

Istoricul fluidelor frigorifice începe în anul 1834, când americanul *Jacob Perkins* brevetează o mașină frigorifică funcționând prin comprimare mecanică de vapori, utilizând ca agent frigorific *oxidul de etil*. Utilizarea unei asemenea mașini s-a dovedit rapid limitată de nivelul ridicat de inflamabilitate al acestui agent.

În 1876 *Carl von Linde*, datorită utilizării *amoniacului* (NH_3) ca agent frigorific, permite adevărata dezvoltare a instalațiilor frigorifice prin comprimare mecanică de vapori.

În 1880, utilizarea *anhidridei carbonice* (CO_2) ca agent frigorific, reprezintă începutul utilizării instalațiilor frigorifice pentru îmbarcarea la bordul navelor a produselor alimentare.

În 1920, prin utilizarea *anhidridei sulfuroase* (SO_2) și a *clorurii de metil* (CH_3Cl), apar primele mașini frigorifice de uz casnic sau comercial.

Începând din 1930, apar primele *hidrocarburi fluorurate și clorurate* (CFC). Datorită caracteristicilor foarte interesante din punct de vedere termodinamic și datorită mării lor stabilități atât termice cât și chimice, utilizarea acestora va aduce o ameliorare considerabilă atât a fiabilității cât și a siguranței în funcționare a instalațiilor frigorifice cu compresie mecanică. Așa se explică de ce în comparație cu amoniacul și clorura de metil, aceste substanțe poartă denumirea de *agenți frigorifici de siguranță*.











În numeroase țări, pe lângă denumirea de freoni, agenții frigorifici pot fi întâlniți și sub diverse denumiri comerciale, care pentru același produs diferă de la țară la țară și de la un producător la altul. R12 de exemplu, este numit Forane 12 (denumirea comercială a Uzinei Kuhlmann din Franța), Flugene 12 (denumirea comercială a firmei Pechine Saint-Gobain din Franța), sau Genetron 12 (denumirea comercială a societății Allied Chemical din S.U.A.). În unele publicații științifice, chiar și denumirea de freoni, pentru desemnarea agenților frigorifici, este considerată comercială.

Compoziția chimică a freonilor

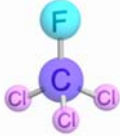
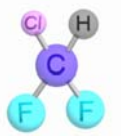
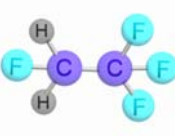
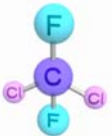
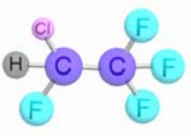
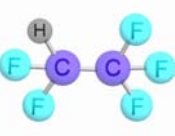
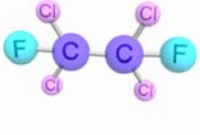
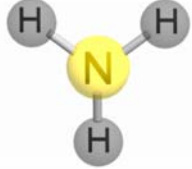
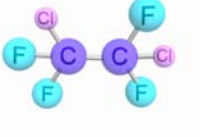
Din punct de vedere al compoziției chimice, freonii, care sunt hidrocarburi fluorurate, pot fi împărțiți în trei mari categorii:

- CFC (clorofluorocarburi), freonii clasici, care conțin Cl foarte instabil în moleculă;
- HCFC (hidroclorofluorocarburi), freoni denumiți de tranziție, care conțin în moleculă și hidrogen, datorită căruia Cl este mult mai stabil și nu se descompune atât de ușor sub acțiunea radiațiilor ultraviolete;
- HFC (hidrofluorocarburi), considerați freoni de substituție definitivă, care nu conțin de loc în moleculă atomi de Cl.

Tabelul 2 Cele trei tipuri de freoni

CFC		HCFC		HFC	
			Hidrogen		Hidrogen
	Clor		Clor		
	Fluor		Fluor		Fluor
	Carbon		Carbon		Carbon

Tabelul 3 Câteva exemple de freoni uzuali

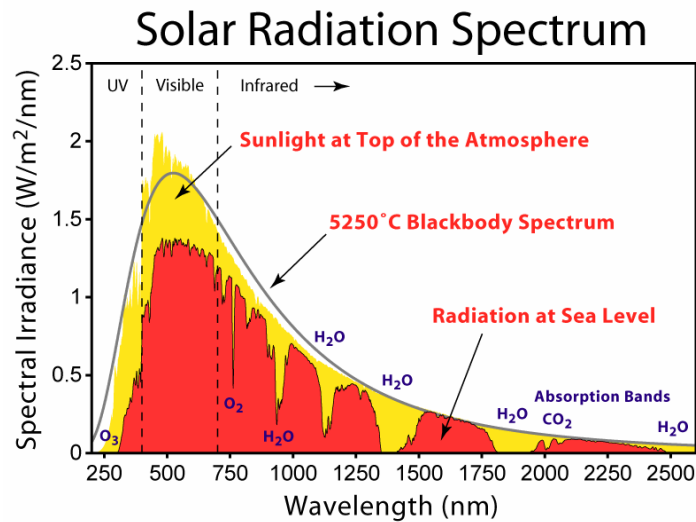
CFC	HCFC	HFC
 R11	 R22	 R134a
 R12	 R123	 R125
 R113	 Amoniac (NH ₃ sau R717) agent frigorific natural nu este un freon	
 R114		

Pe lângă cele trei categorii de agenți frigorifici menționate, există și agenți frigorifici naturali, între care amoniacul (NH₃), simbolizat și prin R717, este cel mai important și cel mai utilizat, datorită proprietăților sale termodinamice care îl fac cel mai performant agent frigorific din punct de vedere al transferului termic.

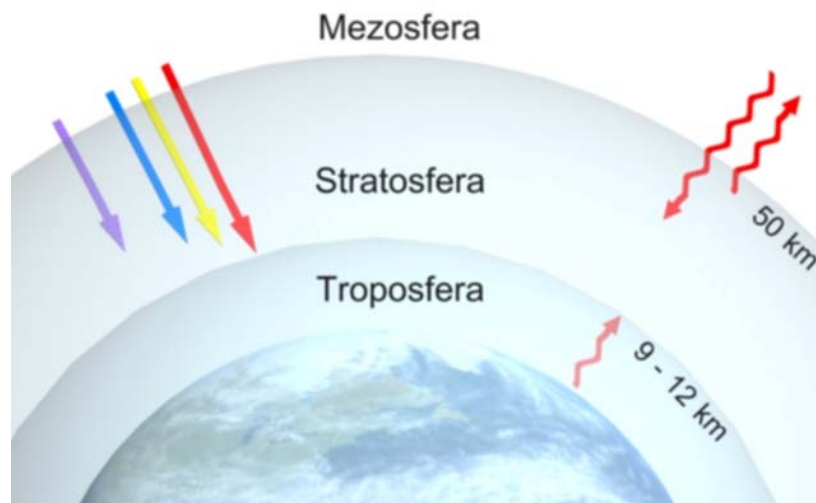
Legătura dintre freoni și stratul de ozon

Poluarea produsă de freoni, o problemă atât de mediatizată și discutată în ultimii ani, reprezintă la ora actuală unul din motivele care explică numărul foarte mare de agenți frigorifici întâlniți în diverse aplicații ale tehnicii frigului.

La începutul anilor '80, măsurători ale grosimii stratului de ozon (O_3) de deasupra Antarcticii, au evidențiat că grosimea acestuia devenise mult mai redusă decât în mod normal. Stratul de ozon, având un rol extrem de benefic, deoarece filtrează radiațiile ultraviolete, așa cum se observă în figura alăturată.



Stratul de ozon, se găsește în stratosfera atmosferei terestre, aproximativ între 12 – 50 km altitudine, așa cum este indicat în figura alăturată



Regiunile atmosferei terestre

Dacă nu ar exista stratul de ozon, intensitatea radiației ultraviolete, provenite de la Soare, ar fi mult prea puternică pentru numeroase forme de viață de pe Pământ. În acest context, este evidentă importanța monitorizării atât a grosimii stratului de ozon, cât și a impactului pe care îl au diverși factori naturali, sau artificiali, asupra acestei grosimi.

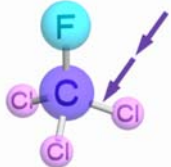
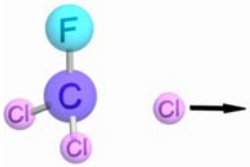
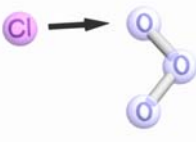
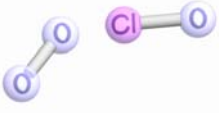
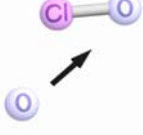

În partea stângă a imaginii din figura anterioară, sunt reprezentate în culorile roșu, galben și albastru, radiațiile provenite de la Soare, în spectrul luminii vizibile, iar cu violet a fost reprezentată radiația ultravioletă, invizibilă pentru ochiul uman. În partea dreaptă a imaginii a fost reprezentată cu culoare roșie sub forma săgeților ondulate, radiațiile infraroșii, de asemenea invizibile, percepute de om, sub formă de căldură. O parte din aceste radiații infraroșii, ca și cele ultraviolete, sunt reflectate de atmosfera terestră, în timp ce Pământul, care absoarbe această radiație, degajă și el radiații în spectrul infraroșu.

În aceeași perioadă de început a anilor '80, s-a constatat de asemenea că iarna și primăvara, grosimea stratului de ozon este cu cca 20% mai redusă decât vara și toamna, ceea ce a determinat studierea atentă a fenomenului. Astfel s-a constatat că sub acțiunea radiațiilor ultraviolete având intensități diferite în anotimpuri diferite, moleculele de ozon (O_3) se transformă în mod natural iarna și primăvara în molecule de oxigen (O_2), iar moleculele de oxigen (O_2) se transformă în mod natural vara și toamna în molecule de ozon (O_3). Acest fenomen natural explică pe de-o parte variația grosimii stratului de ozon, dar pe de altă parte, în perioada efectuării acestor măsurători, grosimea acestui strat, devenise mult mai subțire decât ar fi fost normal, în urma desfășurării procesului natural descris anterior.

Astfel a apărut ipoteza că subțierea stratului de ozon este posibil să fie datorată acțiunii unor substanțe produse de om. Din acest moment nu a mai fost decât un pas până la includerea freonilor, pe lista substanțelor nocive pentru stratul de ozon, deci poluante.

Poluarea produsă de freoni este un proces care se produce în stratosfera terestră și care este prezentat într-o manieră schematică, în tabelul 4. Analizând mecanismul acestui proces se observă că în ceea ce privește freonii, principalul responsabil pentru acțiunea distructivă asupra ozonului, este atomul de Cl, din moleculele CFC-urilor.

Tabelul 4 Mecanismul distrugerii stratului de ozon de către atomii de Cl din moleculele de CFC

 <p>Molecula de CFC este supusă radiațiilor ultraviolete</p>	 <p>Se eliberează Cl monoatomic</p>	 <p>Cl monoatomic interacționează cu molecula de ozon O_3</p>
 <p>Se formează O_2 și oxid de Cl</p>	 <p>Oxidul de Cl interacționează cu atomi de O liberi</p>	 <p>Se formează molecule de O_2 și se eliberează Cl monoatomic</p>

Sub acțiunea razelor ultraviolete provenite de la soare, din moleculele freonilor se eliberează Cl (clor monoatomic), deoarece din punct de vedere chimic, acesta prezintă o legătură foarte slabă (instabilă) în cadrul moleculelor de CFC. Clorul monoatomic reacționează chimic cu ozonul (O_3), care se găsește în stratosferă și rezultă oxigen biatomic O_2 și oxizi de clor. În acest mod, se distruge treptat stratul de ozon al planetei, având un binecunoscut rol protector prin filtrarea radiațiilor ultraviolete, nocive pentru sănătatea umană. Problema este cu atât mai gravă cu cât oxizii de clor rezultați din reacția descrisă, nu sunt nici aceștia stabili și se descompun, eliberând din nou Cl. Se produc astfel reacții în lanț, prin care un singur atom de Cl poate să distrugă un număr impresionant de molecule de O_3 . Așa se explică apariția, deocamdată deasupra celor doi poli ai planetei a așa numitelor găuri în stratul de ozon (zone în care perioade lungi din an ozonul lipsește complet). Fenomenul a fost posibil cu atât mai mult cu cât nu numai freonii, prin atomii de Cl, ci și alte substanțe chimice, în primul rând CO_2 , produc efecte asemănătoare.

În prezent există în întreaga lume, numeroase instalații de puteri frigorifice mici și mijlocii încărcate cu agenți frigorifici poluanți (în sensul pericolului pentru stratul de ozon), care pun în continuare probleme legate de posibilitatea lor "scăpare" în atmosferă. Totodată se pune problema găsirii unor agenți de substituție care să fie utilizați în instalațiile frigorifice noi.

În urma dovedirii științifice a efectelor nocive asupra stratului de ozon, produse de freoni, comunitatea internațională a luat numeroase măsuri de reducere până la zero a utilizării acestora. De exemplu, în SUA una dintre primele măsuri luate, a fost interzicerea spray-urilor de orice tip, care utilizează ca agent propulsor CFC-urile.

În 1987, *Protocolul de la Montreal*, revizuit în iunie 1990, de *Reuniunea de la Londra*, a înghețat pentru câțiva ani utilizarea CFC-urilor înainte de interdicția definitivă a acestora. Ulterior, în

1992, *Reuniunea sub egida ONU, desfășurată la Copenhaga*, întârzierile programate la Londra, privind utilizarea CFC, au fost reduse.

Reglementările internaționale pentru CFC și HCFC, stipulează în prezent următoarele:

Pentru CFC:

- oprirea producției începând din 31.12.1994;
- interzicerea comercializării și utilizării, începând din 1.01.1999, cu o derogare pentru menținerea în funcțiune a instalațiilor existente, până în 31.12.1999.

Pentru HCFC:

- producția este autorizată până în 31.12.2014;
- utilizarea în echipamente noi este interzisă din 1.01.1996 în frigidere, congelatoare, aparate de condiționarea aerului de pe automobile particulare, transport public și rutier, iar din 1.01.1998 și pe trenuri;
- utilizarea este interzisă din 1.01.2000 în echipamente noi ale antrepozitelor frigorifice și începând din 1.01.2001 în toate echipamentele frigorifice și de climatizare (cu unele excepții);
- utilizarea va fi interzisă și pentru menținerea în funcțiune a instalațiilor existente, începând din 1.01.2008.

Agenții utilizați în instalațiile frigorifice, permit obținerea unei plaje foarte largi de temperaturi, de la -20°C până la -100°C , sau chiar mai scăzute în anumite cazuri particulare. Evident, aceste temperaturi nu pot să fie realizate cu un același agent frigorific, pentru fiecare domeniu de temperaturi existând anumiți agenți frigorifici specifici recomandați.

Cu toate că pe plan internațional au fost luate măsuri drastice privind interzicerea utilizării CFC-urilor, în lumea științifică există și opinii conform cărora, potențialul distructiv al acestor substanțe nu este nici pe departe atât de ridicat, pe cât s-a susținut. Astfel au fost enunțate câteva motive care infirmă prezumțiile anterioare, privind rolul CFC-urilor în distrugerea stratului de ozon, respectiv în creșterea nivelului radiațiilor ultraviolete:

- În natură există numeroase alte surse generatoare de Cl. Astfel cca. 20% din clorul prezent în stratosferă provine din erupțiile vulcanice, care pot accelera semnificativ procesul de reducere a grosimii stratului de ozon;
- În timp ce grosimea stratului de ozon a fost în continuă scădere, o lungă perioadă de timp, emisiile de CFC au fost în continuă creștere, deci se poate concluziona că nu a existat o corelație directă între emisiile de CFC și problema ozonului;
- Cu toate că se consideră că rolul ozonului este de a filtra radiațiile ultraviolete, nu este demonstrat clar că nivelul radiațiilor ultraviolete a crescut considerabil, ca urmare a reducerii grosimii stratului de ozon.

Trecând peste aceste dispute de ordin teoretic, de altfel extrem de interesante, merită menționat faptul că deși atunci când se vorbește de freoni, aceștia sunt asociați cu instalațiile frigorifice, totuși tehnica frigului artificial nu este nici pe departe cea care a emis cele mai ridicate cantități de CFC-uri în atmosferă. Degajări mult mai semnificative de CFC, corespund următoarelor ramuri industriale:

- Industria microelectronică - utilizează freoni la spălarea microcircuitelor electronice;
- Industria cosmetică - a utilizat freoni ca agent propulsor pentru substanțele active din spray-uri.

În ambele situații prezentate, CFC-urile au fost emise direct în atmosferă, în cantități mari, în timp ce în cazul instalațiilor frigorifice, CFC-urile evoluează în circuit închis în sisteme etanșe, neputând să ajungă în atmosferă decât în cazuri de avarie. La ora actuală, înaintea oricărei intervenții tehnice, este obligatorie, recuperarea agentului frigorific din instalații, fiind interzisă eliberarea acestuia în atmosferă.

Domenii de utilizare a agenților frigorifici

Cele mai importante domenii de utilizare a freonilor și agenții de substituție pentru freonii clasici, sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5 Domenii de utilizare a agenților frigorifici

Utilizare	Agent frigorific	Agenti de tranziție	Agenti considerați definitiv
Aparate casnice	R12	R401A (MP39) R409A (FX56)	R134a R290 (Propan) R600a (Izobutan)
Răcitoare de apă	R11 R12 R114 R22 R117 (NH ₃)	R123 R142b R22	R134a R404A R117 (NH ₃)
Frig comercial (temperaturi pozitive)	R12	R401A (MP39) R409A (FX56) R22	R134a R404A R507 R413A
Frig comercial (temperaturi negative)	R502	R402A (HP80) R408A (FX10) R403B R22	R404A R125 AZ50 – R407B
Frig industrial	R717 (NH ₃) R22	R22	R717 (NH ₃) R404A
Frig adânc	R13B1 R13 R503		ES20 R23 R32
Climatizare	R22 R500	R409B (FX57) R401B HP66)	R124a R407C Klea 66
Aer condiționat auto	R12 R500	R401C (MP52) R409B (FX57) R401B (HP66)	R134a

O mare parte dintre agenții frigorifici, în special cei de substituție, reprezintă amestecuri ale unor alți freoni așa cum se observă în tabelul 6.

Tabelul 6 Domenii de utilizare a agenților frigorifici

Agenti frigorifici	Componenti	Participații
R401A	R22/152a/124	53/13/34
R404A	R125/143a/134a	44/52/4
R407C	R32/125/134a	23/25/52
R409A	R22/124/142b	60/25/15
R500	R12/152a	73.8/26.2
R502	R22/R115	48.8/51.2
R507	R125/143a	50/50