

DWUTLENEK WĘGLA JAKO PŁYN ROBOCZY NA TLE INNYCH CZYNNIKÓW CHŁODNICZYCH

inż. Daniel BAGIŃSKI

GRASSO Sp. z o.o.

dr inż. Zenon BONCA

Katedra Techniki Ciepłej
Politechnika Gdańska

WPROWADZENIE

Zapoznając się z historią chłodnictwa zauważamy, że od samego początku technika chłodnicza oparta była na czynnikach naturalnych, takich jak: amoniak, dwutlenek węgla, propan, woda, czy powietrze. W małych urządzeniach chłodniczych były wówczas w użyciu również takie czynniki, jak np. chlorek metylu czy dwutlenek siarki. Z chwilą pojawienia się na rynku w latach 1931-1934 tzw. „freonów” grupy CFC i HCFC, zapanowało powszechne przekonanie o nadejściu ery czynników chłodniczych całkowicie bezpiecznych dla człowieka i jego otoczenia. Przyczyniło się do tego również złe doświadczenie zdobyte podczas wieloletniej eksploatacji domowych i handlowych urządzeń chłodniczych z chlorkiem metylu i dwutlenkiem siarki jako płynem roboczym. Niestety, wówczas nikt nie zastanawiał się nad ochroną środowiska naturalnego, nadto nikt nie był w stanie przewidzieć, że „freony” dostarczą temu środowisku tylu kłopotliwych zagrożeń.

Dopiero po wielu latach zafascynowania czynnikami syntetycznymi, zauważamy skutki powszechnego stosowania wymienionych substancji w technice chłodniczej i klimatyzacyjnej. Pozornie bezpieczne dla człowieka i środowiska substancje grupy CFC i HCFC, ujawniły swój szkodliwy wpływ na środowisko naturalne dopiero po kilkudziesięciu latach od początków ich stosowania. Potrzeba było ośmiu lat, aby przekonać się, że płyn R 134a rozkłada się w troposferze, pod wpływem promieniowania

słonecznego, na substancje szkodliwe dla człowieka i środowiska. Wobec powyższego można z pełną odpowiedzialnością stwierdzić, że czynniki syntetyczne są nieprzewidywalne pod względem skutków, jakie mogą wyrzucić na człowieka i jego otoczenie w dłuższej perspektywie czasowej.

W ostatnich latach coraz bardziej wzrastają wymagania dotyczące ochrony środowiska naturalnego, przed negatywnymi skutkami związanymi z obecnością szkodliwych substancji w powietrzu atmosferycznym. W dużej mierze wiąże się to z ochroną szeroko pojętego środowiska naturalnego przed negatywnym oddziaływaniem czynników chłodniczych oraz innymi negatywnymi skutkami stosowanych obecnie rozwiązań technicznych. Dlatego wszelkie związki syntetyczne stanowią duży problem naszych czasów i znajdują się pod ostrzałem krytyki ze strony ekologów.

Zgodnie z postanowieniem Protokołu Montrealskiego, najpóźniej do roku 2020 muszą zostać wycofane z produkcji i użycia wszystkie czynniki z grup CFC i HCFC, natomiast zgodnie z Protokołem z Kioto, w perspektywie jest także wycofywanie z użycia i produkcji czynników z grupy HFC posiadających wysoki wskaźnik GWP.

Niepewność związana z całą gamą nieprzewidywalnych syntetyków jest czynnikiem zachęcającym ośrodki badawcze – rozwojowe i producentów urządzeń chłodniczych do wychodzenia naprzeciw pojawiającym się trendom w budowie tych urządzeń. Inwestowanie w naturalne czynniki chłodnicze owocuje coraz to nowymi pro-

pozycjami wykorzystania ich wszędzie tam, gdzie jest to możliwe. Powraca zatem zainteresowanie starymi, dobrze znanymi, substancjami naturalnymi, nieszkodliwymi dla środowiska naturalnego. Zwrócono ponownie uwagę na naturalne czynniki nieorganiczne, takie jak: amoniak, węglowodory i dwutlenek węgla (CO_2), które w odróżnieniu od czynników syntetycznych (tzw. freonów), są tanie i stosowane w chłodnictwie od wielu lat.

Amoniak znalazł zastosowanie przede wszystkim w dużych przemysłowych instalacjach chłodniczych, które z powodu specyficznych cech tego płynu roboczego, wymagają ciągłego nadzoru przez wykwalifikowany personel. Prowadzone prace badawcze dotyczące stosowania amoniaku zmierzają do ograniczania napełnienia instalacji tym czynnikiem, oraz do jego zastosowania w małych urządzeniach zablokowanych.

Izobutan i propan są powszechnie stosowane w domowych urządzeniach chłodniczych (chłodziarki, zamrażarki) oraz w coraz częściej stosowanych sprężarkowych pompach ciepła instalowanych na zewnątrz budynków. Ograniczenia w stosowaniu tych czynników narzucają przepisy bezpieczeństwa, limitujące dopuszczalne napełnienie nimi instalacji chłodniczych. Ma to związek z ich wybuchowością [11].

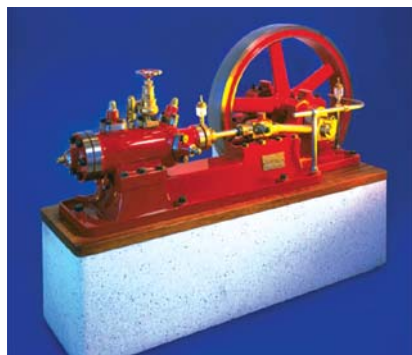
Za czynnik perspektywiczny uważany jest obecnie w skali światowej **dwutlenek węgla** (R744), ze względu na swoje korzystne własności termodynamiczne i ekologiczne. Zastosowanie CO_2 jako naturalnego czynnika chłodniczego jest pożądane ze względu

dów ekologicznych, energetycznych, a także ekonomicznych. Jest on bowiem energooszczędnym, tanim oraz bezpiecznym dla człowieka niskowrzącym płynem roboczym.

1. RYS HISTORYCZNY

Dwutlenek węgla jest naturalnym związkiem organicznym powszechnie stosowanym w przeszłości jako płyn roboczy w sprężarkowych urządzeniach chłodniczych. Najstarsze źródła wskazują, iż po raz pierwszy został on wykorzystany w 1835 roku przez francuskiego fizyka Thiloriera w postaci suchego lodu jako środek powodujący krzepnięcie rtęci.

Jako czynnik chłodniczy w instalacjach sprężarkowych CO₂ został zaproponowany po raz pierwszy przez Alexandra Twininga w 1850 roku, jednak dopiero amerykański uczonec Thaddeus S.C. Lowe w 1867 roku opisał, jak zastosować ten związek w urządzeniu chłodniczym, i jako pierwszy wykorzystał w praktyce R 744 jako czynnik chłodniczy, a miało to miejsce w 1869 roku w Stanach Zjednoczonych. W Europie jednym z czołowych pionierów w dziedzinie instalacji na CO₂ był Carl von Linde, który w 1882 roku zaprojektował pierwsze urządzenie na dwutlenek węgla, natomiast Franz Windhausen z Brunswick w Niemczech w 1886 roku opatentował sprężarkę dla tego związku (rys.1).



Rys.1 Sprężarka CO₂ rok około 1900 [20]

Jednak największy rozwój instalacji CO₂ przypada na początek XX wieku (lata 1920 – 1930), kiedy to w zaskakująco szybkim tempie rozwijały się trzy gałęzie przemysłu, a były to:

fabryki lodów, browary i transport morski. Dwutlenek węgla znalazł zastosowanie głównie w instalacjach chłodniczych na statkach do transportu dalekomorskiego. Pierwsze takie instalacje budowane były od 1890 roku, i do 1910 brytyjska firma J&E Hall wykonała ich ok. 1800. Są to jednak tylko niektóre przykłady z bardzo szerokiego i liczego zastosowania w owych czasach dwutlenku węgla jako czynnika chłodniczego. Inne przykłady stosowania CO₂, to:

- chłodzenie magazynów amunicji na statkach wojennych,
- browary i winiarnie oraz piwnice do przechowywania alkoholi wysokoprocentowych,
- instalacje chłodnicze w rzeźniach i mleczarniach.

Rozwój techniki chłodniczej opartej na dwutlenku węgla trwał nieprzerwanie do II Wojny Światowej, kiedy to w latach 1931 ÷ 1934 nastąpiła era tzw. „freonów” grupy CFC i HCFC. Wycofany po wojnie dwutlenek węgla obecnie jest ponownie rozważany jako czynnik chłodniczy dla szerokiego zakresu stosowania w technice chłodniczej. Wiąże się to z ciągłym poszukiwaniem płynu roboczego całkowicie bezpiecznego dla środowiska naturalnego oraz jako zamiennika dla obecnie powszechnie stosowanych czynników syntetycznych.

2. DWUTLENEK WĘGLA JAKO NOWY CZYNNIK CHŁODNICZY

CO₂ należy do grupy naturalnych czynników chłodniczych, w skład której wchodzi również takie czynniki, jak: amoniak, węglowodory (propan, butan) oraz woda. Każdy z tych płynów posiada określone wady; amoniak jest toksyczny, węglowodory są łatwopalne, a woda ma ograniczony zakres stosowalności. Dwutlenek węgla w odróżnieniu od pozostałych płynów jest nietoksyczny i niepalny, co daje mu ogromną przewagę pod względem bezpieczeństwa, ponadto posiada szereg innych unikalnych własności. Rozwój techniczny trwający od 1920 roku pozwolił wykluczyć niektóre wady towarzyszące stosowa-

niu dwutlenku węgla, jednak użyteczności i obsługa techniczna musi być w pełni świadoma niebezpieczeństw i przedsięwziąć odpowiednie środki ostrożności, aby uniknąć problemów z układem chłodniczym. Ponadto CO₂ pełni podwójną rolę w przyrodzie. Jest on potrzebny do życia na Ziemi, bierze bowiem udział w procesie fotosyntezy prowadzonej przez rośliny w celu wytwarzania tlenu, lecz również jest on gazem cieplarnianym mającym wpływ na ocieplanie się klimatu na naszej planecie.

Porównując współzależność ciśnienia i temperatury dla CO₂, R 134a oraz amoniaku przedstawioną na rysunku 2, można zauważyć unikalne własności charakterystyczne dla CO₂, mające ogromny wpływ na wymagania projektowe [19].

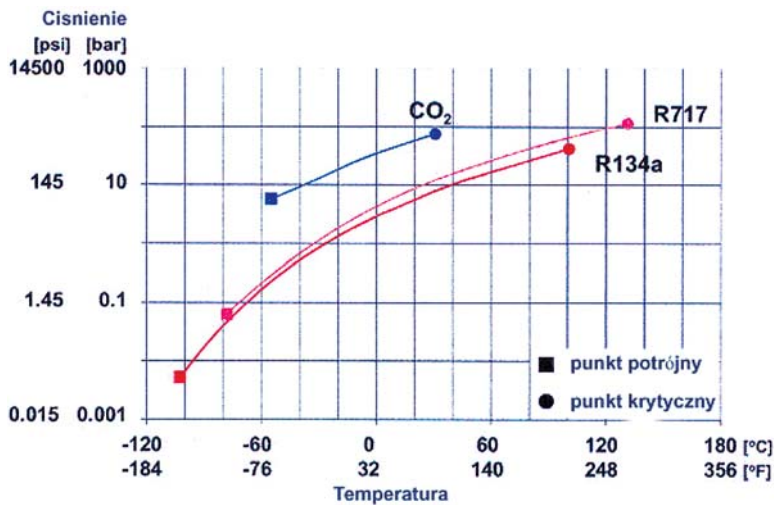
A są to:

- wyższe ciśnienie pracy dla danej temperatury,
- ograniczony przedział temperatur pracy,
- punkt potrójny o znacznie wyższym ciśnieniu,
- punkt krytyczny przy bardzo niskiej temperaturze.

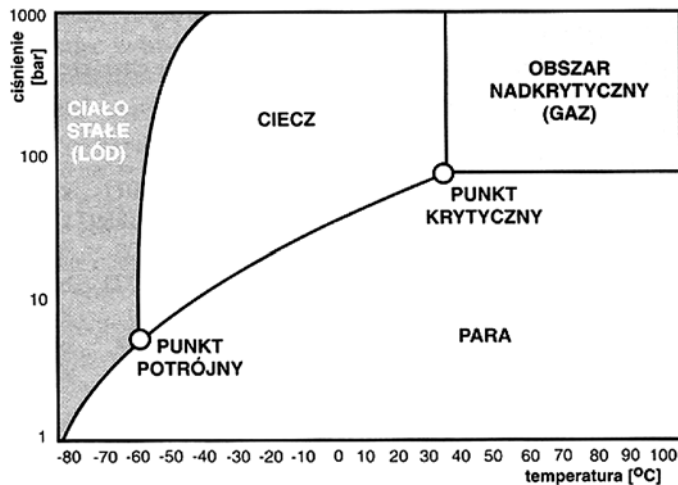
2.1 Charakterystyka ogólna dwutlenku węgla

Charakterystyczne jest, że obieg chłodniczy dla dwutlenku węgla może być realizowany w zakresie ciśnienia parowania nieco powyżej ciśnienia punktu potrójnego i ciśnienia skraplania wyższego od ciśnienia krytycznego. Wobec tego bardzo ważna jest znajomość stanu tego czynnika w szerokim zakresie ciśnień i temperatur, co pokazuje rysunek 3. Obszar pomiędzy krzywymi określa granice temperatur i ciśnień, przy których występują różne fazy: ciało stałe (lód), ciecz, para i obszar nadkrytyczny (gaz). Punkty leżące na krzywych dla odpowiedniego ciśnienia i odpowiadającej mu temperatury wskazują możliwość występowania dwóch różnych faz w równowadze, np.: ciało stałe i para, ciecz i para, ciało stałe i ciecz.

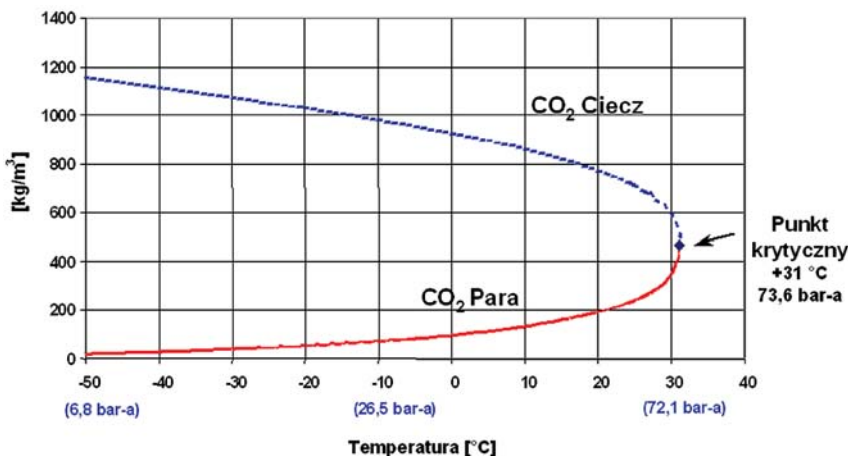
Przy ciśnieniu atmosferycznym, CO₂ może występować tylko w postaci ciała stałego (lodu) i pary. Przy tym ciśnieniu nie jest możliwe jego wy-



Rys.2 Zależność ciśnienia od temperatury dla CO₂, amoniaku i czynnika R 134a wg [19]



Rys.3 Wykres fazowy dwutlenku węgla wg [1]



Rys.4 Gęstość CO₂ dla fazy ciekłej i parowej [19]

pary. Punkt krytyczny dwutlenek węgla osiąga przy temperaturze 31,1°C, co odpowiada ciśnieniu 73,6 bar. Przy tej temperaturze gęstość cieczy i pary równoważy się (rys. 4), co w konsekwencji prowadzi do powstania nowej fazy gazowej, zwanej **obszarem nadkrytycznym**. Obszar nadkrytyczny cechuje zanik różnic pomiędzy dwiema fazami (cieczą i parą).

2.2 Właściwości dwutlenku węgla jako czynnika chłodniczego

Większość ogólnych własności R 744 jest idealna, dla jego wykorzystania jako czynnika chłodniczego w sprzężarkowych urządzeniach chłodniczych i pompach ciepła:

- jest on często pozyskiwany ze źródeł naturalnych, jak również jest on produktem ubocznym wielu procesów technologicznych, a to sprawia, że koszty jego wytwarzania są bardzo niskie, i jest on łatwo dostępny, a jego odzyskiwanie z uszkodzonych urządzeń lub podczas wykonywania czynności serwisowych nie jest wymagane;
- jest płynem naturalnym, a jego obojętność i nieszkodliwość dla otoczenia naturalnego i człowieka jest naukowo potwierdzona;
- jest czynnikiem nie powodującym specjalnych zagrożeń bezpieczeństwa; niepalnym i nietoksycznym;
- jest obojętny chemicznie i kompatybilny z większością powszechnie stosowanych materiałów w konstrukcjach instalacji chłodniczych i urządzeń chłodniczych.

Cechują go również korzystniejsze właściwości użytkowe w porównaniu z tradycyjnymi czynnikami. Przewyższa je pod wieloma względami, między innymi:

- wysokim ciepłem właściwym;
- niską lepkością dynamiczną (10 razy mniejszą niż lepkość wody);
- nieszkodliwością dla produktów spożywczych;
- nie wywołuje korozji metali;
- małą objętością właściwą;
- wysokim współczynnikiem wydajności chłodniczej;
- względnie małym stosunkiem sprężania;
- dobrymi warunkami współpracy z

stępowanie w postaci cieczy, poniżej -78,4°C jest to ciało stałe tzw. **suchy lód**. Powyżej tej temperatury następuje proces sublimacji (przejście ze stanu stałego w stan parowy). Przy ci-

nieniu 5,2 bar i temperaturze -56,6°C dwutlenek węgla osiąga stan zwany punktem potrójnym. W tym punkcie występuje równowaga trzech faz czystego dwutlenku węgla: lodu, cieczy i

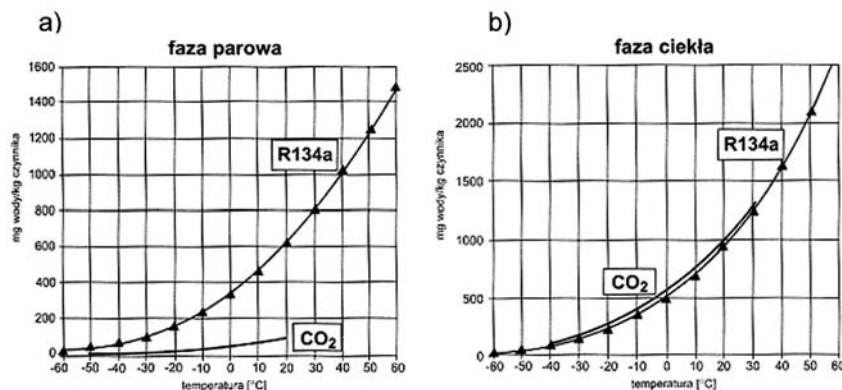
- olejami smarnymi;
- wysoką objętościową wydajnością chłodniczą, około 10 razy większą od amoniaku – umożliwia to miniaturyzację sprężarek, aparatury i rurociągów;
- niskimi oporami przepływu;
- nadciśnieniem w instalacji nawet przy niskich temperaturach parowania, co zapobiega przedostawaniu się powietrza przy ewentualnych nieszczelnościach;
- ciśnieniu robocze CO₂ jest wysokie i zbliżone do ekonomicznie optymalnego. Nie jest ono groźne dla załogi i samych urządzeń podczas eksploatacji. Wysokie ciśnienie robocze ma związek z dużą gęstością pary;
- zerowy wskaźnik niszczenia warstwy ozonowej (ODP=0) i niski wskaźnik efektu cieplarnianego (GWP=1).

Jak widać, występuje szereg bardzo ważnych zalet cechujących dwutlenek węgla, wobec czego nie jest przypadkiem, że jest on często nazywany czynnikiem najbardziej zbliżonym do doskonałego.

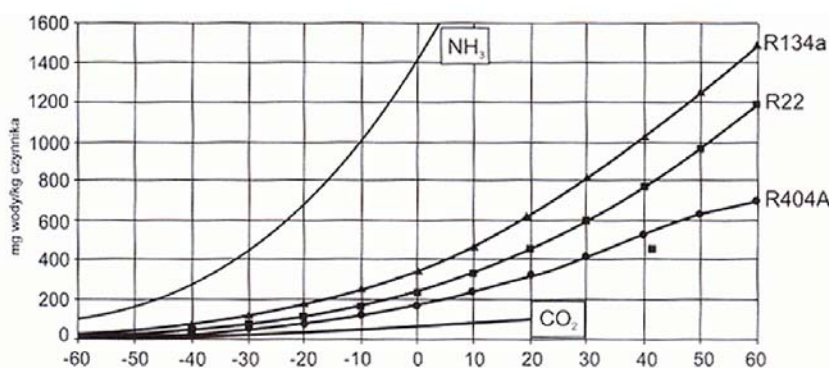
Pod względem ciśnień roboczych CO₂ jest najmniej korzystnym czynnikiem chłodniczym. Przy wysokiej temperaturze wody lub powietrza chłodzącego skraplacz, ciśnienie w tym wymienniku może osiągać nawet 100 bar, gdy przy normalnych warunkach chłodzenia skraplacza ciśnienie waha się w przedziale 60÷80 bar. Z drugiej strony, ciśnienie w parowniku nie może być na niższym poziomie niż 6 bar, gdyż przy ciśnieniu 5,18 bar i temperaturze -56,6°C czynnik ten osiąga tzw. **punkt potrójny** i po prostu zamarza. Jest to przyczyną stosowania CO₂ na niskim stopniu urządzeń kaskadowych, w którym ciśnienie skraplania nie przekracza z reguły 40 bar, co odpowiada temperaturze +5°C.

Do innych wad tego czynnika zaliczamy:

- większą gęstość od powietrza i brak zapachu, co w razie nieszczelności instalacji grozi uduszeniem wskutek wypierania powietrza u dołu maszynowni;
- konieczność chłodzenia zbiornika



Rys.5 Rozpuszczalność wody w dwutlenku węgla i w czynniku R 134a [1]: a) w fazie parowej, b) w fazie ciekłej



Rys.6 Rozpuszczalność wody w dwutlenku węgla i w innych czynnikach w fazie parowej [1]

CO₂ za pomocą innego, mniejszego urządzenia chłodniczego podczas postoju instalacji, aby nie doszło w nim do nadmiernego wzrostu w ciśnienia.

Wysokie ciśnienie nasycenia dwutlenku węgla przy temperaturze otoczenia stanowi często pierwszą z barier wpływającą na wzrost wymagań projektowych dotyczących instalacji mających pracować z CO₂. Przy temperaturze 20°C ciśnienie nasycenia wynosi 57,2 bar, wobec czego projekt instalacji w dużym stopniu zależy od jej przeznaczenia.

2.2.1 Rozpuszczalność z wodą

Rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie uznawana jest za bardzo dużą, aczkolwiek jest ona ograniczona i zależna od temperatury. Rysunek 5 przedstawia porównanie rozpuszczalności wody w CO₂ i w R 134a w fazie parowej oraz ciekłej. Wynika z tego, że w fazie parowej rozpuszczalność pary wodnej w CO₂ jest dużo mniejsza niż w czynniku syntetycznym reprezentowanym przez R 134a, nato-

miast w fazie ciekłej rozpuszczalność ta kształtuje na tym samym poziomie dla obu ocenianych płynów.

Porównanie rozpuszczalności pary wodnej w różnych czynnikach chłodniczych na tle dwutlenku węgla pokazuje rysunek 6. Wynika z niego, że największą rozpuszczalnością pary wodnej charakteryzuje się amoniak, a najmniejszą dwutlenek węgla.

Jak wiadomo, w instalacjach amoniakalnych występują problemy związane z reakcjami chemicznymi zachodzącymi w oleju pod wpływem: wody, tlenu oraz zanieczyszczeń związkami stałymi. Aby ich uniknąć prowadzi się częste wymiany środka smarnego oraz stosuje centralne odpowietrzniki, zatem porównując NH₃ i CO₂ zauważamy, że dwutlenek węgla jest mniej wrażliwy, chociaż w przypadku, gdy w instalacji obecna będzie woda, pewne problemy mogą wystąpić i w jego przypadku. Akceptowalna ilość wody występująca w instalacji CO₂ jest dużo mniejsza niż w instalacjach napełnionych obecnie stosowanymi czynnikami. W przy-

Tabela 1. CO₂ i stosowane do współpracy z nim rodzaje olejów wg [19]

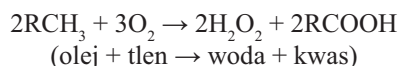
Rodzaj oleju	PAO Polialfaolefin	POE Poliester
Rozpuszczalność	Niska	Wysoka
Hydroliza (zdolność pochłaniania wilgoci)	Niska	Wysoka zdolność pochłaniania wilgoci
Układ odolejania (olejowy)	Specjalne wymagania: - zwiększona filtracja oleju, - wielostopniowa filtracja, - filtr z aktywnym węglem.	Brak specjalnych wymagań System podobny jak przy układach freonowych
Rodzaj oleju	PAO Polialfaolefin	POE Poliester
System powrotu oleju	Specjalne wymagania: - osuszanie oleju przy niskich temperaturach (gęstość oleju niższa niż dwutlenku węgla – odwrotnie niż przy amoniaku).	Prosty System podobny jak w układach freonowych
Zalecenia	<ul style="list-style-type: none"> • odolejacz i system powrotu oleju, • długi czas akumulacji oleju np. w parowniku. 	<ul style="list-style-type: none"> • wysoka zdolność pochłaniania wilgoci, • długi okres stabilności oleju, • wymagana większa dokładność i czystość instalacji.

padku, gdy zawartość wody przekroczy punkt rosy, a temperatura będzie kształtowała się na poziomie niższym od 0°C, woda zacznie wymarzać powodując różnego rodzaju problemy eksploatacyjne np.: blokować zawory rozprężne [19].

2.2.2 Olej w instalacji

Dwutlenek węgla nie rozpuszcza się w olejach mineralnych, natomiast jego rozpuszczalność w olejach poliestrowych w dużej mierze zależy od stężenia, ciśnienia i temperatury, co powoduje trudności w doborze odpowiednich środków smarnych. W związku z powyższym zaleca się stosowanie olejów syntetycznych (poliestrowych) lub polialfaolefinowych. Uwagę skupia fakt, że wysokie ciśnienia, jakie występują w systemach CO₂ mogą prowadzić do niepożądanego wysokiego rozpuszczalności i znacznego spadku lepkości oleju smarującego. W tabeli 1 porównano własności obu rodzajów olejów.

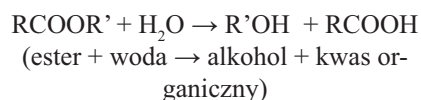
Stosowanie olejów polialfaolefinowych (PAO) nazywanych często syntetycznymi olejami mineralnymi, wymusza wykonanie bardziej skomplikowanego systemu olejowego. Gęstość środków smarnych typu PAO jest dużo niższa niż gęstość ciekłego CO₂, w ten sposób olej unosi się na powierzchni czynnika powodując wiele różnych problemów.



Zazwyczaj olej typu PAO jest bardzo stabilny, jednak w przypadku obecności dostatecznej ilości wolnego tlenu, może dochodzić do reakcji chemicznych, w wyniku których powstanie woda i kwas powodujący korozję rurociągów.

Stosowanie olejów poliestrowych (POE) nie wymaga projektowania i wykonywania skomplikowanych systemów olejowych. Oleje typu POE mają większą zdolność pochłaniania wilgoci, co wymusza zapewnienie większej stabilności oleju, a więc zwracania szczególnej uwagi, aby po otwarciu pojemnika z olejem ten ostatni nie miał długiego kontaktu z otoczeniem (powietrzem atmosferycznym).

Oleje typu POE reagują chemicznie z wodą wg poniższej zależności:



Wobec powyższego, w przypadku obecności wilgoci, oleje estrowe wchodzi w reakcję z wodą tworząc alkohol i kwas organiczny, który powoduje silną korozję metali użytych do konstrukcji systemu. W związku z tym ważne jest, aby ograniczać do minimum zawilgocenie instalacji napeł-

nionej CO₂ i olejem estrowym [19].

2.2.3 Oddziaływanie na tworzywa i metale (materiały używane do konstrukcji instalacji)

Dwutlenek węgla jest chemicznie obojętny względem metali i większości tworzyw sztucznych. Nie występują przeciwwskazania jak w przypadku amoniaku, aby nie stosować mosiądzu lub miedzi do konstruowania instalacji, ponieważ nie reaguje on z tymi metalami. Obojętność dwutlenku węgla wobec polimerów jest zagadnieniem bardziej złożonym, ponieważ CO₂ jest substancją bardziej stabilną i obojętną, wobec czego reakcje chemiczne z polimerami nie są groźne. Większym zmartwieniem przy CO₂ są reakcje fizykochemiczne, takie jak: przenikanie, spęcznienie oraz powodowanie kawitacji i wewnętrznych pęknięć.

2.2.4 Bezpieczeństwo użytkowania i oddziaływanie na organizm ludzki

Dwutlenek węgla jest substancją niepalną i niewybuchową. Jest jednym z najmniej trujących spośród naturalnych czynników chłodniczych. Nie posiada on żadnego zapachu ostrzegawczego, i cechuje go mała rozpiętość stężeń pomiędzy warunkami śmiertelnymi, a obojętnymi dla zdrowia i życia ludzkiego.

Bezwonność CO₂ sprawia, że nie

mamy sygnalizacji wycieku lub nieuszczelnności instalacji, a fakt, że jest on cięższy od powietrza stwarza wysokie ryzyko uduszenia wskutek wypierania powietrza z maszynowni chłodniczej. Gęstość dwutlenku węgla przy temperaturze 0°C wynosi 1,529 kg/m³ (dla powietrza wynosi ona 1 kg/m³). Świadomość tego sprawia, że już na etapie projektowania, a później podczas obsługi należy podejmować szczególne środki ostrożności. Wskazane jest stosowanie odpowiednich czujników nieuszczelnności, jak również konieczne jest wykonanie wentylacji alarmowej. Mimo to, w porównaniu z amoniakiem, dwutlenek węgla jest bardziej bezpiecznym czynnikiem chłodniczym. Wskaźnik TLV określający maksymalne stężenie par czynnika w powietrzu dla 8 godzinowego dnia pracy i 40 godzinowego tygodnia pracy wynosi odpowiednio:

dla NH₃ - TLV=25 ppm,

dla CO₂ - TLV=5000 ppm (0,5%).

Zawartość dwutlenku węgla w powietrzu wynosi ok. 0,04%, natomiast jego wyższe stężenia mogą wywoływać następujące reakcje i skutki:

- 2% 50% wzrost tempa oddechu,
- 3% 100% wzrost tempa oddechu ujawniający się po 10 minutach przebywania,
- 5% 300% wzrost tempa oddechu. Ponadto po upływie 1 godziny może wystąpić: ból głowy i pocenie się (odnosi się to do większości osób, lecz powoduje fizyczne obciążenie),
- 8-10% bóle głowy po 10 -15 minutach. Zawroty głowy, szum w uszach, wzrost ciśnienia krwi, wzrost pulsu, dezorientacja, pobudzenie oraz mdłości,
- 10-18% po kilku minutach występują skurcze podobne do ataku epilepsji, utrata świadomości, ostry spadek ciśnienia krwi, szok. Dłuższe przebywanie w takim stężeniu prowadzi do zgonu. Poszkodowany powinien bardzo szybko znaleźć się na świeżym powietrzu,
- 18-20% symptomy podobne do wylewu lub udaru słonecznego. Dłuższe przebywanie w takim stężeniu prowadzi do śmierci,

Tabela 2. Właściwości dwutlenku węgla w porównaniu z innymi płynami roboczymi [20]

Czynnik	R 134a	R 404A	NH ₃	CO ₂
Czynnik naturalny	Nie	Nie	Tak	Tak
Potencjał Niszczenia Ozonu (ODP)	0	0	0	0
Potencjał Tworzenia Efektu Ciepłarnianego (GWP)	1300	3260	-	1
Punkt krytyczny [bar]	40,7	37,3	113	73,6
[°C]	101,2	72	132,4	31,1
Punkt potrójny [bar]	0,004	0,028	0,06	5,18
[°C]	-103	-100	-77,7	-56,6
Palny lub wybuchowy	Nie	Nie	Tak	Nie
Toksyczny	Nie	Nie	Tak	Nie

- >30% szybkie powodowanie zgonu.

Powyższe dane dotyczą osób dorosłych o bardzo dobrym stanie zdrowia [19].

3. WŁASNOŚCI CO₂ W PORÓWNIANIU Z INNYMI CZYNNIKAMI CHŁODNICZYMI

Jak już wspomniano, pod względem ciśnień roboczych, dwutlenek węgla jest najmniej korzystnym płynem roboczym, lecz istnieje szereg zasadniczych jego właściwości sprawiających, że uważany jest on za czynnik przyszłościowy. W tabeli 3 zestawiono kilka podstawowych właściwości CO₂ w porównaniu z innymi czynnikiemami.

Jak wynika z powyższej tabeli, większość czynników chłodniczych posiada punkt krytyczny w zakresie od 70°C (R 404A) do 130°C (R 717), natomiast CO₂ ma niski punkt krytyczny wynoszący 31,1°C. Również większość czynników posiada punkt potrójny w okolicach temperatury -77°C lub niższej, natomiast CO₂ wykazuje wysoki punkt potrójny w temperaturze -56,6°C.

W chłodnictwie handlowym, poza amoniakiem i dwutlenkiem węgla, zastosowanie znajdują również węglowodory. Pod wieloma względami nieznacznie ustępują one dwutlenkowi węgla. Ich największym mankamentem jest znaczna wybuchowość przy stosunkowo niskim stężeniu w powietrzu. Zestawienie cech użytkowych czynników naturalnych w porównaniu z substancjami syntetycznymi prezentuje tabela 4.

4. ZASTOSOWANIE DWUTLENKU WĘGLA JAKO CZYNNIKA CHŁODNICZEGO W PORÓWNIANIU Z AMONIAKIEM I CZYNNIKIEM R 134A

W porównaniu z amoniakiem i czynnikiem R 134a, dwutlenek węgla różni się od nich pod wieloma względami. Poniższe porównania ilustrują rzeczywiste różnice wielkości komponentów instalacji przy ustalonych i niezmiennych warunkach ich pracy (temperatura parowania i skraplania).

Jak wynika z powyższych porównań, dla tych samych parametrów pracy w układach, gdzie dwutlenek węgla jest czynnikiem roboczym, mamy mniejsze średnice rurociągów, a co za tym idzie i mniejsze przekroje rur, oraz większą ilość ciepłego czynnika w rurociągach cieczowych zasilających, o czym świadczy znacznie większa powierzchnia przekroju takiego rurociągu.

Porównanie dla układu pompowego wskazuje, że taki układ pracujący z CO₂ potrzebuje znacznie mniejszego rurociągu powrotu par mokrych niż przy amoniaku, czy czynniku R 134a (tabela 5). W linii powrotnej dopuszczalny spadek ciśnienia dla CO₂ jest 10 razy większy niż dla NH₃, czy dla R 134a. Fenomen ten wynika z relatywnie większej gęstości pary dwutlenku węgla. W układach ciśnieniowych mamy do czynienia z tą samą sytuacją, a rezultaty są zbliżone (znacznie mniejsza średnica rurociągu w porównaniu z tymi samymi czynnikiemami).

W obu systemach, pompowym i ciśnieniowym, obliczenia dotyczące średnicy rurociągu cieczowego dla CO₂ pokazują, iż potrzebne są znacz-

Tabela 3. Ocena cech użytkowych różnych czynników chłodniczych [10].

Cechy użytkowe	Czynniki syntetyczne		Czynniki naturalne		
	R 134A	mieszanki HFC	NH ₃	CO ₂	HC
Stopień wypróbowania w praktyce eksploatacji	2	1	5	5	3
Toksyczność	4	4	2	5	3
Palność	5	4	2	5	1
Łatwość wykrycia	1	1	5	2	2
Nakłady inwestycyjne na 1 kW mocy	2	4	3	3	3
Koszty eksploatacyjne na 1 kW mocy	4	3	5	4	4
Koszty konserwacji	4	3	4	3	4
Cena czynnika	3	1	5	5	5
Wrażliwość na wilgoć	1	1	5	5	5
Współpraca z olejami mineralnymi	1	3	5	5	5
Rozkład materiałów uszczelniających, izolacyjnych oraz Cu	1	3	5 (wyjątek Cu)	5	5
GWP	1	1	5	4	5
Punkty łącznie	29	29	51	51	45
Ocena procentowa	48	48	85	85	75
Punktacja: 5 – spełnia cechę b.db, 4 – spełnia db, 3 – spełnia dost, 2 – spełnia ndst., 1 – bardzo źle					

nie większe średnice tego rurociągu dla dwutlenku węgla niż dla amoniaku, i bardzo zbliżone w porównaniu z R 134a. Wynika to ze znacznie większego ciepła utajonego amoniaku w porównaniu do CO₂ i R 134a. Natomiast sumaryczny przekrój obu typów rurociągów dla dwutlenku węgla jest ok. 2,5 razy mniejszy niż dla amoniaku i ok. 7 razy mniejszy niż dla R 134a. Z powodu stosunkowo małej objętości par dwutlenku węgla i dużej jego wydajności objętościowej, układy na CO₂ są czułe na zmiany wydajności, wobec czego należy uważnie projektować i dobierać oddzielacze cieczy o odpowiedniej pojemności, aby można było skompensować małą pojemność rurociągów. Ważne jest również to, że przy tej samej wydajności, sprężarki przystosowane do dwutlenku węgla są znacznie mniejsze. Przy tej samej wydajności skokowej sprężarki na CO₂ posiadają około 8 razy większą wydajność chłodniczą w porównaniu do amoniaku i około 13 razy większą wydajność w porównaniu do R 134a.

5. PODSUMOWANIE

Dwutlenek węgla jest czynnikiem, który po latach zapomnienia ma

ogromną szansę powrócić do użytku skutecznie wypierając „freony” z dziedzin dotychczas przez nie zdominowanych, oraz wypierając powoli amoniak z chłodnictwa przemysłowego. Jest to efektem obecnych tendencji panujących w technice chłodniczej, oraz kreowanych kierunków w projektowaniu i budowie urządzeń chłodniczych, a są to:

- stosowanie komputerowej grafiki i techniki obliczeniowej rurociągów, armatury, sprężarek i wymienników ciepła;
- stosowanie mikroprocesorowego, komputerowego pomiaru, regulacji i kontroli parametrów roboczych, istotnych dla bezpieczeństwa i ekonomii pracy instalacji;
- maksymalizacja bezpieczeństwa eksploatacji instalacji i urządzeń;
- stosowanie systemów wczesnego ostrzegania przed nieszczelnościami;
- stosowanie zaworów bezpieczeństwa chroniących rurociągi przed termohydraulicznym rozerwaniem oraz na wypadek pożaru;
- stosowanie sprawnych instalacji wyciągowo – wentylacyjnych;
- maksymalna hermetyzacja i pewność ruchowa urządzeń;
- dostarczenie użytkownikowi sto-

sownych instrukcji techniczno-ruchowych wraz z wytycznymi do prowadzenia akcji w przypadku awarii;

- dobór odpowiedniego oleju smarowego;
- staranny montaż, czystość i suchość instalacji.

Ponadto szereg zalet płynących z zastosowania CO₂ jako płynu roboczego przemawia za jego liczniejszym stosowaniem, a są to:

- mniejsze średnice rurociągów w instalacji;
- zmniejszenie wielkości elementów składowych (np. sprężarek);
- redukcja kosztów eksploatacyjnych przy jednoczesnym wzroście sprawności układu (sprawność sprężarek, wymiana ciepła);
- zmniejszenie kosztów zakupu czynnika chłodniczego;
- z powodu małej objętości par CO₂ system chłodniczy bardziej dynamiczny (szybko reagujący na zmiany);
- aspekt związany z ochroną środowiska, to niskie wskaźniki ekologiczne ODP=0 i GWP=1;
- większe bezpieczeństwo: niepalny i niewybuchowy (wiąże się to z obostrzeniem przepisów dotyczących palnych i wybuchowych

Tabela 4. Porównanie średnic rurociągów: powrotny par mokrych i zasilający dla układu pompowego wg [19]

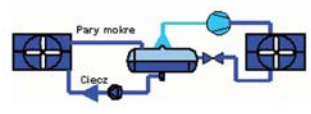













Czynnik chłodniczy		R 134a	R 717	R 744
parametry pracy: L=50 [m] Krotność n=3 Temp par. $t_0 = -40$ [°C]				
				
Rurociąg powrotny par mokrych	Wydajność [kW]	250	250	250
	ΔT [K]	0,8	0,8	0,8
	Δp [bar]	0,0212	0,0303	0,2930
	Prędkość [m/s]	11,0	20,2	8,2
	Średnica [mm]	 215	 133	 69
Rurociąg cieczowy	Przekrój [mm ²]	36385	13894	3774
	Prędkość [m/s]	0,8	0,8	0,8
	Średnica [mm]	 61	 36	 58
Przekrój [mm ²]		2968	998	2609
Całkowity przekrój rurociągów (powrót par mokrych + ciecz) [mm ²]		39353	14892	6382
Powierzchnia rurociągu cieczowego [%]		8	7	41
Powierzchnia rurociągu powrotnego par mokrych [%]		92	93	59

Tabela 5. Porównanie średnic rurociągów: powrotny par suchych i zasilający dla układu ciśnieniowego wg [19]

Czynnik chłodniczy		R 134a	R 717	R 744
parametry pracy: L=50 [m] Temp par. $t_0 = -40$ [°C] Temp skr. $t_c = -15$ [°C]				
				
Rurociąg powrotny par suchych	Wydajność [kW]	250	250	250
	ΔT [K]	0,8	0,8	0,8
	Δp [bar]	0,0212	0,0303	0,2930
	Prędkość [m/s]	20,4	37,5	15,4
	Średnica [mm]	 168	 102	 53
Rurociąg cieczowy	Przekrój [mm ²]	22134	8097	2242
	Prędkość [m/s]	0,8	0,8	0,8
	Średnica [mm]	 37	 21	 35
Przekrój [mm ²]		1089	353	975
Całkowity przekrój rurociągów (powrót par suchych + ciecz) [mm ²]		23223	8450	3217
Powierzchnia rurociągu cieczowego [%]		5	4	30
Powierzchnia rurociągu powrotnego par mokrych [%]		95	96	70

czynników chłodniczych, wymogi dotyczące instalacji z dużą ilością amoniaku).

Biorąc pod uwagę możliwość stosowania dwutlenku węgla jako czynnika chłodniczego, należy uwzględnić następujące zalecenia:

- pompy cieczy CO₂ są bardziej czułe na zmiany wydajności (powstawanie kawitacji z powodu małego dochłodzenia wynikającego z wysokości napływu);
- ze względu na małą objętość par, zbyt duże stopnie regulacji wydaj-

ności mogą powodować zakłócenia i problemy;

- wskazane jest stosowanie falowników do płynnej regulacji obrotów sprężarek;
- niski punkt krytyczny (31.1°C) – większość czynników posiada

punkt krytyczny w zakresie od 70°C (404A) do 130°C (NH₃);

- wysoki punkt potrójny (-56.6°C) – większość czynników posiada punkt potrójny przy temperaturze -77°C lub niżej.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] Bonca Z., Butrymowicz D., Targański W, Hajduk T.: Nowe czynniki chłodnicze i nośniki ciepła. Wyd. MASTA, Gdańsk, 2004.
- [2] Kalinowski. K.: Amoniakalne urządzenia chłodnicze. Poradnik. Tom 2. Wyd. MASTA, Gdańsk, 2005.
- [3] Praca zbiorowa: Amoniakalne urządzenia chłodnicze. Poradnik. Tom 1. Wyd. MASTA, Gdańsk, 2000.
- [4] Butrymowicz D.: Z historii techniki ciepłej (8). Czynniki chłodnicze dla urządzeń sprężarkowych. „Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna”, 1996, nr 9.
- [5] Christensen K.G., Kauffeld M.: CO₂ i propan w supermarketach. „Chłodnictwo & Klimatyzacja”, 2001, nr 5.
- [6] Gruda Z.: Zastosowanie CO₂ jako czynnika chłodniczego. „Chłodnictwo”, 1999, nr 7
- [7] Kozakiewicz J., Mąkosa J.: Najnowsze zalecenia Protokołu Montrealskiego w zakresie zamienników substancji zubożających warstwę ozonową, stosowanych w technice chłodniczej. „Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna”, 1996, nr 2.
- [8] Paliwoda A.: Światowe innowacje i trendy rozwojowe w technice chłodniczej, klimatyzacyjnej oraz pompach ciepła – cz. II. „Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna”, 1996, nr 1.
- [9] Paliwoda A.: Światowe innowacje i trendy rozwojowe w technice chłodniczej, klimatyzacyjnej oraz pompach ciepła – cz. III. „Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna”, 1996, nr 2.
- [10] Paliwoda A.: Światowe innowacje i trendy rozwojowe w technice chłodniczej, klimatyzacyjnej oraz pompach ciepła – cz. V. „Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna”, 1996, nr 7.
- [11] Rusak Z.: Zastosowanie CO₂ z sprzęcie chłodniczym. Koncepcja instalacji kaskadowej i możliwości jej praktycznego zastosowania. „Chłodnictwo”, 2005, nr 6.
- [12] Steindel M.: Stosowanie czynników chłodniczych CFC i HCFC w Polsce w świetle obowiązujących regulacji prawnych. „Chłodnictwo”, 2002, nr 11.
- [13] Cavallini A.: Properties of CO₂ as a refrigerant. “European Seminar - CO₂ as a Refrigerant”, Mediolan, 2004.
- [14] Mosemann D.: CO₂ – Ammonia Cascade Refrigeration Plant. A Solution for Industrial Refrigeration. GEA GRASSO Press Information.
- [15] Verhoef P.J.: Opportunities for CO₂ in supermarket refrigeration. “6th IIR Gustav Lorentzen . Natural Working Fluids Conference”, Glasgow, 29 Sierpień – 1 Wrzesień, 2004.
- [16] Gillies A.: Design Considerations when Using Carbon Dioxide in Industrial Refrigeration Systems. “6th IIR Gustav Lorentzen . Natural Working Fluids Conference”, Glasgow, 29 Sierpień – 1 Wrzesień, 2004.
- [17] Kruse H, Heidelck R, Süß.: The application of CO₂ as a refrigerant.
- [18] Charles R, Taylor P.E.: Carbon dioxide-based refrigerant systems. “Ashrae Journal”, 2002
- [19] Danfoss.: CO₂ Refrigerant for Industrial Refrigeration.
- [20] Prezentacja firmy DANFOSS. 