

# Radne tvari rashladnih uređaja i njihov utjecaj na okoliš

---

**Kovak, Marko**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zadar / Sveučilište u Zadru**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:162:375627>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**



**Sveučilište u Zadru**  
Universitas Studiorum  
Jadertina | 1396 | 2002 |

*Repository / Repozitorij:*

[University of Zadar Institutional Repository](#)



Sveučilište u Zadru

Pomorski odjel

Sveučilišni prijediplomski studij

Brodostrojarstvo i tehnologija pomorskog prometa



**Marko Kovak**

**Radne tvari rashladnih uređaja i njihov utjecaj na  
okoliš**

**Završni rad**

Zadar, 2024.

Sveučilište u Zadru  
Pomorski odjel – Brodostrojarški odsjek  
Sveučilišni prijediplomski studij  
Brodostrojarstvo i tehnologija pomorskog prometa

Radne tvari rashladnih uređaja i njihov utjecaj na okoliš

Završni rad

Student:  
Marko Kovak

Mentor:  
izv. prof. dr. sc. Ivica Glavan

Zadar, 2024.



## Izjava o akademskoj čestitosti

Ja, **Marko Kovak**, ovime izjavljujem da je moj **završni** rad pod naslovom **Radne tvari rashladnih uređaja i njihov utjecaj na okoliš** rezultat mojeg vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio mojeg rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši bilo čija autorska prava.

Izjavljujem da ni jedan dio ovoga rada nije iskorišten u kojem drugom radu pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj, obrazovnoj ili inoj ustanovi.

Sadržaj mojeg rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Zadar, 19. svibnja 2024.

## SAŽETAK

Tema rada su radne tvari rashladnih uređaja s aspekta ekologije. Izložene su osnove rashladnog procesa, povijesni razvoj rashladne tehnike, vrste radnih tvari u rashladnoj tehnici, te ekološki problemi do kojih je došlo evolucijom rashladne tehnike, odnosno primjenom različitih radnih tvari. Osvještavanjem o nastalim problemima u Zemljinoj atmosferi dolazi do reakcije međunarodne zajednice. Uvodi se regulativa kroz zakonodavni okvir država supotpisnica Montrealskih i drugih međunarodnih ugovora vezanih za probleme oštećenja ozonskog omotača i efekta staklenika, čiji je djelomični uzrok nekontrolirano ispuštanje rashladnih radnih tvari u atmosferu.

U radu su navedene ekološki prihvatljive radne tvari, njihove osnovne karakteristike, načini i područja primjene, te radne tvari koje supstituiraju.

**Ključne riječi:** *Radne tvari, F-plinovi, rashladni uređaji, dizalice topline, zaštita okoliša*

## SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. OSNOVE RASHLADNOG PROCESA .....	2
2.1. Carnotov kružni proces.....	2
2.2. Parni rashladni proces.....	3
3. POVIJEST RASHLADNE TEHNIKE.....	4
3.1. Led .....	4
3.2. Rashladne smjese.....	4
3.3. Rashladni sustavi .....	4
4. RADNE TVARI U RASHLADNOM PROCESU .....	6
4.1. Uvjeti koje radne tvari trebaju ispunjavati.....	6
4.2. Označavanje radnih tvari .....	7
4.3. Vrste radnih tvari .....	9
4.3.1. CFC radne tvari.....	9
4.3.2. HCFC radne tvari.....	10
4.3.3. HFC radne tvari .....	10
4.3.4. HFO radne tvari .....	10
4.3.5. Prirodne radne tvari .....	11
4.4. Smjese radnih tvari .....	11
4.4.1. Azeotropske smjese .....	11
4.4.2. Zeotropske smjese .....	12
4.5. ASHRAE klasifikacija radnih tvari .....	13
5. ZAŠTITA OKOLIŠA .....	15
5.1. Montrealski protokol .....	15
5.2. F-gas regulativa .....	16
5.2.1. F – gas regulativa 517/2014 – tranzicija radnih tvari .....	17
6. EKOLOŠKI PRIHVATLJIVE RADNE TVARI .....	19
6.1. R134a.....	19
6.2. R717.....	19
6.3. R744.....	21
6.4. R32.....	22
6.5. R290.....	23
6.6. R1234ze .....	24

6.7.	R513a.....	25
6.8.	R450a.....	26
6.9.	R452b.....	27
6.10.	R454a.....	28
6.11.	R454b.....	29
6.12.	R454c.....	30
6.13.	R455a.....	31
7.	Zaključak .....	32
8.	Literatura .....	33
9.	Popis oznaka .....	34

## 1. UVOD

Hlađenje je postupak snižavanja temperature, odnosno smanjenje unutrašnje energije nekom tijelu. Rashladna tehnika proučava pojave tijekom hlađenja i pronalazi postupke za provođenje procesa hlađenja.

Neki od primarnih ciljeva tehnike hlađenja na brodu su produžavanje vijeka trajanja živežnih namjernica, te klimatizacija, koja uz temperaturu okolišnog zraka regulira i udio vlage, te se na taj način stvara ugodno životno okruženje.

Radne tvari koje su se koristile, i koje se još koriste u tehnici hlađenja, su plinovi koji često završavaju u atmosferi, s negativnim utjecajem na ozonski omotač.

Problem je prepoznat, pa se 1987. godine Montrealskim protokolom države potpisnice obvezuju na smanjenje korištenja određenih vrsta plinova.

Uredba (EU) 517/2014 o fluoriranim stakleničkim plinovima (kolokvijalno F-gas regulativa) postaje važeća od 1. siječnja 2015., a ista navodi dinamiku i uvjete zabrane korištenja određenih vrsta plinova koji se koriste kao radna tvar (rashladni medij).

Istovremeno uz restrikcije koje su navedene, znanost radi na pronalaženju ekološki prihvatljivih radnih tvari u tehnici rashlađivanja.



## 2. OSNOVE RASHLADNOG PROCESA

U prirodi je smjer prijelaza topline uvijek s toplijeg tijela na hladnije tijelo. Ovaj proces prijenosa topline odvija se bez potrebe za bilo kakvim uređajima. Obrnuti proces ne može se dogoditi sam od sebe.

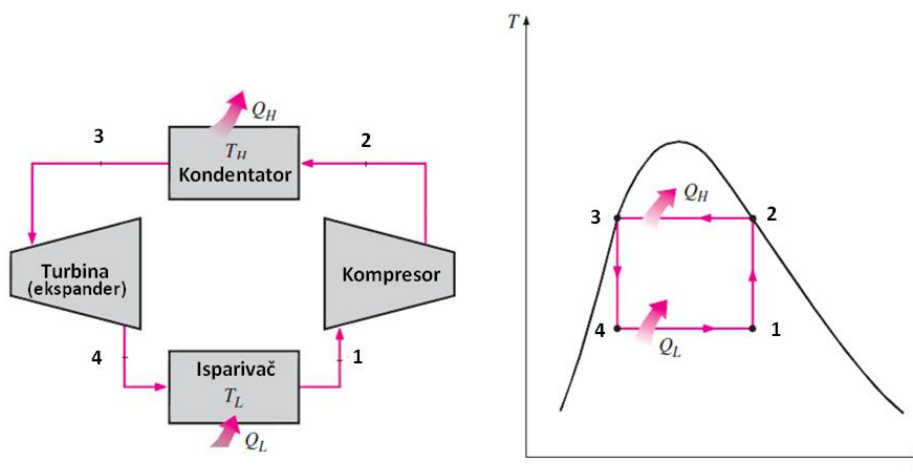
Kod toplinskih strojeva radna tvar je glavni prijenosnik energije. Ona se nakon niza termodinamičkih promjena vraća u početno stanje, a taj niz promjena naziva se kružni proces.

U desnokretnom kružnom procesu toplina se pretvara u rad, te se na tom principu temelji rad svih toplinskih strojeva.

Kod lijevokretnog kružnog procesa moguće je obaviti prijenos topline s hladnijeg na toplije tijelo, ali je nužno dovođenje vanjskog rada.

### 2.1. Carnotov kružni proces

Hlađenje je prijenos topline iz područja niže temperature u područje više temperature. Uređaji za hlađenje nazivaju se rashladni uređaji, a proces na kojima se temelji njihov rad nazivaju se rashladni proces. Najčešće korišteni rashladni proces je parni rashladni proces kod kojega radna tvar naizmjenično isparava, komprimira i kondenzira. Drugi dobro poznati rashladni proces je plinski rashladni proces u kojem radna tvar cijelo vrijeme ostaje u plinovitoj fazi.

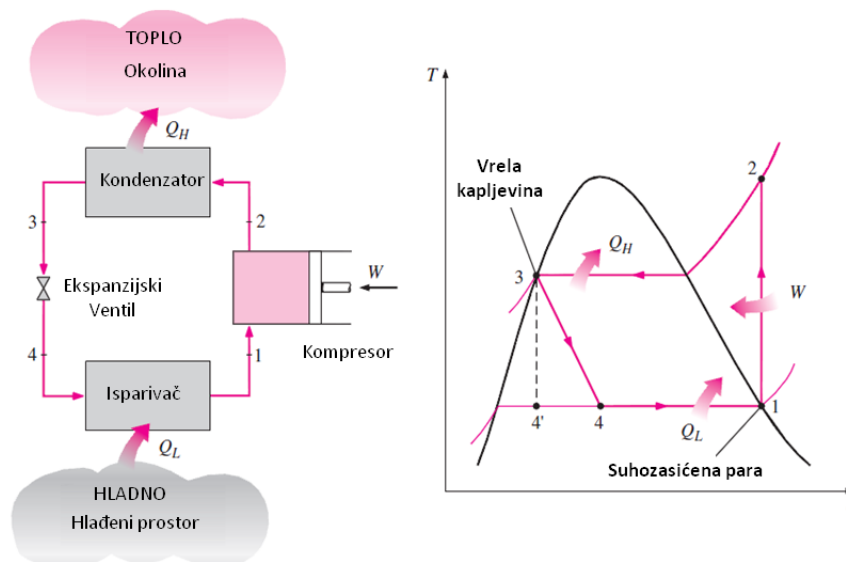


Slika 1. Shema Carnotovog rashladnog uređaja i T-s dijagram obrnutog Carnotovog procesa [1]

Carnotov proces potpuno reverzibilan i sastoji se od dva reverzibilna izotermna i dva izentropska procesa. Ovaj proces ima maksimalnu toplinsku učinkovitost za zadane temperaturne granice, a služi kao a standard s kojim se mogu usporediti stvarni proces. Budući da se radi o reverzibilnom procesu, Carnotov proces može se okrenuti (obnuti) a rezultat okretanja je proces koji se odvija u smjeru suprotnom od kazaljke na satu u  $T$ - $s$  dijagramu (slici 1.) i naziva obrnuti Carnotov proces. Uređaji koja radi po principu obrnutog Carnotov procesa se naziva Carnotov rashladni uređaj ili Carnotova toplinska pumpa (dizalica topline).[1]

## 2.2. Parni rashladni proces

Mnoge nepraktičnosti povezane s obrnutim Carnotovim procesom mogu se eliminirati potpunim isparavanjem rashladnog sredstva prije nego što se komprimira te zamjenom turbine (ekspandera) kao uređaja za prigušivanje s ekspanzijskim ventil. Ovakav proces prikazan na slici 2. naziva se parni ili parno-kompresijski rashladni proces te je najrašireniji kod rashladnih uređaja i dizalica topline primjenjivih u području tehnike hlađenja i klimatizacije.



Slika 2. Shema i  $T$ - $s$  dijagram idealnog parnog rashladnog procesa [1]

### 3. POVIJEST RASHLADNE TEHNIKE

#### 3.1. Led

Led iz prirode koristio se kao rashladno sredstvo još u prapovijesti, a zadržao se do izuma modernih rashladnih uređaja. Kako bi se sačuvao za toplije dane, snijeg i led bi tijekom zime pohranjivali u pećinama i jamama. S ciljem što dužeg očuvanja toplinski bi ga izolirali priručnim sredstvima. Komercijalnu eksploataciju leda u prvoj polovini 19. stoljeća pokrenuo je američki biznismen F. Tudor. Led je „brao“ u Novoj Engleskoj, te ga prevozio brodovima u luke na Karibima, Europi, Indiji i Hong Kongu. U početku je koristio piljevinu kao izolacijsko sredstvo, a istovremeno je radio na pronalaženju boljih izolacijskih sredstava.[5]

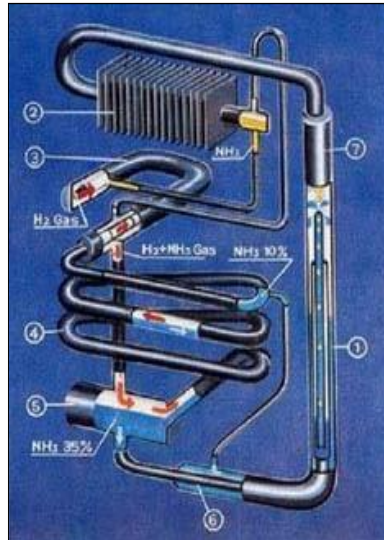
#### 3.2. Rashladne smjese

Postoje saznanja koja nam govore da se u antici voda hladila miješanjem sa solju. U 16. stoljeću otkriveno je da natrij nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) i kalij nitrat ( $\text{KNO}_3$ ) otopljeni u vodi snižavaju temperaturu otopine i taj način hlađenja u Italiji se koristio za rashlađivanje vina.

Robert Boyle u svom djelu „Historia experimentalis de frigore“ 1665. godine opisuje procese hlađenja sa znanstvenog aspekta. Godine 1783. Charles Blagden miješanjem snijega i sumporne kiseline dobiva smjesu temperature  $-40^\circ\text{C}$ . Nekoliko godina kasnije Tobias Lowitz 1793. miješanjem snijega i kalcijeva klorid a dobiva smjesu temperature  $-50^\circ\text{C}$ . [2]

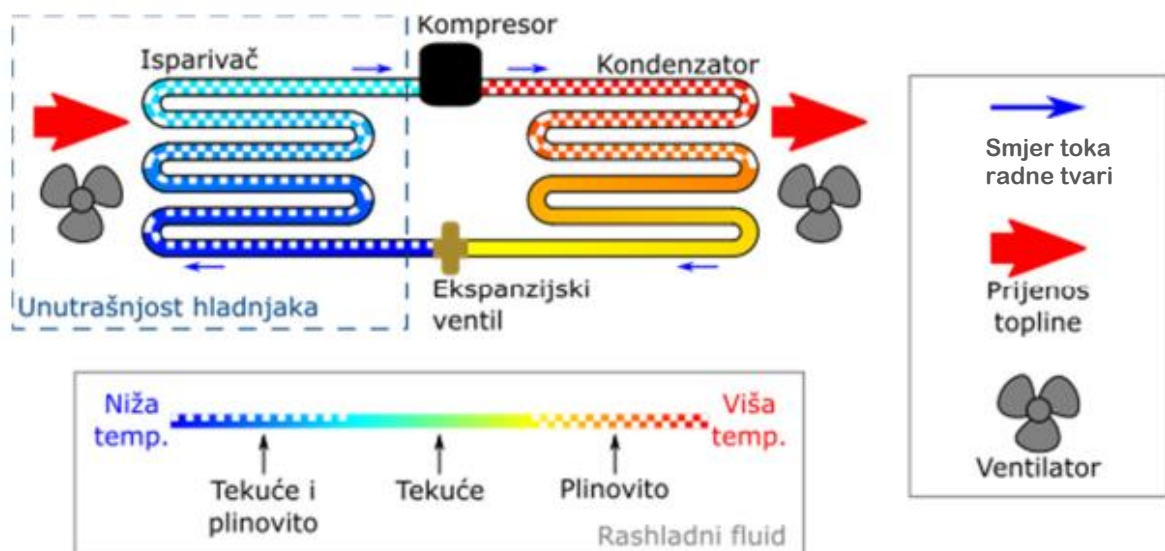
#### 3.3. Rashladni sustavi

Wiliam Cullen u Škotskoj 1756. je uspio vodu pretvoriti u led, tako da je vakuum pumpom iz sustava isisao zrak, te je voda pri niskom tlaku prešla u led. Od tada pa nadalje, postojale su brojne ideje i inačice sustava rashlade, a prvi moderni sustav, nalik današnjima, načinili su 1922. Baltzar von Platen i Carl Munters koji su konstruirali hladnjak koji je isključivo upravlján toplinom i čiju je proizvodnju i distribuciju preuzeo Elektrolux prikazan je na slici 3[2]



Slika 3. Rashladni sustav koji su osmislili Munters i von Platen [2]

Osnovni dijelovi svakog jednostavnog rashladnog sustava su kompresor, kondenzator, ekspanzijski ventil i isparivač, a kroz sustav cirkulira radna tvar (rashladni medij) prikazani su na slici 4. Kompresor komprimira rashladni medij povećavajući rashladnom mediju tlak i temperaturu. Rashladni medij ulazi u kondenzator gdje se predaje toplina radne tvari okolini. Prolaskom radne tvari kroz prigušni ventil dolazi do naglog pada tlaka i radna tvar (rashladno sredstvo) u isparivaču pri niskom tlaku isparava, uzimajući toplinu potrebnu za isparavanje isparivaču, odnosno prostoru hlađenja.



Slika 4. Prikaz jednostavnog rashladnog sustava [3]

## 4. RADNE TVARI U RASHLADNOM PROCESU

Radni medij u rashladnom sustavu je radna tvar ili smjesa tvari koja se koristi za preuzimanje topline iz unutrašnjosti uređaja ili prostora i odvođenje topline van sustava s ciljem rashlađivanja.

Radne tvari u rashladnim uređajima moraju zadovoljiti više različitih zahtjeva u pogledu termodinamike, sigurnosti i s obzirom na fizikalne i kemijske procese koji se odvijaju unutar samog sustava.

Uz ispunjavanje nabrojanih zahtjeva nužno je sagledati i eventualna neželjena svojstva pojedinih tvari, koja također sužavaju izbor, odnosno limitiraju upotrebu radnih tvari u rashladnom procesu.

### 4.1. Uvjeti koje radne tvari trebaju ispunjavati

Radne tvari trebaju zadovoljiti termodinamičke, sigurnosne, funkcionalne, te uvjete vezane za zaštitu okoliša.

#### *Termodinamčki uvjeti:*

- umjereni tlak zasićenja kod temperature 35-45°C,
- niska temperatura isparivanja na atmosferskom tlaku,
- ako su ispunjeni gornji uvjeti, kompresijski omjer  $p_k/p_i$ , mora biti umjeren,
- velika toplina isparivanja,
- što veća gustoća kod temperaturi isparivanja,
- što više položena kritična točka.

#### *Sigurnosni uvjeti:*

- nezapaljivost,
- netoksičnost,
- jednostavno otkrivanje prisutnosti u zraku.

**Funkcionalni uvjeti:**

- nekorozivnost,
- inertnost u interakciji s uljem,
- inertnost u interakciji s vlagom,
- fizikalna i kemijska stabilnost.

**Uvjeti s obzirom na zaštitu okoliša:**

- ne smije ugrožavati ozonski sloj
- učinak na efekt staklenika mora biti što je moguće manji
- razgrađena radna tvar ne smije imati negativan utjecaj na okoliš

**4.2. Označavanje radnih tvari**

U rashladnoj tehnici radne tvari se označavaju međunarodno prihvaćenim standardom, tako da svaka radna tvar ima jedinstvenu oznaku koja se sastoji od slova R i dva ili tri broja.

Anorganske radne tvari iza slova R imaju brojčanu oznaku koja započinje brojem 7, dok su zadnja dva broja iznos molekularne mase predmetne tvari. Primjer anorganskih tvari i njihovih oznaka prikazan je u tablici 1.

*Tablica 1. Anorganske radne tvari*

Tvar	Kemijski simbol	Oznaka
Amonijak	NH <sub>3</sub>	R717
Voda	H <sub>2</sub> O	R718
Ugljik dioksid	CO <sub>2</sub>	R744
Sumpor dioksid	SO <sub>2</sub>	R764
Zrak	-	R729

Oznaka za organske radne tvari bazira se na kemijskoj formuli promatrane radne tvari, točnije na broj atoma ugljika, vodika i fluora. Početno slovo (kao i kod anorganskih tvari) je slovo R, iza kojeg slijede dva ili tri broja. Prvi broj nakon slova R odnosi se na broj atoma

ugljika radne tvari umanjen za broj jedan. Ukoliko radna tvar ima samo jedan atom ugljika onda bi prvi broj umanjen za jedan bio 0, koja se ne piše, pa takve radne tvari imaju samo dvije brojčane oznake. Primjer za to je CH<sub>4</sub>, čija je oznaka R50.

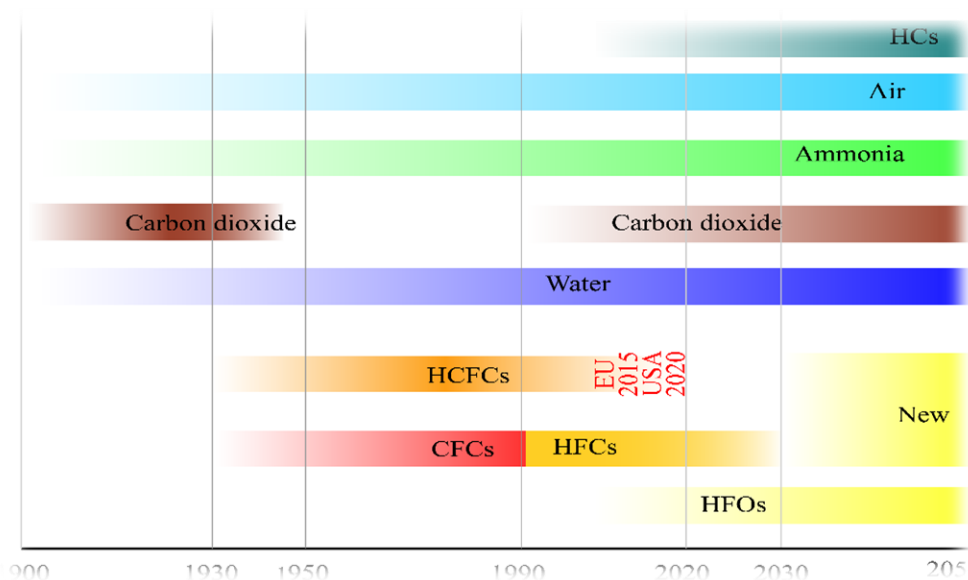
Drugi broj označava broj atoma vodika, uvećan za broj jedan, dok posljednji broj u oznaci se odnosi na broj atoma fluora. Primjer organskih radnih tvari i njihovih oznaka prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Organske radne tvari

Tvar	Kemijski simbol	Oznaka
Metan	CH <sub>4</sub>	R50
Etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	R170
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	R290
Izobutan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	R600a
Difluordiklormetan	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	R12
Tetrafluoretan	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	R134a
Difluoromonoklormetan	CHF <sub>2</sub> Cl	R22
Trifluortrikloretnan	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	R113
Tetrafluordikloretnan	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	R114
Trifluordikloretnan	C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	R123
Tetrafluoromonokloretnan	C <sub>2</sub> HF <sub>4</sub> Cl	R124
Difluoromonokloretnan	CClF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R142b

### 4.3. Vrste radnih tvari

Radne tvari dijelimo na sintetičke i prirodne radne tvari. U sintetičke radne tvari spadaju CFC, HCFC, HFC i HFO radne tvari, dok su prirodne radne tvari amonijak, ugljikov dioksid i propan. Uvođenje određenih radnih tvari prikazano je na slici 5.



Slika 5. Kronološki prikaz uporabe radnih tvari [1]

#### 4.3.1. CFC radne tvari

CFC (klorofluorouglikovodici) radne tvari su kemikalije koje su nekada bile široko korištene u raznim industrijskim i kućanskim proizvodima, kao što su aerosolni sprejevi, hladnjaci, klima uređaji i izolacijski materijali. Međutim, zbog njihove štetnosti po ozonski omotač, CFC radne tvari su postale zabranjene u većini zemalja diljem svijeta.

Radne tvari oznaka R11, R12, R113, R114 i R115, su CFC radne tvari koje imaju visok ODP (**O**zone **D**epletion **P**otential - Potencijal razgradnje ozona) i visok GWP (**G**lobal **W**arming **P**otential – Potencijal globalnog zagrijavanja)



### **4.3.2. HCFC radne tvari**

HCFC (hidroklorofluorougjikovodici) radne tvari su kemikalije koje su korištene kao zamjena za CFC radne tvari, ali su također štetne po ozonski omotač. Iako imaju manji potencijal za oštećenje ozonskog omotača u usporedbi s CFC-ima, HCFC radne tvari su također postupno izbacivane iz upotrebe zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš. Zemlje diljem svijeta postupno prelaze na alternative koje su sigurnije za ozonski omotač.

Radne tvari oznaka R22, R123, R401A, R401B, R402A, R402B, R408A i R409A, imaju srednje visok ODP i srednje do visok GWP.

### **4.3.3. HFC radne tvari**

HFC (hidrofluorougjikovodici) radne tvari su kemikalije koje se koriste kao zamjena za CFC i HCFC radne tvari u raznim industrijskim i kućanskim proizvodima. HFC radne tvari imaju znatno manji utjecaj na ozonski omotač u usporedbi s CFC i HCFC radnim tvarima, ali imaju visok potencijal globalnog zatopljenja. Zbog toga se također razmatraju alternative za HFC radne tvari s ciljem smanjenja njihovog negativnog utjecaja na okoliš.

Radne tvari oznaka R32, R134a, R404A, R407C, R410A su najčešće korištene HFC radne tvari. Ne utječu na ozonski sloj, odnosno ODP = 0, a imaju srednje do visok GWP.

### **4.3.4. HFO radne tvari**

HFO (hidrofluoroolefini) radne tvari su nova generacija fluoriranih plinova koji se koriste kao alternative za HFC radne tvari. HFO radne tvari imaju znatno manji potencijal globalnog zatopljenja od HFC radnih tvari, što ih čini ekološki prihvatljivijim izborom. Osim toga, HFO radne tvari imaju kraće vrijeme zadržavanja u atmosferi i manji utjecaj na ozonski omotač.

HFO radne tvari se sve više koriste u raznim proizvodima kao što su klima uređaji, hladnjaci, aerosolni sprejevi i izolacijski materijali. Njihova upotreba pomaže u smanjenju emisija stakleničkih plinova i doprinosi zaštiti okoliša. Budući da su HFO radne tvari još uvijek relativno nove, istraživanja i razvoj u području ovih spojeva nastavljaju se kako bi se poboljšala njihova učinkovitost i sigurnost.

Radne tvari oznaka R1234yf, R1234ze, R1123 su HFO radne tvari, ODP = 0, a i GWP im je izrazito nizak.

#### **4.3.5. Prirodne radne tvari**

Prirodne radne tvari su tvari koje se koriste kao rashladna sredstva u raznim sustavima hlađenja i klimatizacije, a proizvode se industrijski kao i sintetičke radne tvari. Nazivamo ih „prirodnim radnim tvarima“, jer su to tvari koje se pojavljuju i u prirodi. Njihova upotreba je ekološki prihvatljivija jer imaju manji utjecaj na okoliš u usporedbi s fluoriranim radnim tvarima poput HFC-a i HFO-a. [3]

Najčešće korištene prirodne radne tvari su: R717 (NH<sub>3</sub>, amonijak), R744 (CO<sub>2</sub>, ugljikov dioksid), i R290 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, propan); ODP=0, a i GWP im je izrazito nizak.

### **4.4. Smjese radnih tvari**

Smjesa radnih tvari je mješavina jedne ili više radnih tvari s ciljem postizanja određenih svojstva.

#### **4.4.1. Azeotropne smjese**

Azeotropne su smjese dviju tvari koje se pri isparavanju ponašaju kao jednostavne tvari, te im se ne mijenja temperatura i sastav. Ovo omogućava kontrolu temperature i djelotvorno korištenje rashladnih sredstava u sustavima za hlađenje.

Azeotropna smjesa koju često koristimo u rashladnoj tehnici je R-507 je smjesa koja se sastoji od istih dijelova R-125 (pentafluoroetana) i R-143a (trifluoroetana). Ova smjesa ima nepromjenjiv sastav i nepromjenjivu temperaturu isparavanja.

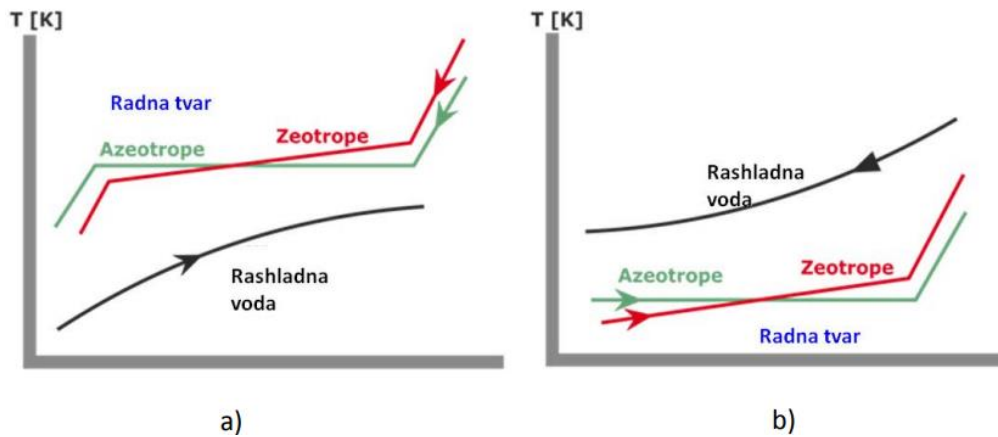
R-507 se koristi kao rashladno sredstvo u raznim rashladnim sustavima, komercijalnim hladnjacima, rashladnim uređajima i industrijskim sustavima hlađenja. Pruža učinkovito hlađenje u različitim temperaturnim rasponima, a ima dobra termofizička svojstva.

Bitno je istaknuti da R-507 ima niski utjecaj na ozonski omotač, što ga čini ekološki prihvatljivim izborom za mnoge primjene hlađenja.

#### 4.4.2. Zeotropske smjese

Zeotropske smjese su smjese dviju odnosno više radnih tvari, a karakterizira ih klizanje temperature i promjena sastava ravnoteže pare i kapljevine kod isparavanja.

Zbog njihovih specifičnih termofizičkih svojstava često koristimo zeotropske smjese kao rashladna sredstva. Zeotropska smjesa koja se koristi u tehnici hlađenja je smjesa R-404A, koja se sastoji od trifluorometana ( $\text{CHF}_3$ ), pentafluoroetana ( $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ) i heksafluoropropana ( $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ). R-404A se koristi kao zamjena za rashladne tvari kao što je R-502, jer manje šteti ozonskom omotaču i ima bolja termofizička svojstva.



Slika 6. Ponašanje smjesa radnih tvari u a) kondenzatoru i b) isparivaču [1]

#### 4.5. ASHRAE klasifikacija radnih tvari

ASHRAE klasifikacija radnih tvari u rashladnoj tehnici odnosi se na standardiziranu klasifikaciju koju je utvrdio Američki institut za grijanje, hlađenje i klimatizaciju (ASHRAE). Ova klasifikacija se koristi za označavanje radnih tvari koje se koriste u rashladnim sustavima prema njihovim svojstvima i utjecaju na okoliš.

ASHRAE klasifikacija obuhvaća različite klase radnih tvari prema njihovim svojstvima kao što su toksičnost, zapaljivost, potencijal za oštećenje ozonskog sloja i globalno zagrijavanje. Tako se radne tvari mogu klasificirati kao A1, A2L, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C2 ili C3 prema njihovim karakteristikama.

Tablica 3. ASHRAE klasifikacija radnih tvari u rashladnoj tehnici [7]

↑ povećanje toksičnosti	jako zapaljivo	A3	B3
	zapaljivo	A2	B2
	slabo zapaljivo	A2L	B2L
	Nezapaljivo	A1	B1
		netoksično	toksično
		povećanje toksičnosti →	

Primjerice, radne tvari označene kao A1 su netoksične i nezapaljive (Tablica 3.), dok su radne tvari označene kao B3 visoko toksične i zapaljive. Klasifikacija omogućava i olakšava optimalni izbor radnih tvari za rashladne sustave s obzirom na njihove karakteristike i djelovanje na okoliš.

Oznaka A2L odnosi se na klasu radnih tvari u rashladnoj tehnici koje su označene kao teško zapaljive (L) i nisko toksične (2). Ove radne tvari nalaze se između netoksičnih i toksičnih, te između nezapaljivih i zapaljivih tvari.

Radne tvari označene kao A2L su razvijene kao zamjena za radne tvari koje imaju negativan utjecaj na okoliš, kao što su fluorirani plinovi. Ove tvari imaju manji potencijal za oštećenje ozonskog sloja i globalno zagrijavanje, te su stoga prihvatljivije za korištenje u rashladnim sustavima.

Primjer za radne tvari koje se mogu svrstati kao A2L jesu sintetičke radne tvari poput HFO (hidrofluoroolefin) spojevi koji se koriste kao zamjena za fluorirane plinove u rashladnim sustavima (Tablica 4.). Ove tvari imaju manji utjecaj na okoliš i sigurnije su u odnosu na tradicionalne radne tvari.

*Tablica 4. ASHRAE klasifikacija za popisane radne tvari [7]*

Oznaka radne tvari	Kemijski Naziv	ASHRAE klasa	Oznaka radne tvari	Kemijski naziv	ASHRAE klasa
116	Hexafluoroethane	A1	218	octafluoropropane	A1
123	2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane	B1	227ea	1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane	A1
124	2-Chloro-1,1,1,2-tetrafluoroethane	A1	236fa	1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane	A1
125	Pentafluoroethane	A1	245fa	1,1,1,3,3-pentafluoropropane	B1
134a	1,1,1,2-tetrafluoroethane	A1	290	propan	A3
141b	1,1-Dichloro fluoroethane	A1	702	vodik	A3
142b	1-Chloro-1,1-difluoroethane	A2	704	helij	A1
143a	1,1,1-trifluoroethane	A2L	717	amonijak	B2L
152a	1,1-difluoroethane	A2	718	voda	A1
170	Etan	A3	720	neon	A1

## 5. ZAŠTITA OKOLIŠA

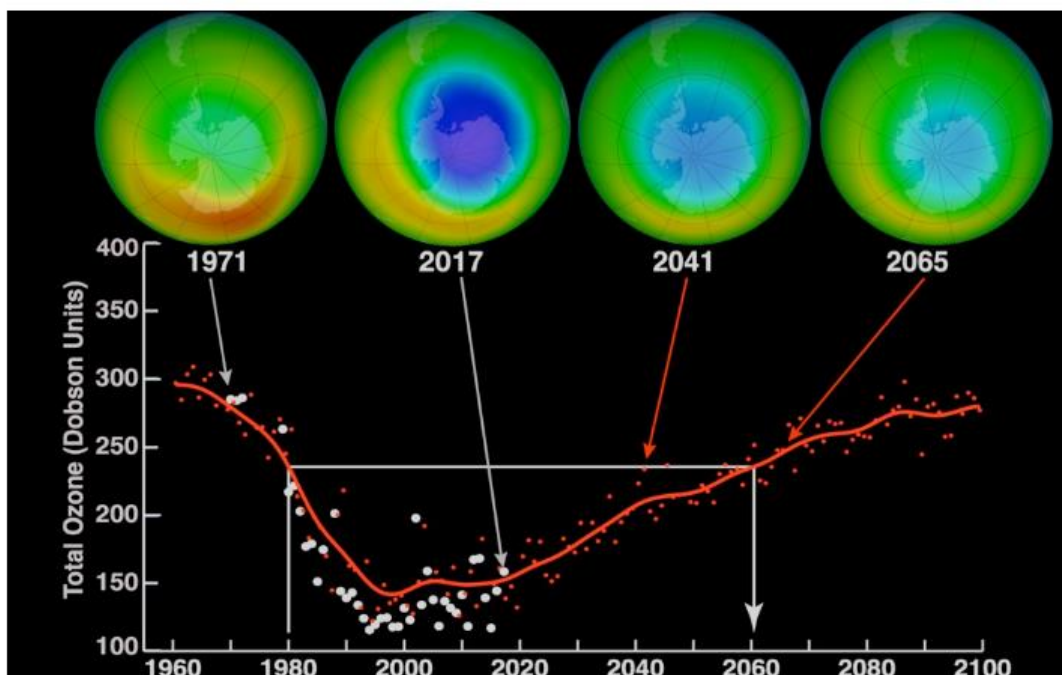
Zaštita okoliša je skup mjera i aktivnosti koje se provode kako bi se očuvala priroda, spriječilo onečišćenje okoliša i sačuvali prirodni resursi. To uključuje različite strategije i pristupe kao što su recikliranje, smanjenje otpada, korištenje obnovljivih izvora energije, zaštita flore i faune, te edukacija i podizanje svijesti o važnosti čuvanja okoliša.

Zaštita okoliša je važna za održavanje zdravog i uravnoteženog okoliša za sadašnje i buduće generacije. Kroz očuvanje prirodnih resursa i smanjenje negativnog utjecaja čovjeka na okoliš, možemo osigurati održiv razvoj i bolju kvalitetu života za sva živa bića na planeti.

### 5.1. Montrealski protokol

Ozonski omotač je važan zaštitni sloj u atmosferi koji apsorbira štetno ultraljubičasto zračenje Sunca i štiti živi svijet od njegovih negativnog utjecaja. Značajna oštećenja ozonskog omotača otkrivena su 1970-ih godina, a upotreba supstanci poput freona, halona i drugih halogeniranih ugljikovodika u industriji, klimatizaciji, hladnjacima i drugim proizvodima, uzrokovala je smanjenje i oštećenje ozonskog omotača, prikazano na slici 7.

Međunarodna znanstvena zajednica upozorila je na ozbiljnost situacije i tražila žurno djelovanje u cilju otklanjanja nastale štete.



Slika 7.. Stanje ozonskog omotača u D.U. kroz godine [4]

Reakcijom međunarodne zajednice nastaje Montrealski protokol koji je potpisan 1987. godine u Montrealu, Kanada, a zemlje potpisnice se obvezuju na smanjenje uporabe freona za 50%.

Također potpisnice sporazuma obavezale su se na postupno smanjenje proizvodnje radnih tvari koje su štetne za ozonski omotač, kao i na promociju tehnologija i proizvoda koji ne ugrožavaju ozon.

Montrealski protokol proširen je sa dvije revizije, 1990. London i 1992. Kopenhagen, kojima je naloženo da se do 2000. godine iz upotrebe izbace freoni, haloni i drugi halogenirani ugljikovodici. Više od 150 zemalja svijeta podržalo je i potpisalo Montrealski protokol, među kojima je i Hrvatska.

Primjenom i provođenjem protokola postignuti su značajni rezultati u zaštiti ozonskog omotača, a prema izvještajima UNEP-a (Program Ujedinjenih naroda za okoliš), ozonski omotač bi se trebao oporaviti do sredine ovog stoljeća zahvaljujući mjerama koje su poduzete u skladu sa sporazumom. Protokol također predstavlja primjer uspješne međunarodne suradnje u zaštiti okoliša i služi kao model za rješavanje drugih globalnih ekoloških problema, te se smatra jednim od najuspješnijih međunarodnih sporazuma u zaštiti okoliša i ozonskog omotača.

## **5.2. F-gas regulativa**

Regulativa o fluoriranim stakleničkim plinovima (F-gas) u Europskoj uniji (EU) uspostavljena je kako bi se smanjile emisije F-plinova (HFC) i njihov utjecaj na klimatske promjene. Ova regulativa, koja je stupila na snagu početkom 2015. godine, ima za cilj postizanje smanjenja emisija F-plinova u EU za 79% do 2030. godine u usporedbi s razinama iz 2009. godine.

Ključne odredbe F-gas regulative uključuju sljedeće:

### ***Kontrola emisija***

Propisuje se smanjenje emisija F-plinova kroz ograničenja njihove upotrebe, praćenje i izvještavanje o emisijama te mjere za sprečavanje curenja i propuštanja plinova.

### ***Zabrane upotrebe***

Regulativa uključuje zabranu upotrebe određenih F-plinova u određenim primjenama gdje postoje održive alternative.

### ***Certificiranje***

Osobe koje rukuju s F-plinovima moraju biti certificirane i obučene za sigurno rukovanje tim plinovima te za provođenje propisanih postupaka i mjera.

### ***Očuvanje ozona***

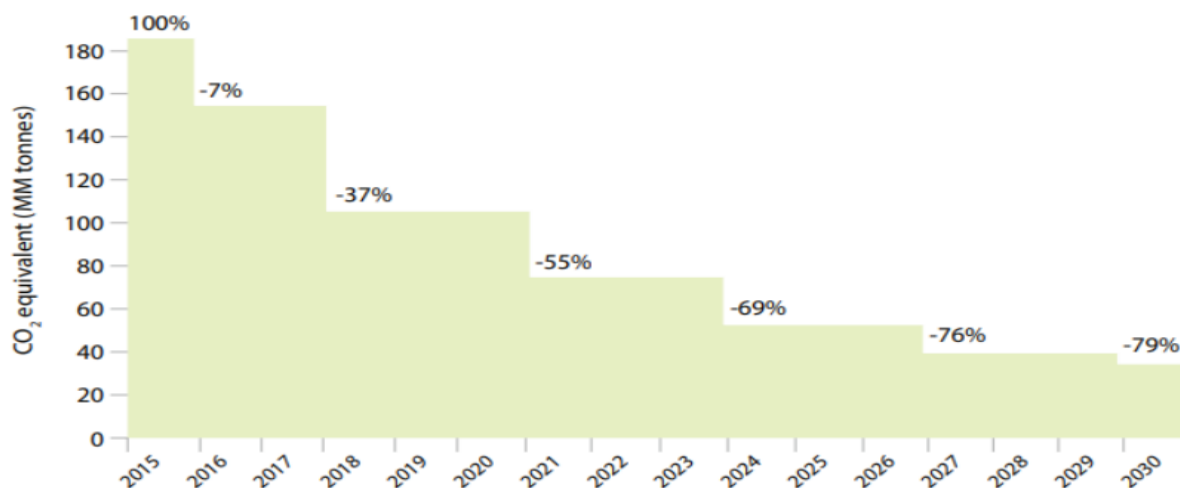
Regulativa također ima za cilj smanjenje emisija F-plinova koji mogu oštetiti ozonski omotač.

### ***Tržište emisija***

Uvođenje sustava trgovanja emisijama F-plinova kako bi se potaknula smanjenja emisija i potaknule inovacije u tehnologijama s manjim utjecajem na okoliš.

#### **5.2.1. F – gas regulativa 517/2014 – tranzicija radnih tvari**

Zakonodavstvo EU usmjerava tržište prema boljoj efikasnosti i što manjim emisijama, te definira rokove za smanjenje primjene odnosno zamjenu određenih radnih tvari.



Slika 8. Dinamika postupnog smanjenja primjene HFC-.a [5]

Radi ostvarenja postavljenih ciljeva, određeni su limiti GWP indeksa za određene primjene u tehnici hlađenja, te su propisane dopuštene i zabranjene radne tvari, alternative i rokovi primjene.



Tablica 5. F-gas regulativa, limiti GWP indeksa

Zabrana servisiranja i održavanja	GWP	Vrijeme zabrane
HFC	2500	1/2020
Zabrana stavljanja na tržište (nove opreme)	GWP	Vrijeme zabrane
Frižideri i zamrzivači za komercijalnu upotrebu (hermetički zatvoreni sustavi)	2500	1/2020
Frižideri i zamrzivači za komercijalnu upotrebu (hermetički zatvoreni sustavi)	150	1/2022
Stacionarna rashladna oprema (osim opreme za temperature ispod 50°C)	2500	1/2022
Višepaketni centralizirani rashladni sustavi za komercijalnu primjenu s kapacitetom $\geq 40$ kW (osim u primarnom krugu kaskadnih sustava, gdje je dozvoljeno korištenje fluoriranih stakleničkih plinova s GWP indeksom nižim od 1500)	150	1/2022
Pomoćni sobni klimatizacijski uređaji ( hermetički zatvorena oprema koja se može premještati od strane korisnika	150	1/2020
Single split klimatizacijski sustavi koji sadrže < 3 kg radne tvari	750	1/2025

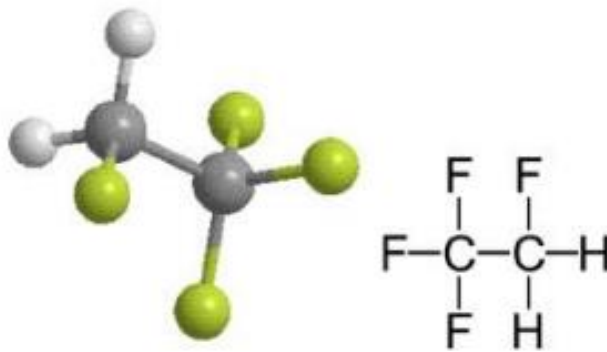
Tablica 6. Tranzicija radni tvari prema primjeni

Dizajn sustava	Trenutno	Prijelazno	Buduća alternativa
Kondenzacijske jedinice i mala pakiranja < 40 kw	R404A R134a R407C	R448A, R449A R450A, R513A R407C	R744, R290
Paketi s više kompresora uz izravnu ekspanziju i sekundarno	R404A R134a	R448A, R449A R450A, R513A	R744, R290
Niska temperaturni i srednje temperaturni hibridni sustavi	R404A R134a	R448A, R449A R450A, R513A	R290
CO <sub>2</sub> sustavi za povećanje tlaka	R744	R744	R744
Samostalni sustavi	R404A R134a	R448A, R449A R450A, R513A	R290
Grijanje stambenih i poslovnih prostora	R407C R410A	R407C R410A	R290
Mali komercijalni rashladni uređaji	R410A	R410A	R290
Veliki komercijalni rashladni uređaji – R290	R410A R134a	R410A R134a	

## 6. EKOLOŠKI PRIHVATLJIVE RADNE TVARI

### 6.1. R134a

R134a je plin koji nije zapaljiv, a pripada grupi HFC radnih tvari. Njegovo korištenje počelo je 1990-tih kao zamjena za R12, koji je bio izrazito štetan za okoliš. Ima nizak ODP, a nešto viši GWP, te ga se od 2012. godine postupno izbacuje iz uporabe i mijenjaju ga 1234yf i R744.



Slika 9. Strukturna formula – tetraflouretan (R134a) [6]

#### Karakteristike radne tvari:

- Kemijska formula  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$
- ODP = 0
- GWP = 1300
- Klasifikacija po ASHRAE = A1R



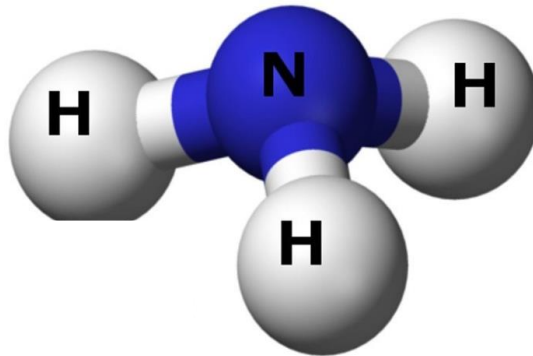
Slika 10. Cilindar s R134a [7]

### 6.2. R717

Amonijak, odnosno R717 je prirodna radna tvar. Nema utjecaja na ozon niti na globalno zatopljenje, međutim negativno svojstvo mu je izrazita otrovnost i visoka korozivnost. Bez boje je, oštrog mirisa i gustoća mu je manja od gustoće zraka. Amonijak u smjesi sa zrakom

( 75% : 25%) gori žuto-zelenim plamenom.

U većini država svrstan je u kategoriju opasnih tvari i kao takav podliježe strogim propisima za proizvodnju, skladištenje, transport i uporabu.



*Slika 11. Strukturna formula amonijaka (R717) [6]*

**Karakteristike radne tvari:**

- Kemijska formula  $\text{NH}_3$
- ODP = 0
- GWP = 0
- Klasifikacija po ASHRAE = B2



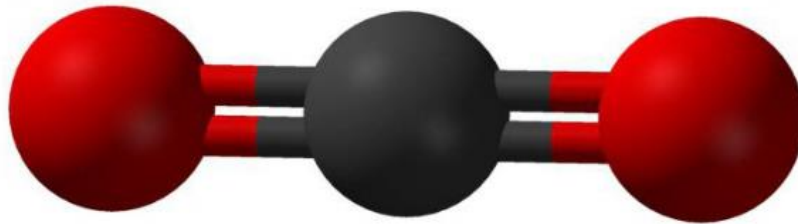
*Slika 12. Cilindar s R717[7]*

### 6.3. R744

Ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), R744, je prirodna radna tvar, neutrovan plin bez boje i mirisa. Koristio se u prošlosti, a zamijenio ga je ekološki neprihvatljiv R12. Danas ponovo ulazi u široku primjenu kao zamjena za R134a i R404a.

Nedostatak CO<sub>2</sub> kao radne tvari u rashladnoj tehnici je potreba visokih tlakova za njegov rad (130 bara), što iziskuje mehanički otporne komponente rashladnog sustava. Takve oprema je razvijena i proizvodi se za mnoge inačice rashladnih sustava.

Premda je CO<sub>2</sub> klasificiran prema ASHRAE kao sredstvo kategorije A1 nužno je voditi računa o eventualnom propuštanju radnog medija u okolinu, jer zbog iznimno visokih radnih tlakova, može vrlo brzo doći do visokih koncentracija CO<sub>2</sub> u radnom okruženju.



Slika 13. Strukturna formula ugljikovog dioksida (R744) [6]

#### Karakteristike radne tvari:

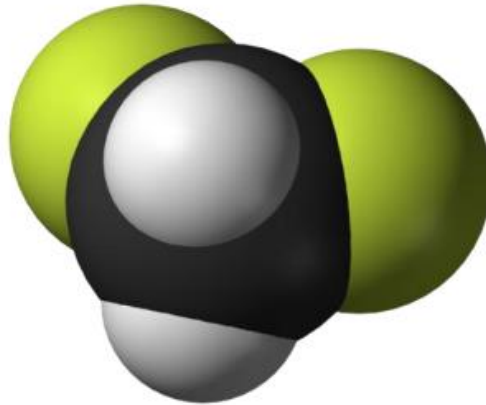
- Kemijska formula CO<sub>2</sub>
- ODP = 0
- GWP = 1
- Klasifikacija po ASHRAE = A1



Slika 14. Cilindar s R744[7]

## 6.4. R32

R32 je plin koji pripada grupi HFC radnih tvari. Neotrovan je, bez mirisa i boje, zapaljiv. Koristi se kao zamjena za R410a, a budući da je zapaljiv koristi se isključivo kod manjih rashladnih uređaja, odnosno manjih punjenja.



*Slika 15. Strukturna formula difluormetana (R32) [6]*

### **Karakteristike radne tvari:**

- Kemijska formula  $\text{CH}_2\text{F}_2$
- ODP = 0
- GWP = 675
- Klasifikacija po ASHRAE = A2

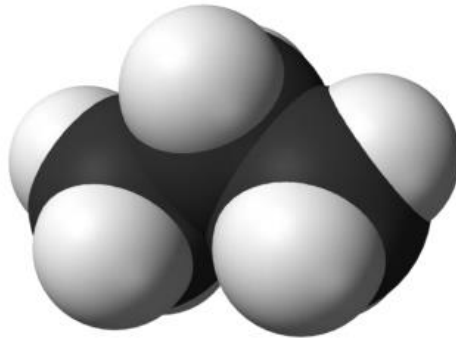


*Slika 16. Cilindar s R32 [7]*

## 6.5. R290

R290 je plin koji pripada grupi prirodnih radnih tvari. Neotrovan je, bez mirisa i boje, zapaljiv. Koristi se kao zamjena za R22 i R502, a budući da je zapaljiv postoji poseban protokol kod punjenja ili obnavljanja.

Zbog opasnosti od požara i eksplozije ne koristi se u rashladnim sustavima prijevoznih sredstava.



*Slika 17. Strukturna formula propana (R290) [6]*

### Karakteristike radne tvari:

- Kemijska formula  $C_3H_8$
- ODP = 0
- GWP = 3
- Klasifikacija po ASHRAE = A3

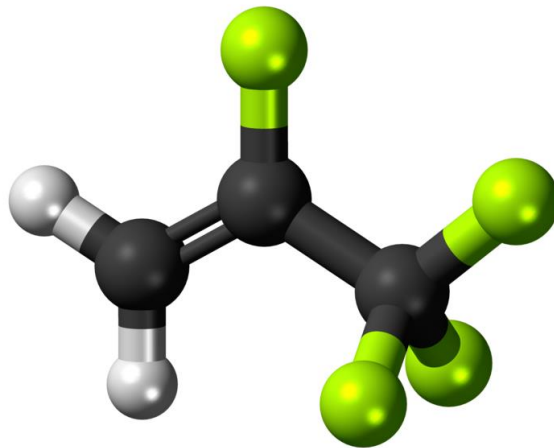


*Slika 18. Cilindar s R290 [7]*

## 6.6. R1234ze

R1234ze je plin koji pripada grupi HFO radnih tvari. Neotrovan je, bez mirisa i boje, blago zapaljiv i nisko toksičan. Koristi se kao zamjena za R134a, a zbog zapaljivosti je prikladan samo za novo projektirane sustave. Ukoliko se koristi kao zamjena za R134a, na sustavu je nužno načiniti određene preinake.

Pojedina maziva reagiraju s R1234ze, a to se prevenira upotrebom stabilizatora.



Slika 19.. Strukturna formula R1234ze [6]

### Karakteristike radne tvari:

- Kimijska formula  $C_3H_2F_4$
- ODP = 0
- GWP = 6
- Klasifikacija po ASHRAE = A2L



Slika 20. Cilindar s R1234ze [7]

## 6.7. R513a

R513a je azeotropna mješavina plinova R134a i R1234yf u omjeru 44 : 56. Nije toksičan ni zapaljiv. Velika mu je prednost što kod korištenja kao zamjena za R134a nisu nužne preinake na rashladnom sustavu (za razliku od R1234ze).

- ODP = 0
- GWP = 573
- Klasifikacija po ASHRAE = A1



*Slika 21. Cilindar s R513a [7]*



## 6.8. R450a

R450a je zeotropska mješavina plinova R1234yf i R134a, u omjeru 58 : 42. Nije toksičan, ni zapaljiv. Koristi se kao zamjena za R134a, na novim i na prilagođenim starim sustavima.

U usporedbi s R134a ima 100% bolju učinkovitost i 60% manji GWP.

- ODP = 0
- GWP = 547
- Klasifikacija po ASHRAE = A1



*Slika 22. Cilindar s R450a [7]*

## 6.9. R452b

R452b je neotrovna zeotropska mješavina plinova R1234yf, R32 i R125, u omjeru 26 : 67 : 7. Blago je zapaljiv. Koristi se kao zamjena za R410a, u klima uređajima, a predviđena uporaba mu je isključivo u novoprojektiranoj opremi.

Karakterizira ga poboljšana energetska učinkovitost u odnosu na R410a, te smanjenje GVP-a za 67% u odnosu na R410a.

- ODP = 0
- GWP = 675
- Klasifikacija po ASHRAE = A2L



*Slika 23.. Cilindar s R452b [7]*

## 6.10. R454a

R454a je neotrovna zeotropna mješavina plinova R1234yf i R32, u omjeru 65 : 35. Blago je zapaljiv, razvijen za primjenu kod niskih temperatura (zamjena za R404a i R507a). Koristi se u novo projektiranim industrijskim i komercijalnim rashladnim sustavima

- ODP = 0
- GWP = 239
- Klasifikacija po ASHRAE = A2L



*Slika 24. Cilindar s R454a [7]*

## 6.11. R454b

R454b je neotrovna zeotropska mješavina plinova R1234yf i R32, u omjeru 31,1 : 68,9. Blago je zapaljiv. Koristi se kao zamjena za R410a. Na novijoj opremi može raditi bez većih prilagodbi.

Karakterizira ga poboljšana energetska učinkovitost u odnosu na R410a za 2%, te smanjenje GVP-a za 78% u odnosu na R410a.

- ODP = 0
- GWP = 467
- Klasifikacija po ASHRAE = A2L



Slika 25. Cilindar s R454b [7]

## 6.12. R454c

R454c je neotrovna zeotropska mješavina plinova R1234yf i R32, u omjeru 78,9 :21.5. Blago je zapaljiv, zamjena za R404a i R22. Koristi se u industrijskim i komercijalnim rashladnim sustavima. Na novijoj opremi može raditi bez većih prilagodbi.

Karakterizira ga poboljšana energetska učinkovitost u odnosu na R404a za 7,5%, te smanjenje GVP-a za 96% u odnosu na R404a.

Sukladan je F-gas zahtjevima.

- ODP = 0
- GWP = 146
- Klasifikacija po ASHRAE = A2L



*Slika 26. Cilindar s R454c [7]*

### 6.13. R455a

R455a je zeotropska mješavina plinova R1234yf, R32 i R744, u omjeru 75,5 : 21,5 : 3. Nije toksičan, blago zapaljiv. Koristi se kao zamjena za R22 i R404a.

Karakterizira ga visoka kritična temperatura i niski kritični tlak, što ga čini pogodnim za primjenu kod dizalica topline.

- ODP = 0
- GWP = 145
- Klasifikacija po ASHRAE = A2L



*Slika 27. Cilindar s R455a [7]*

## 7. Zaključak

U budućnosti se očekuje da će primjena radnih tvari u rashladnoj tehnici nastaviti evoluirati s ciljem smanjenja utjecaja na okoliš i povećanja energetske učinkovitosti sustava.

Za očekivati je da će biti povećana upotreba prirodnih radnih tvari. Sve više će se koristiti prirodne radne tvari poput ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$  – R744) i amonijaka ( $\text{NH}_3$  – R717), te ugljikovodika kao što su propan (R290) i izobutan (R600a) koji imaju niski utjecaj na okoliš i niski potencijal globalnog zagrijavanja.

Znanstvenici i inženjeri nastavljaju istraživati i razvijati nove radne tvari koje imaju visoku energetska učinkovitost, niske emisije stakleničkih plinova i niski potencijal globalnog zagrijavanja.

Korištenjem alternativnih tehnologija poput dizalica topline i apsorpcijskih rashladnih uređaja, smanjiti će se potrebu za tradicionalnim rashladnim tvarima

S obzirom na sve veću zabrinutost za okoliš, traži se regulacija i standardizacija vezana uz korištenje radnih tvari, s ciljem sigurnog i održivog korištenja rashladne tehnike.

Sa shvaćanjem važnosti uštede energije i novonastalih klimatskih promjenama, očekuje se da će se budući rashladni sustavi sve više usmjeravati prema povećanju energetske učinkovitosti. To uključuje korištenje naprednih tehnologija poput inverterskih kompresora, poboljšane izolacije i optimizacije sustava. Obnovljivi izvori energije kao što su solarni paneli, geotermalna energija i slično, mogu se integrirati s rashladnim sustavima.

Poboljšanje kontrole, održavanja i učinkovitosti moguće je postići uvođenjem napredne tehnologije kao što su pametni senzori i IoT (Internet Of Things - uređaji kojima se pristupa i upravlja putem interneta).

U skladu s načelima održivosti, zasigurno će se više pažnje posvetiti održivoj proizvodnji radnih tvari te njihovom recikliranju i ponovnom korištenju radi smanjenja otpada i negativnog utjecaja na okoliš.

Iz svega navedenog može se zaključiti da će primjena radnih tvari u rashladnoj tehnici u budućnosti biti temeljena na inovacijama, tehnološkom napretku i na sve većoj svijesti o očuvanju okoliša, s ciljem stvaranja održivih i energetska učinkovitih rashladnih sustava.

## 8. Literatura

1. Yunus Cengel, Michael Boles, Thermodynamics: An Engineering Approach 4th Edition, McGraw-Hill, 2004.
2. A. Sočev, Novosti na polju rashladne tehnike, diplomski rad, 2009, FSB Zagreb
3. Vedran Bobanac, Ivan Grcić, Hrvoje Pandžić, Marija Miletić, Karlo Šepetanc, Kućni uređaji i odziv potrošnje, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, 2020.
4. The Antarctic Ozone Hole Will Recover, <https://svs.gsfc.nasa.gov/30602>; 01.06.2024.
5. Emerson Climate Technologies, Inc.: “Refrigerant transition under F – gas regulation 517/2014”, <https://climate.emerson.com/documents/refrigerant-transition-under-f-gas-regulation-517-2014-en-gb-4214588.pdf>, 15.4.2022.
6. Kangmei, <http://www.kangmei.com>; 01.06.2024.
7. Kaltra, <https://www.kaltra.com>; 01.06.2024.
8. Glavan Ivica, Poljak Igor, Mustać Marin, Lonić Ivan, Natural Refrigerant on Board Marine Vessels, Pomorski zbornik, 62 (2022), 1; 43-56. doi: 10.18048/2022.62.03 <https://doi.org/10.18048/2022.62.03>
9. B. Pavković, Tehnika hlađenja (Nastavni materijali), Tehnički fakultet Rijeka, Rijeka
10. Ashare, [ANSI/ASHRAE STANDARD 34-2022, Designation and safety classification of refrigerants](#), 01.06.2024.
11. Cruz-Alcantar P., 2024, Design, Construction and Evaluation od a Reverse Circle Machine
12. D. Martinović, 1994., Brodski rashladni uređaji, Školska knjiga, Zagreb
13. G.H.Hundy, A.R.Trott, 2014, Refrigeration, Butterworth –Heinemann



## 9. Popis oznaka

<i>T</i>	Temperatura, K
<i>R</i>	Refrigerant: radna tvar
<i>Q</i>	Energija, J
<i>ODP</i>	Ozone Depletion Potential; Potencijal razgradnje ozona
<i>GWP</i>	Global Warming Potential; Potencijal globalnog zagrijavanja
<i>Dobson Units;</i>	Mjerna jedinica za gustoću atmosferskog ozona (naznačena na ordinati)
<i>IOT</i>	Internet Of Things; uređaji kojima se pristupa i upravlja putem interneta

### Indeksi

<i>H</i>	<i>High, visoka</i>
<i>L</i>	<i>Low, niska</i>

## Refrigerants and their environmental impact

### ABSTRACT

The topic of the work is the refrigerants of cooling devices from the point of view of ecology. The work presents the basics of the refrigeration process, the historical development of refrigeration technology, the types of working refrigerants in refrigeration technology, the ecological problems that have arisen due to the evolution of refrigeration technology and the application of different refrigerants. By raising awareness of environmental issue the in the Earth's atmosphere, the international community reacts. It introduces regulations through the legislative framework of countries that are signatories to the Montreal and other international treaties related to the problems of damage to the ozone layer and the greenhouse effect, the partial cause of which is the uncontrolled release of cooling agents into the atmosphere.

The paper lists environmentally acceptable refrigerants, their basic characteristics, ways and areas of application, and the working substances they substitute.

**Keywords:** *Refrigerant, F-gas, cooling device, heat pump, environmental protection*