

1.5 POUŽÍVANÉ CHLADIVÁ – pokračovanie

1.5.5 Ďalšie fluóruhľovodíkové chladivá

1.5.5.1 Chladivo R227

Toto chladivo sa sériovo sa vyrába asi od polovice 90. rokov a to pre vysokoteplotné tepelné čerpadlá a priemyselné klimatizačné zariadenia s vysokou teplotou okolia. Použitie nachádza v hutníctve /*kabíny na riadenie prevádzkového režimu výroby ocele, žeriavové kabíny pre horúce prevádzky a pod.*/ Tieto zariadenia s R227 vyrába napr. nemecká firma Weisshaar a sú nainštalované v niektorých horúcich prevádzkach na Slovensku. Použitie nachádza aj ako teplotná, prípadne chladonosná látka. Taktiež sa používa do teplotných čidiel ako aj vo farmaceutickom priemysle ako aerosol /*hnačí plyn do sprejov pre astmatikov.*/ Taktiež sa používa ako hasiaci prostriedok.

R227 je to čiastočne fluórovaný propánový derivát, fluóruhľovodíkové bezchlórové chladivo - má ODP=0. Hodnota skleníkového efektu je pomerne vysoká. Totiž, ak skleníkový efekt R11 = 1, potom skleníkový efekt R227 je cca GWP=0,6 a životnosť v atmosfére je cca 40 rokov. Z toho vyplývajú vysoké požiadavky na tesnosť chladiacich okruhov s R227. Je nehorľavý a netvorí v žiadnom pomere so vzduchom zápalnú zmes. Toxikologické skúšky boli priaznivé. Pre svoje vlastnosti sa s ním uvažuje ako s dlhodobým chladivom.

Patrí medzi nízkotlakové chladivá: bod varu pri tlaku 1 bar je -17,58°C a preto je vhodný pre aplikácie s vysokými kondenzačnými teplotami. Teplotný sklz nemá žiadny, jeho kritická teplota je 101,9°C a kondenzačná teplota pri tlaku 23 bar je približne 90°C. Na základe veľmi priaznivých fyziologických a ekologických vlastností chladivo R227 nahrádza v chladiacej technike chladivá R114, R12B1 a R124, ktoré sa už nepoužívajú, pretože obsahovali chlór. Porovnanie niektorých významných parametrov chladív R114, R124, R134a a R227 je v tabuľke 15.

Tabuľka 15 Porovnanie údajov chladív pre vysoké teploty okolia

Chladivo Podľa ASHRAE	Vlastnosti chladiva				Hodnoty v okruhu: $t_k=80^\circ\text{C}$, $t_o=10^\circ\text{C}$ ^{1/}				
	ODP R11=1,0	HGWP pre R11=1,0	kritická teplota /°C/	kritický Tlak /bar/	vyparova- cí tlak /bar/	konden. tlak /bar/	objemová chladivosť /kJ/m ³ /	teplota na výtlaku /°C/	Teoretický Chladiaci faktor ε
R114	0,80	3,9	145,9	32,5	1,3	9,3	654	94,63	1,78
R124	0,020	0,1	122,5	36,3	2,3	15,8	1161	97,30	1,80
R134a	0,00	0,27	101,1	40,6	4,1	26,3	1785	119,95	1,60
R227	0,00	0,6	101,9	29,52	2,8	18,6	908	91,50	1,30

^{1/}Ďalšie parametre okruhu: prehriatie 10 K, podchladenie 3 K, izoentropická účinnosť kompresora 0,7.

Z tabuľky 15 je zrejmé, že chladivo R134a pri kondenzačnej teplote $t_k=80^\circ\text{C}$ má vysoký kondenzačný tlak 26,3 bar, vysokú teplotu konca stlačenia $t_2=120^\circ\text{C}$, zatiaľ čo chladivo R227 má tlak len 18,6 bar. Väčšina chladiacich zariadení je totiž konštruovaná na tlak 25 bar. Napriek vysokej objemovej chladivosti R134a, sú to hlavné dôvody, prečo sa chladivo R134a pre tak vysoké kondenzačné teploty už nepoužíva. Chladivo R114 sa v minulosti používalo do teplôt okolia 130°C. Vo svojom chemickom vzorci obsahuje chlór a preto bolo neskoršie nahradené chladivom R124. Malo priaznivé parametre pre klimatizačné zariadenia s vysokými teplotami okolia /*nízky vyparovací a kondenzačný tlak, najvyšší chladiaci faktor, pozri tabuľku 15.*/ Viacročné používanie tohto chladiva v klimatizačných zariadeniach pre vysoké teploty okolia /*do 100°C*/ bolo prerušené z dôvodu obsahu chlóru

/3%/ v chladive. Od 1.1.2002 je legálne používanie R124 na území EU zakázané pre nové chladiace zariadenia. Zatiaľ bolo nahradené chladivom R227, ktoré neobsahuje chlór, hoci nemá tak vhodné fyzikálne vlastnosti pre prevádzku zariadení ako predchádzajúce chladivá. Chladivo R227 má horší chladiaci faktor ε a je teda pravdepodobné, že sa bude hľadať chladivo s vyššou energetickou účinnosťou. Zatiaľ sa s ním uvažuje ako chladivom pre dlhodobú dostupnosť.

R227 vykazuje za podmienok, aké sú v chladiacom okruhu, vysokú stabilitu: materiály, chladivo a olej bez problémov znášajú teploty do cca 170°C. S bežnými materiálmi, ktoré sa vyskytujú v chladiacom okruhu, R227 nevytvára žiadne reakcie. Nemali by sa používať, tak ako pri iných fluóruhl'ovodíkových chladivách, zinok, olovo a horčík.

S chloroprénkaučkom a akrylnitrilbutadiénkaučkom sa robili skúšky extrakcie, ktoré potvrdili len nepatrnú bobtnavosť a zanedbateľnú extrakciu.

Skúšky boli robené so suchým chladivom, kedy množstvo vody v chladive bolo < 10 mg/kg a potom s vlhkým chladivom, kedy množstvo vody bolo 200 mg/kg R227 po dobu 40 dní pri teplote 70°C. Skúšky ukázali, že toto chladivo je teplotne a chemicky stabilné, má vynikajúcu stabilitu proti hydrolyze.

Fyzikálne vlastnosti R227 sú v tabuľke 16, termodynamické vlastnosti na medzných krivkách sú v tabuľke 17. Diagram log p-h pre toto chladivo je na obrázku 22.

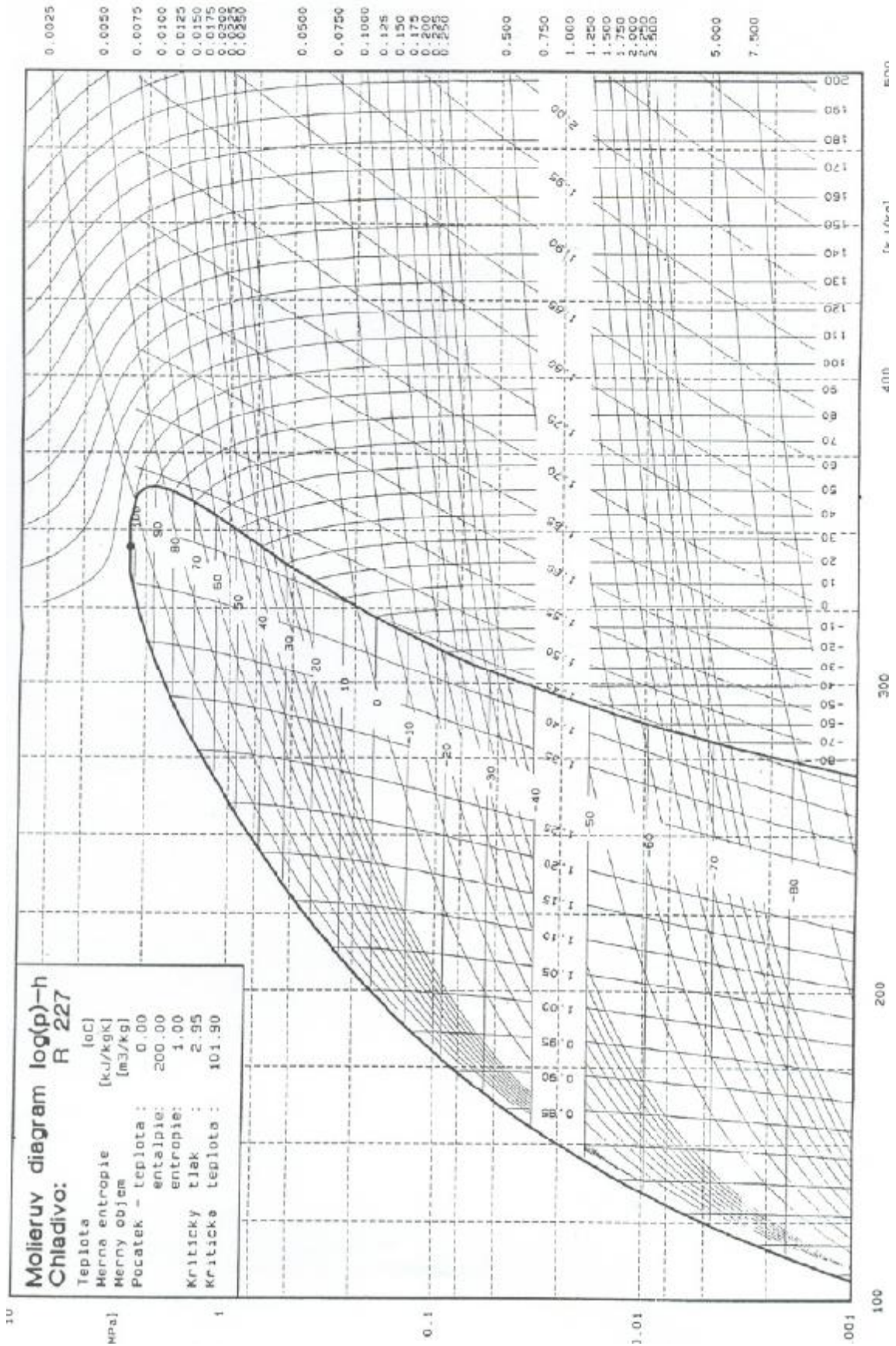
Tabuľka 16 Fyzikálne vlastnosti R227

Chemické označenie	Septifluorpropán	
Chemický vzorec	C ₃ HF ₇	
Molekulová hmotnosť	kg/kmol	170,03
Merná plynová konštanta	J/kg.K	48,899
Kritická teplota	°C	101,9
Kritický tlak	Bar	29,52
Kritická merná hustota	kg/m ³	592,00
Kritický merný objem	m ³ /kg	1,68919.10 ⁻³
Hustota kvapaliny ^{1/}	kg/m ³	1391,10
Hustota pary ^{1/}	b/m ³	37,2966
Entalpia vyparovania ^{1/}	kJ/kg	108,2
Merné teplo kvapaliny ^{1/}	kJ/kgK	1,188
Merné teplo pary ^{2/}	kJ/kgK	0,8125
Legenda:		
^{1/} pri 25°C		
^{2/} pri 25°C a 1,013 bar		

Objemový chladiaci výkon stúpa s rastúcou vyparovacou teplotou. Naopak, tlakový pomer klesá s rastúcou vyparovacou teplotou.

V klimatizačnej technike rozsah použitia vyparovacích teplôt sa volí od asi 0°C do +40°C a rozsah kondenzačných teplôt od cca +40°C do +85°C / v literatúre sa uvádza až 90°C/. Výhody sú na základe nízkeho prehriatia sacích pár chladiva a nízkeho tlakového pomeru v porovnaní s inými chladivami.

Ako aj u iných bezchlórových, fluóruhl'ovodíkových chladív, musia byť použité syntetické oleje na báze esterov alebo polyalkylénglykolov. Chladivo R227 je s týmito olejmi veľmi dobre miešateľné. Oblasť nemiešateľnosti chladiva R227 s esterovým olejom sa začína nižšie ako pri R134a. Teplota dokonalej miešateľnosti s esterovým olejom je do teploty - 40°C.



Obrázok 22 Molierov diagram pre chladivo R227 podľa Prof. Petráka

Tabuľka 17 Termodynamické vlastnosti R227 - údaje podľa Prof. Petráka a Ing. Klazara

t	P	v'	v''	h'	h''	r	s'	s''
°C	bar	dm ³ /kg	dm ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg
-55	0,1353	0,61562	779,648	139,87	289,53	149,87	0,7542	1,4412
-50	0,1857	0,61959	579,100	144,90	292,54	147,64	0,7780	1,4396
-45	0,2505	0,62378	437,201	150,19	295,54	145,35	0,8014	1,4385
-40	0,3326	0,62820	335,060	155,54	298,55	143,01	0,8246	1,4379
-35	0,4350	0,63288	260,358	160,94	301,55	140,61	0,8475	1,4379
-30	0,5611	0,63782	204,907	166,40	304,56	138,16	0,8701	1,4383
-29	0,5894	0,63884	195,605	167,49	305,16	137,66	0,8746	1,4384
-28	0,6189	0,63987	186,812	168,59	305,76	137,16	0,8791	1,4386
-27	0,6496	0,64092	178,495	169,69	306,35	136,66	0,8836	1,4388
-26	0,6814	0,64198	170,624	170,79	306,95	136,16	0,8880	1,4389
-25	0,7144	0,64305	163,173	171,90	307,55	135,65	0,8925	1,4391
-24	0,7487	0,64413	156,115	173,01	308,15	135,15	0,8969	1,4393
-23	0,7842	0,64522	149,425	174,11	308,75	134,64	0,9013	1,4396
-22	0,8210	0,64633	143,074	175,23	309,35	134,12	0,9058	1,4398
-21	0,8592	0,64746	137,057	176,34	309,95	133,60	0,9102	1,4400
-20	0,8967	0,64859	131,346	177,46	310,54	133,09	0,9146	1,4403
-19	0,9396	0,64974	125,923	178,57	311,14	132,57	0,9190	1,4406
-18	0,9820	0,65090	120,771	179,69	311,74	132,05	0,9233	1,4409
-17	1,0258	0,65208	115,875	180,81	312,33	131,53	0,9277	1,4412
-16	1,0711	0,65327	111,220	181,92	312,93	131,00	0,9321	1,4415
-15	1,1180	0,65448	106,791	183,05	313,52	130,48	0,9364	1,4418
-14	1,1664	0,65570	102,577	184,17	314,12	129,95	0,9407	1,4422
-13	1,2164	0,65694	98,5645	185,29	314,71	129,42	0,9450	1,4425
-12	1,2680	0,65819	94,7426	186,42	315,30	128,89	0,9493	1,4429
-11	1,3213	0,65946	91,1008	187,54	315,90	128,36	0,9536	1,4433
-10	1,3763	0,66074	87,6291	188,67	316,49	127,82	0,9579	1,4436
-9	1,4330	0,66204	84,3183	189,80	317,09	127,28	0,9622	1,4440
-8	1,4915	0,66336	81,1595	190,93	317,67	126,75	0,9664	1,4444
-7	1,5518	0,66469	78,1446	192,06	318,26	126,21	0,9707	1,4449
-6	1,6139	0,66604	75,2658	193,19	318,87	125,67	0,9749	1,4453
-5	1,6779	0,66741	72,5161	194,32	319,44	125,12	0,9791	1,4457
-4	1,7438	0,66880	69,8885	195,45	320,03	124,58	0,9833	1,4462
-3	1,8117	0,67021	67,3723	196,59	320,62	124,03	0,9875	1,4466
-2	1,8815	0,67163	64,9700	197,73	321,21	123,48	0,9917	1,4471
-1	1,9533	0,67307	62,6718	198,86	321,79	122,93	0,9959	1,4475
0	2,0272	0,67454	60,4724	200,00	322,38	122,38	1,0000	1,4480
1	2,1032	0,67602	58,3667	201,14	322,96	121,83	1,0041	1,4485
2	2,1813	0,67752	56,3502	202,27	323,55	121,27	1,0083	1,4490
3	2,2616	0,67904	54,4182	203,41	324,13	120,72	1,0124	1,4495
4	2,3440	0,68059	52,5667	204,55	324,71	120,16	1,0165	1,4500
5	2,4287	0,68216	50,7915	205,69	325,30	119,61	1,0205	1,4506
6	2,5157	0,68374	49,0891	206,83	325,88	119,05	1,0246	1,4511
7	2,6049	0,68535	47,4559	207,97	325,46	118,49	1,0287	1,4516
8	2,6965	0,68699	45,8885	209,11	327,04	117,93	1,0327	1,4522
9	2,7905	0,68865	44,3838	210,25	327,61	117,37	1,0367	1,4527
10	2,8869	0,69033	42,9358	211,39	328,19	116,80	1,0408	1,4532
11	2,9858	0,69203	41,5475	212,53	328,77	116,23	1,0448	1,4538
12	3,0872	0,69376	40,2133	213,67	329,34	115,67	1,0487	1,4544
13	3,1911	0,69552	38,9309	214,81	329,91	115,10	1,0527	1,4549
14	3,2976	0,69730	37,6977	215,96	330,49	114,53	1,0567	1,4555
15	3,4067	0,69912	36,5115	217,10	331,06	113,96	1,0606	1,4561
16	3,5185	0,70095	35,3703	218,24	331,63	113,39	1,0645	1,4567
17	3,6330	0,70282	34,2719	219,38	332,20	112,82	1,0684	1,4573
18	3,7502	0,70471	33,2144	220,52	332,77	112,25	1,0723	1,4579
19	3,8702	0,70664	32,1960	221,66	333,33	111,67	1,0762	1,4585
20	3,9930	0,70859	31,2128	222,81	333,90	111,09	1,0801	1,4591
21	4,1186	0,71058	30,2673	223,95	334,46	110,52	1,0840	1,4597
22	4,2472	0,71260	29,3559	225,09	335,03	109,94	1,0878	1,4603

23	4,3787	0,71465	28,4772	226,23	335,59	109,36	1,0916	1,4609
24	4,5132	0,71673	27,6297	227,37	336,15	108,78	1,0954	1,4615
25	4,6508	0,71885	26,8121	228,51	336,71	108,20	1,0922	1,4621
26	4,7914	0,72101	26,0231	229,65	337,26	107,62	1,1030	1,4628
27	4,9352	0,72320	25,2616	230,79	337,82	107,03	1,1068	1,4634
28	5,0821	0,72543	24,5245	231,93	338,37	106,44	1,1106	1,4640
29	5,2322	0,72769	23,8142	233,07	338,93	105,85	1,1143	1,4646
30	5,3856	0,73000	23,1280	234,21	339,48	105,26	1,1180	1,4653
31	5,5423	0,73235	22,4650	235,35	340,02	104,67	1,1217	1,4659
32	5,7023	0,73474	21,8240	236,49	340,57	104,08	1,1254	1,4665
33	5,8657	0,73717	21,2044	237,63	341,12	103,49	1,1291	1,4672
34	6,0326	0,73964	20,6051	238,77	341,66	102,89	1,1328	1,4678
35	6,2030	0,74216	20,0238	239,91	342,20	102,29	1,1365	1,4684
36	6,3770	0,74473	19,4627	241,05	342,74	101,69	1,1401	1,4691
37	6,5545	0,74735	18,9197	242,19	343,28	101,09	1,1438	1,4697
38	6,7357	0,75001	18,3940	243,33	343,01	100,48	1,1474	1,4703
39	6,9206	0,75273	17,8849	244,47	344,35	99,876	1,1510	1,4710
40	7,1092	0,75550	17,3904	245,62	344,88	99,260	1,1546	1,4716
41	7,3017	0,75833	16,9125	246,76	345,40	98,648	1,1582	1,4722
42	7,4980	0,76121	16,4494	247,90	345,93	98,033	1,1618	1,4729
43	7,6983	0,76415	16,0005	249,04	346,45	97,416	1,1653	1,4735
44	7,9025	0,76715	15,5653	250,18	346,97	96,796	1,1689	1,4741
45	8,1108	0,77022	15,1418	251,33	347,49	96,163	1,1725	1,4747
46	8,3232	0,77335	14,7322	252,47	348,00	95,535	1,1760	1,4753
47	8,5397	0,77654	14,3347	253,61	348,52	94,904	1,1795	1,4760
48	8,7605	0,77981	13,9490	254,76	349,02	94,269	1,1830	1,4766
49	8,9855	0,78315	13,5733	255,91	349,53	93,620	1,1866	1,4772
50	9,2149	0,78656	13,2095	257,05	350,03	92,976	1,1901	1,4778
51	9,4487	0,79005	12,8562	258,20	350,53	92,326	1,1936	1,4784
52	9,6870	0,79362	12,5118	259,36	351,02	91,664	1,1971	1,4790
53	9,9199	0,79727	12,1781	260,51	351,51	91,003	1,2005	1,4796
54	10,1774	0,90102	11,8538	261,66	252,00	90,337	1,2040	1,4801
55	10,4296	0,80485	11,5374	262,82	352,48	89,656	1,2075	1,4807
56	10,6866	0,80878	11,2306	263,98	352,96	88,977	1,2110	1,4813
57	10,9484	0,81281	10,9313	265,15	353,43	88,283	1,2144	1,4818
58	11,2151	0,81694	10,6408	266,31	353,90	87,589	1,2179	1,4824
59	11,4869	0,82117	10,3581	267,48	354,37	86,887	1,2213	1,4829
60	11,7637	0,82552	10,0820	268,66	354,82	86,168	1,2248	1,4834
61	12,0458	0,82999	9,81391	269,83	355,28	85,449	1,2282	1,4840
62	12,3331	0,83459	9,55191	271,01	355,73	84,711	1,2317	1,4845
63	12,6257	0,83931	9,29744	272,20	356,17	83,972	1,2352	1,4850
64	12,9238	0,84416	9,04858	273,39	356,60	83,213	1,2386	1,4854
65	13,2274	0,84917	8,80598	274,59	357,03	82,443	1,2421	1,4859
66,0	1,35366	0,85432	8,57009	275,79	357,46	81,668	1,2456	1,4864
67,0	1,38416	0,85963	8,33923	277,00	357,87	80,871	1,2491	1,4868
68,0	1,41724	0,86510	8,11398	278,22	358,28	80,061	1,2525	1,4872
69,0	1,44991	0,87076	7,89475	279,44	358,68	79,243	1,2560	1,4876
70,0	1,48319	0,87660	7,68001	280,67	359,07	78,401	1,2595	1,4880
71,0	1,51708	0,88264	7,47024	281,91	359,45	77,542	1,2631	1,4884
72,0	1,5516	0,88889	7,26528	283,16	359,82	76,665	1,2666	1,4887
73,0	1,78675	0,89537	7,06494	284,42	360,19	75,767	1,2702	1,4891
74,0	1,62256	0,90208	6,86904	285,69	360,54	74,849	1,2737	1,4894
75,0	1,65903	0,90905	6,67740	286,97	360,88	73,907	1,2773	1,4896
76,0	1,69617	0,91629	6,48988	288,27	361,21	72,942	1,2810	1,4899
77,0	1,73400	0,92382	6,30629	289,58	361,53	71,950	1,2846	1,4901
78,0	1,77252	0,93167	6,12590	290,91	361,83	70,922	1,2883	1,4903
79,0	1,81177	0,93986	5,94971	292,25	362,12	69,872	1,2920	1,4904
80,0	1,85174	0,94842	5,77642	293,61	362,39	68,781	1,2958	1,4905
81,0	1,89245	0,95737	5,60647	294,99	362,65	67,655	1,2996	1,4906
82,0	1,93393	0,96676	5,43966	296,40	362,89	66,491	1,3034	1,4906
83,0	1,97617	0,07663	5,27586	297,82	363,11	65,286	1,3073	1,4906
84,0	2,01921	0,98701	5,11490	299,27	363,31	64,035	1,3112	1,4905
85,0	2,06305	0,99796	4,95611	300,75	363,48	62,728	1,3153	1,4904

86,0	2,10771	1,00956	4,79985	302,27	363,63	61,366	1,3194	1,4902
87,0	2,15321	1,02186	4,64592	303,81	363,76	59,946	1,3235	1,4900
88,0	2,19957	1,03496	4,49368	305,40	363,85	58,453	1,3278	1,4896
89,0	2,24681	1,04895	4,34340	307,02	363,91	56,887	1,3321	1,4892
90,0	2,29494	1,06397	4,19444	308,70	363,93	55,233	1,3366	1,4887
95,0	2,54973	1,16160	3,35974	318,07	363,27	45,197	1,3615	1,4843
100,0	2,83011	1,35393	2,66927	331,00	359,88	28,878	1,3954	1,4728
101,90	2,95200	1,68919	1,68919	344,76	0,0000	0,0000	1,4317	1,4317

Legenda:

t - teplota, p - tlak, v - merný objem, h - entalpia, r - výparné teplo, s - merná entropia

' - symbol označujúci vriacu kvapalinu

'' - symbol označujúci sýtu paru.

ρ - merná hustota, kg/m^3 , je prevrátená hodnota merného objemu v' , v'' .

Do teplôt okolia 60°C je možné používať chladivo R134a. Pre teploty okolia do 80°C a tzv. horúce prevádzky sa používa chladivo R227. Pretože ide o prašné prostredie, výmenníky tepla sa vyrábajú so vzdialenosťou lamiel 4 mm. Klimatizačné zariadenia tohto druhu sú v kompaktnom, robustnom zhotovení, obvykle kompresor, kondenzátor a výparník sú uložené na jednom ráme – sú zavesené napr. na kabíne žeriavu. Vyskytujú sa zhotovenia split. Vyrábajú sa s chladiacim výkonom v rade 2 až 40 kW.

1.5.5.2 Chladivo R152a

Podobne, ako chladivo R227, aj chladivo R152a je určené pre chladiace zariadenia s vyššou vyparovacou teplotou, alebo pre tepelné čerpadla. Svojou objemovou chladiivosťou sa približuje chladivu R134a, ale má o niečo nižšie tlaky. Pri tepelných čerpadlách je možné dosiahnuť pri rovnakom kondenzačnom tlaku teplotu ohrievanej látky o asi 5 K vyššiu ako pri chladiacich zariadeniach s R134a. Nevýhodou tohto chladiva je ale výbušnosť vo zmesi so vzduchom v pomerne širokom rozsahu koncentrácií 5,1 až 17,1 % obj. Napriek tomu sú známe realizácie pri veľkých tepelných čerpadlách, napr. na sušenie čaju.

Pri použití tohto chladiva je možné použiť na mazanie kompresorov esterové oleje.

Pre nie veľké použitie chladiva R152a uvádzame len základné fyzikálne vlastnosti, pozri v tabuľku 18. Termodynamické vlastnosti a diagram log p-h chladiva R152a neuvádzame.

Tabuľka 18 Fyzikálne vlastnosti R152a

Chemické označenie	Difluoretán	
	C ₂ H ₄ F ₂	
Chemický vzorec	C ₂ H ₄ F ₂	
Molekulová hmotnosť	kg/kmol	66,05
Merná plynová konštanta	J/kg.K	125,98
Kritická teplota	°C	113,51
Kritický tlak	bar	44,954
Kritická merná hustota	kg/m ³	365,06
Kritický merný objem	m ³ /kg	2,7393.10 ⁻³
Hustota sýtej kvapaliny ^{1/}	kg/m ³	1012,9
Hustota sýtej pary ^{1/}	kg/m ³	3,3639
Výparné teplo ^{1/}	kJ/kg	314,04
Merné teplo s. kvapaliny ^{1/}	kJ/kgK	1,212
Merné teplo sýtej pary ^{1/}	kJ/kgK	0,811

Legenda:

^{1/} pri tlaku 1bar, ^{2/} pri teplote -24°C.

1.5.5.3 Chladivo R23

R23 patrí do skupiny čiastočne halogénovaných uhl'ovodíkov, kde v molekule metánu boli nahradené tri atómy vodíku fluórom. Je to vysokotlakové fluóruhl'ovodíkové chladivo, ODP=0. Používa sa v nízkotepelných kaskádových chladiacich zariadeniach pre špeciálne použitie, napr. pre rozdelenie plynov. Je náhradou za R13 a R503, ktoré sú neekologické, lebo obsahujú vo svojom chemickom vzorci chlór.

V prvej knihe *Späť k základom, v ôsmej časti, na obrázku 127*, sme uviedli schému chladiaceho kaskádového zariadenia s chladivom R23 v nízkotlakovom obehu / tlakový pomer je malý/ a s vysokotlakovým obehom s chladivom R22. V tom istom materiále, na obrázku 128, ale s inou dvojicou chladív, sme uviedli kaskádne zariadenie v nízkotlakovom obehu s chladivom R23 a vo vysokotlakovom obehu s chladivom R507. Ďalej sme predstavili na obrázku 133 chladiace kaskádne chladiace zariadenie, ktoré pracuje s dvojicou chladív R23 /v nízkotlakovom okruhu, s vyparovacou teplotou $t_o = -80^\circ\text{C}$ / a 404A /vysokotlakový okruh/, ktoré sa používa u nás, na Slovensku, v strojárskom a elektrotechnickom priemysle na rôzne účely, napr. v klimatických komorách. Vyparovacia teplota v nízkotlakovom okruhu, ktorý pracuje s R23, býva v rozmedzí -95°C až -40°C , okrajove až -100°C . Počas doby státia kaskádového chladiaceho zariadenia v chladiacom okruhu s R23, napr. pri teplote miestnosti $t = 20^\circ\text{C}$, v ktorej sa nachádza kaskádne zariadenie, vystúpi tlak až na takmer 42 bar a z toho dôvodu musia byť nadimenzované správne súčasti okruhu. Tento problém sa rieši tiež aj tak, že sa zaradiť expanzná nádoba, ktorá sa v dobe státia kompresora otvorí do chladiaceho okruhu s R23. Musí byť riešená tak, že kvapalné chladivo R23 sa úplne vyparí.

Hlavné fyzikálne údaje sú v tabuľke 19. Termodynamické hodnoty chladiva R23 na medzných krivkách sú uvedené v prvej knihe *Späť k základom, časť ôsma, tabuľka 27, Molliérov diagram log p-h chladiva R23* je uvedený tamtiež. Teplota tuhnutia chladiva R23 je veľmi nízka: -115°C . Kritická teplota $t_k = 26,3^\circ\text{C}$ sa môže v dobe státia chladiaceho zariadenia prekročiť. Preto okruh s R23 smie sa dať do prevádzky až po ochladení prvého okruhu kaskády.

Tabuľka 19 Fyzikálne vlastnosti chladiva R23

Chemické označenie	Trifluórmétán	
	CHF ₃	
Chemický vzorec		
Molekulová hmotnosť	kg/kmol	70,02
Merná plynová konštanta	J/kg.K	118,74
Kritická teplota	$^\circ\text{C}$	25,62
Kritický tlak	bar	48,360
Kritická merná hustota	kg/m ³	515,80
Kritický merný objem	m ³ /kg	1,9388.10 ⁻³
Hustota sýtej kvapaliny ^{1/}	kg/m ³	1438,2
Hustota sýtej pary ^{1/}	kg/m ³	4,5985
Výparné teplo ^{1/}	k.J/kg	198,65
Merné teplo s. kvapaliny ^{1/}	kJ/kg.K	1,649
Merné teplo sýtej pary ^{1/}	kJ/kg.K	0,599

Legenda: ^{1/} pri tlaku 1 bar.

V uvedenom rozsahu používania je chladivo R23 tepelne a chemicky stabilné. Termodynamicky plne nahradilo R13. Samozrejme, je nutné pracovať so suchým chladivom, aby sa vyhlo poruchám. Materiálová voľba je bez problémov. Nie je horľavé, a nie je ani v zmesi so vzduchom explozívne.

R23 je už dlhšie na trhu a sú už s ním dobré prevádzkové skúsenosti. Nie je toxický a nemá žiadny škodlivý účinok na ľudský organizmus a na tovar. Problémom je, keď sa vyskytne, veľká koncentrácia R23 vo vdychovanom vzduchu /nad 23 %/, kedy hrozia ťažkosti spojené s nedostatkom kyslíka. Je ťažší ako vzduch, takže môže byť vyššia koncentrácia R23 v blízkosti podlahy, alebo nižších priestoroch /napr. v kanáloch na vedenie potrubí, vedené pod podlahou a pod./. Je bez zápachu. Pri kontakte s horúcimi plochami vznikajú škodlivé štiepne produkty.

Pre kompresory je vhodný polyolesterový olej.

1.5.5.4 Chladivo R32

R32 patrí do skupiny čiastočne halogénovaných uhlíkovodíkov metánového radu, kde v molekule metánu boli nahradené dva atómy vodíka fluórom. Je to teda fluoruhlíkovodíkové chladivo, teda ODP = 0. Skleníkový efekt má pomerne nízky – pozri kapitola 1.2.2.2, tabuľka 4. Teplotný sklz = 0. Je horľavé. R32 tvorí dôležitú bázu pre náhradu za chladivo R22. Preto sa R32 mieša s nehorľavými chladivami, ale tieto majú vplyv na skleníkový efekt. Rozhodnutie, či voliť vyšší skleníkový efekt, alebo vyššiu horľavosť si robí každá krajina samostatne.

Nevýhodou tohto chladiva je spomenutá horľavosť zmesi so vzduchom, preto jeho použitie je najčastejšie v zmesiach s inými chladivami, napríklad:

- ◆ R407C Táto zeotropná zmes je zložená z chladív R32/R125/R134a (23/25/52%)
- ◆ R407A Táto zeotropná zmes je zložená z chladív R32/R125/R134a (20/40/40%)
- ◆ R407B Táto zeotropná zmes je zložená z chladív R32/R125/R124a (10/70/20%)
- ◆ R410A Táto zeotropná zmes je zložená z chladív R32/R125 (50/50%).

Niektoré z týchto zmesí sú dôležité ako náhrada za chladivo R22. Že potrebujeme utvoriť zmes chladív s R32, vedú k tomu aj iné dôvody: R32 pri teplote 40°C má takmer 25 bar. Okrem toho pri kondenzačnej teplote $t_k=50^\circ\text{C}$ a vyparovacej teplote $t_o=-30^\circ\text{C}$ dosahuje teplota konca stlačenia vo valci takmer $t_2=160^\circ\text{C}$ a preto sa chladivo R32 používa samostatne /nie v zmesi/ pre chladiace zariadenia s nízkymi vyparovacími teplotami v rozsahu od -55 do -30°C a to v kaskádnom zapojení, kde chladivo R32 pracuje v prvom stupni a potom aj pri dvojstupňových zariadeniach - v prípade nízkej kondenzačnej teploty /asi 25°C /. Fyzikálne vlastnosti chladiva sú v tabuľke 20.

Tabuľka 20 Fyzikálne vlastnosti R32

Chemické označenie	Difluórmétán	
Chemický vzorec	CH ₂ F ₂	
Molekulová hmotnosť	kg/kmol	52,02
Merná plynová konštanta	J/kg.K	159,82
Kritická teplota	°C	78,41
Kritický tlak	bar	58,300
Kritická merná hustota	kg/m ³	430,00
Kritický merný objem	m ³ /kg	2,3256.10 ⁻³
Hustota sýtej kvapaliny ^{1/}	kg/m ³	1012,9
Hustota sýtej pary ^{1/}	kg/m ³	3,3639
Výparné teplo ^{1/}	kJ/kg	270,53
Merné teplo s. kvapaliny ^{2/}	kJ/kgK	1,212
Merné teplo sýtej pary ^{2/}	kJ/kgK	0,811

Legenda: 1/ - pri tlaku 1 bar, 2/ pri teplote -24°C .

Percentuálne zloženie chladív v zmesiach je v kapitole 1.1.3., tabuľka 1, strany 8-10. Ako je vidieť z prehľadu zmesí, kde v nich R32 /horľavé/ je uvedené, spolu s nehorľavými komponentmi, ktoré horľavosť R32 potlačujú. Uvedené zmesi sú bezpečné pri manipulácii, pri únikoch, ako aj pri vypustení.

Už sme uviedli, že pri úniku zmesi /s chladivom R32/ nevieme, ktorá zložka zmesi v akom množstve unikla. To záleží od toho, kde netesnosť v chladiacom okruhu vznikla, lebo na rôznych miestach je rozdielne zloženie zmesi. A preto doplnenie zmesi je problematické.

1.5.5.5 Chladivo R125

Chladivo R125 patrí do skupiny čiastočne halogénovaných uhľovodíkov etánového radu, kde v molekule etánu bolo nahradené 5 atómov vodíka fluórom. Je to bezchlórové, nehorľavé chladivo, teda ODP=0. Má podobné vlastnosti ako v nedávnej minulosti používané chladivo R502.

Používa sa pre priemyselné chladiace zariadenia pracujúce s vyparovacou teplotou v rozsahu asi od -50 až do -20°C. V tomto rozsahu má R125 podobnú hodnotu objemovej chladivosti. Nevýhodou je strmý priebeh tlakov a dôsledkom toho je vyšší tlakový pomer a obzvlášť nízka kritická teplota $t_k = 66,25^\circ\text{C}$.

V dôsledku týchto nie dobrých termodynamických vlastností nemôže byť použité ako čisté chladivo aj z dôvodu horšej hospodárnosti pri vyšších kondenzačných teplotách. Podobne ako chladivo R32 aj chladivo R125, sa vyskytujú v niektorých zmesiach, ktorým sa potláča do istej miery horľavý účinok chladiva R32.

Z uvedeného je zrejmé, že ako čisté chladivo má menšie použitie. Používa sa najčastejšie v zmesiach s inými chladivami, predovšetkým s chladivom R134a.

Tabuľka 21 Fyzikálne vlastnosti chladiva R125

Chemické označenie	Pentafluóretán	
Chemický vzorec	C_2HF_5	
Molekulová hmotnosť	kg/kg.K	120,02
Merná plynová konštanta	J/kg.K	69,275
Kritická teplota	$^\circ\text{C}$	66,25
Kritický tlak	bar	36,310
Kritická merná hustota	kg/m^3	572,00
Kritický merný objem	m^3/kg	$1,7483 \cdot 10^{-3}$
Hustota kvapaliny ^{1/}	kg/m^3	1514,0
Hustota pary ^{1/}	kg/m^3	6,7399
Výparné teplo ^{1/}	kJ/kg	159,74
Merné teplo s. kvapaliny ^{1/}	kJ/kg.K	0,798
Merné teplo sýtej pary ^{2/}	kJ/kg.K	0,680

Legenda: ^{1/} hodnoty pri tlaku 1 bar, ^{2/} pri teplote -20°C

Najčastejšie používané zmesi s chladivom R125 sú:

- ♦ R410 /R125 – 50%, R32 – 50%,
- ♦ R404A /R125 – 44%, R134a – 4%, R143 – 52%,
- ♦ R507 / R125 – 50, R143 – 50%,
- ♦ R407C / R125 – 25%, R32 – 23%, R134a – 52%/
- ♦ a ďalšie zmesi.

R125 pri zmesiach chladív R410, R404A, R407C sa používa na to, aby v zmesi potlačila horľavosť chladiva R32..

Čo sa týka kompresorov, tie sú mazané, v prípade chladiva R125 v okruhu, olejom na báze polyolesterov. Hlavným problémom zeotrónnych zmesí je, že sa zatiaľ nepodarilo vyriešiť ich rozklad v chladiacom okruhu.

1.5.5.6 Chladivo R143a

Patrí ku tzv. bezchlórovým alternatívam, ODP=0. Hodnota skleníkového efektu je uvedená v *knihe druhej Späť k základom, prvej časti, v tabuľke 4.*

Je to čiastočne halogénovaný uhl'ovodík etánovho radu, kde v molekule etánu boli nahradené tri atómy vodíku fluórom. Chladivo je určené pre priemyselné chladiace zariadenia v rozsahu vyparovacích teplôt asi -50 až -20 °C pri kondenzačnej teplote do 30, max. 35°C.

Má teda podobný rozsah vyparovacích a kondenzačných teplôt ako chladivo R125, ale má jednu podstatnú nevýhodu, že je výbušné vo zmesi so vzduchom. Ako čisté chladivo sa nepoužíva, ale len v zmesiach s inými chladivami. Niektoré známe zmesi sú uvedené v kapitole 1.5.5.5 – chladivo R125. Fyzikálne vlastnosti chladiva sú uvedené v tabuľke 22. Teplota tuhnutia $t = -111,33^{\circ}\text{C}$. Má podobnú objemovú chladivosť ako chladivá R22 a R717.

Chladivo R507 má zloženie:

- ♦ R125 /50%/, R143a /50%/.
- ♦ Chladivo R143a sa vyskytuje aj v zeotrónnej zmesi R404A.

Olej, na mazanie kompresorov, je na báze polyolesterov. Tieto oleje sú veľmi hygroskopické.

Pri plnení olejom sa musí postupovať tak, aby olej bol v styku s atmosférickým vzduchom minimálnu dobu. Prítomnosť vody podporuje koróziu, hydrolýzu a pomed'ovanie.

Tabuľka 22 Fyzikálne vlastnosti chladiva R143a

Chemické označenie	Trifluóretán	
Chemický vzorec	$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$	
Molekulová hmotnosť	kg/kg.K	84,04
Merná plynová konštanta	J/kg.K	98,933
Kritická teplota	°C	73,10
Kritický tlak	Bar	38,110
Kritická merná hustota	kg/m ³	434,00
Kritický merný objem	m ³ /kg	$2,3042 \cdot 10^{-3}$
Hustota sýtej kvapaliny ^{1/}	kg/m ³	1175,9
Hustota sýtej pary ^{1/}	kg/m ³	4,7263
Entalpia vyparovania ^{1/}	kJ/kg	226,81
Merné teplo sýtej kvapaliny ^{2/}	kJ/kg.K	1,336
Merné teplo sýtej pary ^{2/}	kJ/kg.K	0,695

^{1/} pri tlaku 1 bar, ^{2/} pri teplote -48°C.

1.5.6 Prírodné chladivá

Ku najvýznamnejším prírodným chladivám patria:

- ♦ amoniak, R717,
- ♦ azeotropná zmes NH₃/DME R723
- ♦ oxid uhličitý, R744,
- ♦ propán, R290,
- ♦ propén, R1270,
- ♦ izobután R600a,
- ♦ voda R718,
- ♦ vzduch R729.

Tabuľka 23 Porovnanie vlastností najvýznamnejších prírodných chladív

Chladivo	Normálny bod varu /°C/	Kritická teplota /°C/	Horľavosť	Toxicita	ODP /R11=1,0/	GWP _{/100a/} /CO ₂ =1,0/	Objemový chladiaci výkon pri 0°C
R290	-42,1	97	Áno	Nie	0	3	4100
R600a	-11,7	135	Áno	Nie	0	3	1550
R717	-33,3	133	Áno	Áno	0	0	4360
R744	(-78,4)*	31	Nie	Nie	0	1	22600
R1270	-48	92	Áno	Nie	0	3	?

*Trojný bod pri 5,27 bar

Ako je vidieť z tabuľky sú chladivá propán /R290/, izobután /R600a/, amoniak /R717/ a propén /R1270/ horľavé a v niektorých prípadoch sú neakceptovateľné pre použitie, napr. pre podpalubné lodné priestory, aj preto sa oxid uhličitý, ako chladivo, takmer výhradne používa v lodnej doprave. Avšak v dôsledku látkových vlastností chladiva CO₂ v kompresorových chladiacich zariadeniach vznikajú tlaky až 120 bar, na ktoré je treba komponenty zariadenia konštrukčne prispôbiť. Napriek tomu, že amoniak je horľavý a toxická látka, jeho prednosťou je skutočnosť, že nevytvára skleníkový efekt ani nenarušuje ozónovú vrstvu.

Prírodné chladiva stále viac a viac nachádzajú uplatnenie predovšetkým v Európe a v Japonsku, zatiaľ čo v USA sa prejavuje ešte zdržanlivosť, hlavne pri horľavých chladivách – pri voľbe chladív prevláda v USA osobná bezpečnosť nad bezpečnosťou spoločnosti. Preto chladivo R600a /izobután/, tak rozšírené v Európe, zatiaľ v USA sa do výroby malých chladiacich a mraziacich zariadení z uvedených príčin nezaviedlo.

1.5.6.1 Amoniak – R717

Amoniak je jedným z najstarších prírodných chladív /prvé chladiace zariadenie s amoniakom r.1876/ a dosiaľ najrozšírenejších chladív. Používa sa pre parné i sorpčné obeh, hlavne pre veľké priemyselné chladiace zariadenia, ale začalo používanie amoniakových chladičov kvapalín a zaznamenali sme použitie amoniaku v živnostenských chladiacich zariadeniach a v chladiacich zariadeniach stredných chladiacich výkonov.

Po čiastočnom útlme v 60-tych až 80-tych rokoch v používaní amoniaku, kedy R12 a ďalšie freóny umožnili svojou zdravotnou nezávadnosťou hospodárnejšie priame chladenie, nastala v 90. rokoch renesancia a ďalší rozvoj v používaní amoniaku pre chladiace zariadenia a to hlavne pre jeho ekologické vlastnosti. Výhodou je, že pre toto chladivo sú k dispozícii, na základe dlhoročného používania, výborné výpočtové podklady a praktické skúsenosti. Vyrába sa predovšetkým pre výrobu chemikálií, menej pre chladiacu

techniku. Východnou surovinou pre jeho výrobu je generátorový, zemný, alebo koksárenský plyn.

Amoniak je prírodná organická látka. Ekologické hodnoty: potenciál narušovania ozónu ODP=0 a skleníkový efekt GWP=0, sú vynikajúce a radia ho k najekologickejším chladivám. Základné vlastnosti chladiva R717 sú v tabuľke 24, nižšie. Termodynamické vlastnosti sú v tabuľke 26, na strane 157 v prvej knihe *Späť k základom*, a sú priaznivé. Molliérov diagram log p-h R717 je na obrázku 119, taktiež v prvej knihe *Späť k základom*. Amoniak sa používa pri dodržiavaní bezpečnostných opatrení, predpisov a noriem. Hospodárnosť amoniakových chladiacich zariadení je minimálne tak dobrá ako s R22. Je bezkonkurenčne lacný.

Tabuľka 24 Fyzikálne vlastnosti amoniaku

Chemické označenie	Amoniak /čpavok/	
Chemický vzorec	NH ₃	
Molekulová hmotnosť	kg/kmol	17,032
Merná plynová konštanta	J/kg.K	488,16
Kritická teplota	°C	132,40
Kritický tlak	bar	112,98
Kritická merná hustota	kg/m ³	235,0
Kritický merný objem	m ³ /kg	4,255.10 ⁻³
Hustota s. kvapaliny ^{1/}	kg/m ³	6822,2
Hustota sýtej pary ^{1/}	kg/m ³	0,8781
Výparné teplo ^{1/}	kJ/kg	1371,64
Merné teplo sýt.kvapaliny ^{2/}	kJ/kgK	4,463
Merné teplo sýtej pary ^{2/}	kJ/kgK	1,602

^{1/} pri tlaku 1 bar, ^{2/} pri teplote -32°C.

Porovnanie bodu varu, tlakového pomeru π , objemovej chladivosti q_v , teploty konca stlačenia t_2 a hustoty ρ chladív R134a, R22 a R717 je v tabuľke 25 pri rovnakých porovnávacích podmienkach. Teplota po izoentropickom stlačení sýtej pary t_2 na tlak, zodpovedajúci teplote $t_k=50^\circ\text{C}$ a vyparovacej teplote $t_o=+5^\circ\text{C}$, je 109°C . Pri tých istých podmienkach, ako v tabuľke 25 /podmienky dané bodom ^{4/} : $t_k=30^\circ\text{C}$, $t_o=-15^\circ\text{C}$, prehriatie = 0/, len s iným prehriatím = 15°C – teda pri teplote nasávaného chladiva $t_1=0^\circ\text{C}$, je teplota po izoentropickom stlačení t_2 pre R134a 50°C , pre R22 70°C a pre R717 125°C . Z uvedeného vidieť, že teplota t_2 závisí od režimu práce kompresora – s poklesom vyparovacej teploty a rastom kondenzačnej teploty totiž nastáva pokles obiehajúceho množstva chladiva a rast teploty t_2 . Prečo je zo všetkých porovnávaných chladív v tabuľke 25 práve pri amoniaku najvyššia t_2 ? Je to preto, že amoniak má najvyšší exponent adiabaty = 1,31 /pre porovnanie R22 má exponent adiabaty = 1,18/.

Pri takých pracovných podmienkach chladiaceho zariadenia s amoniakom, pri ktorých teplota konca stlačenia t_2 je nedovolené vysoká, nastáva na pracovných ventiloch piestového kompresora rozklad oleja a korózia na výtláčnom pracovnom ventile. Taktiež sa urýchľujú chemické reakčné procesy. Pri jednostupňovom stlačení už pri $t_o= -10^\circ\text{C}$ sa preto musia robiť určité obmedzenia.

Tlakový pomer π poukazuje na to, že pri rovnakých podmienkach je pri amoniaku najvyšší a je aj vyššia spotreba energie ako u uvedených chladív, lebo pri vyššom tlakovom pomere sú väčšie straty spätnou expanziou a nižšia dopravná účinnosť. Tlakový pomer, aj exponent izoentropy, v porovnaní s inými chladivami, je vysoký. Už pri nízkych tlakových

pomerach je teplota konca stlačenia t_2 vysoká a vyžaduje dokonca chladenie kompresora /sú dva spôsoby: vzduchom, pomocou prídavného ventilátora, ktorý fúka vzduch na hlavu kompresora rýchlosťou ≥ 3 m/s, alebo sa hlavy valcov ochladzujú vodou/.

Amoniak má podstatne nižšiu hustotu pary ako chladivá R134a, R22. Keďže odpor voči prúdeniu chladiva v rúrkach je priamoúmerný hustote, môžu byť amoniakove potrubia dimenzované, pri rovnakom požadovanom chladiacom výkone, na menšie prierezy, čiže pri amoniaku vychádzajú menšie priemery rúrok. To isté platí aj o kompresoroch a výmenníkoch tepla – ich rozmery sú menšie, aj vďaka vysokému výparnému teplu. Pre menšie chladiace výkony pod asi 30 kW je amoniak ťažšie použiteľný, pretože má mimoriadne vysoký rozdiel entalpií /13 až 15% v porovnaní s R22/ a v dôsledku toho obiehajúce množstvo chladiva a tým aj prierezy a priemery oceľových rúrok vychádzajú veľmi malé. Táto skutočnosť sťažuje vývoj amoniakových chladiacich zariadení, smerom k malým chladiacim výkonom.

Normálny bod varu $-33,35^\circ\text{C}$ poukazuje nato, že chladivo amoniak je vysokotlakým chladivom. Taktiež kritická teplota $t_{kr}=132,4^\circ\text{C}$ a kritický tlak $p_{kr}=112,98$ bar sú veľmi vysoké.

Amoniak je veľmi stabilné chladivo. V rozsahu, v akom sa používa v chladiacich zariadeniach, nedochádza k rozkladu chladiva na vodík (H_2) a dusík (N_2) . Na konštrukciu okruhu s amoniakom sú vhodné: materiály oceľ /uhlíková aj zliatinová/, sivá liatina, hliník a plasty. Tesnenia, používané v chladiacej technike sú takmer bez výnimky odolné, avšak pri plastoch a tesnivách sa musí skúmať ich možná reakcia s olejom. Nesmie sa používať meď, zinok a ich zliatiny. V tejto súvislosti sa amoniak nemôže použiť s **obvyklými hermetickými a polohermetickými kompresormi** a v chladiacich okruhoch **sa nesmú používať potrubia a výmenníky tepla z medi**. V chladiacich okruhoch s amoniakom sa používajú sušidlá: alkalické látky, molekulové sitá, oxid hlinitý a silikagél.

Tabuľka 25 Porovnanie niektorých dôležitých parametrov chladív

Chladivo	Bod varu ^{1/} °C	Tlakový pomer p_k/p_o ^{2/} bar/bar	Objem. chladivosť ^{3/} kJ/m ³	Teplota t_2 ^{4/} °C	Hustota ^{5/} kg/m ³
R134a	-26,1	4,688	1224,5	57,3	8,29
R22	-41,03	4,04	2098	81,7	12,01
NH ₃	-33,35	4,94	2167,2	149,4	1,97

Legenda: ^{1/} pri tlaku 1 bar, ^{2/} tlakom zodpovedajúcim pri $t_o=-15^\circ\text{C}$ a $t_k=30^\circ\text{C}$, ^{3/} pri vyparovacej teplote $t_o=-15^\circ\text{C}$ a kondenzačnej teplote $t_k=30^\circ\text{C}$, ^{4/} teplota po izoentropickom stlačení sýtej pary na tlak, zodpovedajúci teplote $t_k = 50^\circ$ a vyparovacej teplote $t_o=-15^\circ\text{C}$, ^{5/} hustota sýtej pary pri $t_o=-15^\circ\text{C}$.

Zaobchádzanie s amoniakom

Vznietenie amoniaku nastáva pri teplotách, ktoré sú ďaleko nad prevádzkovými stavmi a môže vzniknúť len ako havarijný stav – zápalná teplota je 651°C . V zmesi amoniaku so vzduchom sú medze výbušnosti 15 až 28 % /v literatúre sú aj iné, aj keď nie veľmi rozdielne údaje/. Pod koncentráciou 15 % /so vzduchom/ nebezpečie zapálenia zmesi je malé, keďže teplota zmesi je pod zápalnou teplotou. V chladiacom zariadení s amoniakom, ktoré je správne vyrobené, podľa predpisov naplnené a prevádzkované, je nebezpečenstvo explózie takmer nemožné. Ak je však vysoká t_2 a je prítomný kyslík alebo vzduch, vzniká toto nebezpečie. Preto chladiace zariadenie musí byť dobre odvdzušené, čo je signalizované vysokým /neprimeraným/ kondenzačným tlakom. Nebezpečie explózie

vzniká aj vtedy, keď amoniak príde do styku s ortuťou. Preto sa ortuťové snímače v chladiacich zariadeniach s amoniakom neodporúčajú.

Strojovne sú vetrané oknami, vetracími otvormi a mechanickým zariadením v závislosti od náplne amoniaku a stupni úniku. Výpočet je v /L17/ a /L18/. Ďalšie dôležité údaje o zatriedení amoniaku z hľadiska zdravia, bezpečnosti, horľavosti, jedovatosti /toxicity/ sú v /L22/ a /L21/.

Amoniak sa veľmi rýchle ohrieva a cítiť ho už pri malých koncentráciách. Nemožno použiť amoniak s priamym chladením v nákupných strediskách / v chladiacich vitrínach, alebo v klimatizačných zariadeniach vo veľkých halách/, pretože pri už malých únikoch a teda pri zápachu tohto chladiva, dochádza k strachu a k panike, i keď, pri malej koncentrácii nie je životu nebezpečný.

Prakticky je nemožný únik celej náplne alebo sústavy nádob veľkého obsahu, lebo pre vyparovanie amoniaku je potrebné veľké výparné teplo asi 1370 kJ/kg, ktoré po rýchlom ochladení prostredia nie je k dispozícii. V prvom rade bezpečnostné zariadenie musí vypnúť kompresor a zastaviť chladiace zariadenie. Po vyliati amoniaku na podlahu sa z 1 m² vyparí v prvých 2 minútach 0,23 kg amoniaku, v 2. až 10. minúte po 0,11 kg a v 10. až 120. minúte po 0,03 kg pre nedostatok zdroja tepla /L16/.

Niektorí autori sa zaoberajú pravdepodobnosťou vzniku ľahkých, ťažkých nehôd, havárií a katastrof, so spätnou väzbou na technické zabezpečenie prevádzky amoniakového chladiaceho zariadenia. Pravdepodobnosť vychádza z počtu existujúcich chladiacich zariadení a za rok prevádzky. Zo štatistiky výskytu vychádzajú hodnoty podľa amerického prameňa /L16/: pre havárie 10⁻⁵ a pre smrteľné úrazy 10⁻⁶. Tieto hodnoty sa považujú za nadsadené /L16/.

Nadpolovičnú väčšinu havárií spôsobuje zlyhanie človeka a nedbalá obsluha. Dôležitá je informovanosť a pripravenosť. Ak sú zariadenia navrhnuté a urobené s bezpečnostnými prvkami podľa noriem, predpisov a obsluhuje ich odborne spôsobilý personál, pravdepodobnosť havárie je veľmi malá.

Únik amoniaku môže nastať:

- ♦ otvorením poistných ventilov pri prekročení najvyššieho pracovného pretlaku,
- ♦ netesnosťou upchávok,
- ♦ prasknutím potrubia,
- ♦ netesnosťami cirkulačných čerpadiel kvapalného amoniaku,
- ♦ pri plnení zariadenia amoniakom,
- ♦ v dôsledku iných príčin.

Pôsobenie amoniaku vo vzduchu na človeka

Amoniak patrí medzi najjedovatejšie chladivá. Podľa STN 14 0646 patrí do 2. skupiny, kde sú zaradené chladivá s narkotickým, dráždivým, leptavým či toxickým účinkom. To znamená, že sa jedná o nebezpečné chladivo. Nebezpečie vyniká pri nadýchnutí zmesi amoniakových pár so vzduchom /*dýchacie orgány, sliznica, vznikajúci hydroxid amoniaku reaguje alkalicky a tým naleptáva sliznicu*/. Ľudský čuch je schopný zachytiť relatívne malé množstvo od 0,005 % vo vzduchu, čo je 5 ppm, resp. 3,5 mg/m³ vzduchu. Maximálna dovolená koncentrácia pracoviska /MAK/ je 20 ppm, znesiteľná koncentrácia po relatívne dlhú dobu je daná hodnotou 50 ppm. Amoniakové ochranné zariadenie chladiaceho okruhu by sa malo vypnúť pri hodnote 1000 ppm, zatiaľ čo životu nebezpečné množstvo predstavuje 5000 ppm.

Pri látkovej výmene v človeku sa denne vytvára v tele asi 15 g amoniaku.

Vo vzdialenosti 20 až 200 m sotva môže dôjsť ku zraneniu, vzdialenosti do 1500 m sú bezpečné i pri veľkých únikoch, je ho však cítiť, ale bez ohrozenia človeka.

Pri práci s amoniakom sa musí nosiť ochranný odev, dýchacia maska, obuv a okuliare. Pri zamorení priestoru plynným amoniakom, sa do priestoru nastrekuje voda. Za tým účelom sú veľké strojovne vybavené, pre prípad úniku amoniaku, postrekovým zariadením.

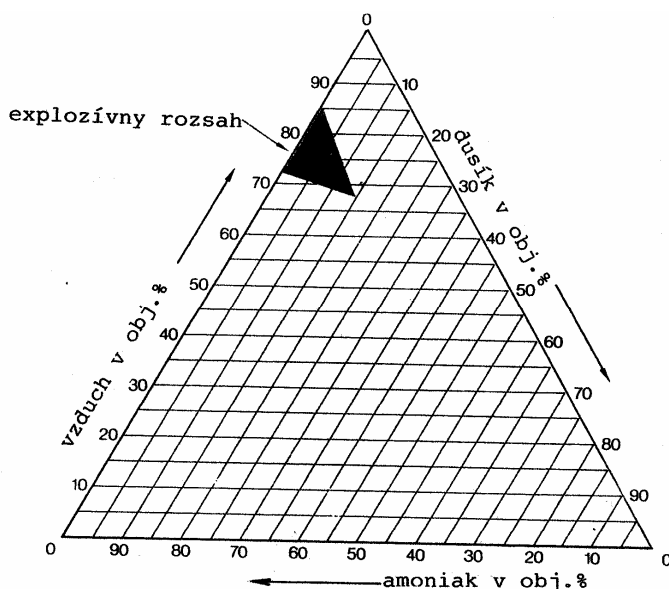
Zmes amoniak/voda/dusík

Pred naplnením chladiaceho zariadenia kvapalným amoniakom, je treba zvážiť prepláchnutie pomocou dusíku, pretože za určitých okolností môže byť zmes amoniak/vzduch/ dusík explozívna. Dobrou pomôckou je monogram zmesi amoniak /vzduch/ dusík, obrázku 23.

Amoniak a voda

Prítomnosť vody s chladiacom zariadení spôsobuje, že voda sa ľahko v amoniaku rozpúšťa a v malej koncentrácii, v akej sa tu vždy nachádza, nespôsobuje koróziu ocelových a liatinových súčastí, ale napr. galvanická vrstva na súčastiach by bola napádaná a znehodnocovaná. S obsahom vody rastie agresivita roztoku k mnohým materiálom. Tento stav v okruhu je absolútne neprípustný. Pri množstve vody rádu desiatín percenta sú vlastnosti málo odchyľujúce sa od čistého amoniaku.

Množstvo vody pri chladení amoniakom pri chladiacich okruhoch so zaplaveným výparníkom nemá prevýšiť 2 až 3 %. Ak je množstvo vody väčšie, musí sa odstrániť. To sa dosiahne po odsatí amoniaku z výparníka a odpustením vody na mieste, kde sa odpúšťa olej. Je potrebné pri tejto práci zohľadniť bezpečnostné predpisy a dať pozor nato, aby rúrkový zväzok kotlového výparníka pritom nezamrzol.



Obrázok 23 Medze vznietenia zmesi zloženej zo : amoniaku / dusíka / vzduchu

Tabuľka 26 Nárast vyparovacej teploty t_0 v závislosti od množstva vody pri $t_0 =$

Podiel vody	$\pm 0^\circ\text{C}$	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C	-50°C
2%	0,6°C	0,5°C	0,4°C	0,4°C	0,3°C	0,3°C
5%	1,3°C	1,2°C	1,1°C	0,9°C	0,8°C	0,7°C
10%	2,6°C	2,4°C	2,1°C	1,9°C	1,6°C	1,3°C

Prítomnosť vody v amoniaku nielenže zvyšuje vyparovaciu teplotu /pozri tabuľku 26/, ale aj dochádza k zníženiu chladiaceho výkonu podľa tabuľky 27. Množstvo vody v amoniaku v chladiacom okruhu sa zisťuje jednoduchým odberom vzorky chladiva z výparníku a jeho odparením pri zachovaní bezpečnostných opatrení. Amoniak sa vodou rozpúšťa neobmedzene v mimoriadne širokom rozmedzí tlakov a teplôt.

Teplota tuhnutia amoniaku je $-77,9^{\circ}\text{C}$, ale s vodou, rozpustenou v tomto chladive, sa bod tuhnutia zvyšuje a naopak, bod mrazu vody primiešaním R717 klesá. Tým sa vysvetľuje, že zamŕznutie expanzných ventilov, ktoré sa ako častý jav pozoruje pri iných chladivách, nenastane. Najvyššie dovolené množstvo vody v chladiacom zariadení nemá prekročiť 0,2 % hmotnosti v chladive.

Parný amoniak sa rýchlo absorbuje vodou. Preto pri vypúšťaní zbytkového tlaku amoniaku z kompresorov, aparátov, alebo iných častí zariadenia pred ich otvorením, aby sa zamedzilo nepríjemnému zápachu, amoniak sa vypúšťa pomocou hadice do vedra s vodou. S vypúšťaním sa musí prestať krátko pred vyrovnaním na atmosférický tlak, lebo sa vytvorí ďalšou absorpciou podtlak a pritom by sa voda z vedra veľkou rýchlosťou nasala do chladiaceho zariadenia.

Tabuľka 27 **Strata chlad. výkonu v závislosti na množstve vody pri vyp. teplote $t_o=$**

Podiel vody	$\pm 0^{\circ}\text{C}$	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C	-50°C
2%	2,60%	2,40%	2,30%	2,20%	2,10%	2,00%
5%	6%	5,70%	5,50%	5,40%	5,30%	5,30%
10%	11,80%	11,40%	11,00%	10,80%	10,60%	10,50%

Ak náplň amoniaku v zaplavenom výparníku obsahuje vodu, so zmenou tohto obsahu mení sa aj závislosť tlaku a teploty oproti čistému amoniaku. Pri rovnakom vyparovacom tlaku s množstvom vody je vyššia vyparovacia teplota. Táto závislosť je ukázaná v tabuľke 26.

Amoniak a olej

Minerálny olej, spolu s parami chladiva, sa dostáva z kompresora do kondenzátora v malom množstve - asi 100 ppm. Olej, napriek svojej malej rozpustnosti, je na vysokotlakovej strane úplne rozpustný - v kvapalnom amoniaku a zo zberača chladiva sa teda vypustiť nemôže. Až vo výparníku, alebo v nízkotlakovom odlučovači oleja chladiaceho zariadenia s obehovým čerpadlom - v danom prípade v stredotlakovej nádobe dvojstupňového zariadenia - dochádza ku odlúčeniu oleja. Pretože vo výparníku, pri nižšej teplote sa môže rozpustiť vždy menej oleja, stúpa olejový podiel a z výparníka potom odchádza do kompresora bez olejová amoniaková para.

Hustota kvapalného amoniaku je menšia, ako hustota minerálneho oleja: olej je ťažší ako amoniak a hromadí sa na najnižšom mieste zaplaveného výparníka a odlučuje sa v nízkotlakovom odlučovači oleja zariadenia s obehovým čerpadlom, alebo sa hromadí v stredotlakovej nádobe a môže sa tam vypustiť, pri zachovaní bezpečnostných opatrení.

Olej sťažuje prestup tepla vo výmenníkoch tepla. Donedávna používané oleje boli s amoniakom nemiešateľné, a na ne sa nekladú vysoké požiadavky. V poslednom čase sa objavili na trhu oleje, ktoré sú miešateľné s amoniakom a na ktoré sa kladú zvýšené požiadavky. Používajú sa teda dva zásadne rozdielne typy olejov:

- minerálne oleje**, s amoniakom takmer nerozpustné sa používajú v okruhoch so zaplavenými výparníkmi. Olej sa v kondenzátore, zberači a výparníku, resp. odlučovači kvapaliny oddeľuje sedimentáciou a vracia sa do kompresoru cez zberač

oleja. Používajú sa oleje minerálne naftenické alebo parafinické, ktoré sú, ako sme už uviedli, prakticky nerozpustné. Rozpustnosť oleja v amoniaku nie je vyššia ako 1,2% hmot. Pre amoniakové kompresory sú na trhu aj oleje českej výroby, ale dodávajú ich prakticky všetci svetoví výrobcovia.

- b) **oleje s amoniakom rozpustné.** Sú stále v štádiu výskumu. Ukazuje sa, že najvhodnejšie oleje sú oleje na bázi polyalkylénglykolov. Uvažujú sa napr. oleje firmy FUCHS, radu RENISO, typ PG68 a PG220. Problém vhodných mazacích olejov pre chladiace zariadenia nižších výkonov nie je dosiaľ vyriešený tak, aby oleje obsiahli všetky podmienky použitia.

S odpustenou vodou, olejom a amoniakom je treba nakladať podľa platných bezpečnostných predpisov.

Súčasný stav amoniakových chladiacich zariadení

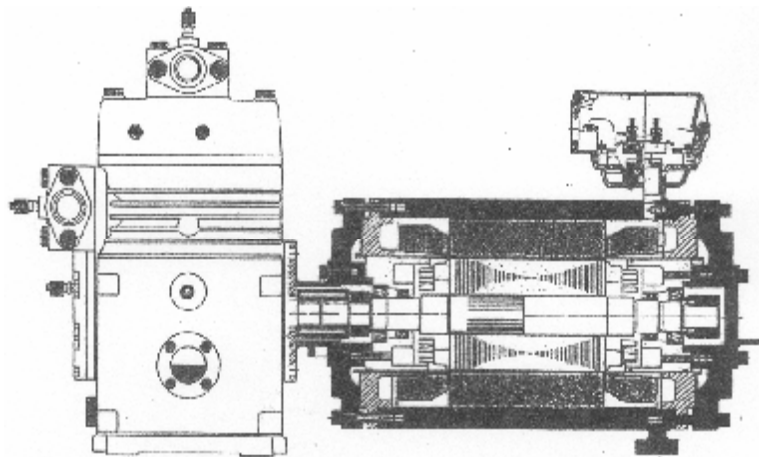
Amoniak prežil, ani CFC, ba ani HCFC chladivá ho nemohli úplne nahradiť, a to vďaka vynikajúcim termofyzikálnym vlastnostiam amoniaku. Chladiarne, kde je chladivom amoniak, sú projektované na nepriame chladenie, priame chladenie alebo sú kombináciou oboch spôsobov chladenia.

Nepriame chladenie má centrálnu chladiareň s amoniakom, ako primárnym chladivom a solankou, ako sekundárnym chladivom. Sú prípady použitia v maloobchode. Amoniak sa používa aj v klimatizácii s rozvodom chladnej vody. Rozvod na jednotlivé chladiace operácie sa realizuje čerpadlami. Na potrubia a výmenníky tepla sa nedá použiť meď.

Priamy spôsob pozostáva z jednej alebo viacerých staníc, ktoré používajú amoniak ako chladivo. Rozvod chladenia vo výrobniach sa uskutočňuje obehovými čerpadlami. Pri priamom spôsobe je nižšia spotreba energie chladiacimi kompresormi o 18-23 %. K tomu navyše sa znižuje el. energia, spotrebovaná čerpadlami, ktorými cirkuluje soľanka.

Amoniakové systémy sa teraz, v porovnaní s pôvodnými systémami, zmenili. Na trhu sa objavili kompresory pre tlaky 40 bar, umožňujúce dosahovať kondenzačnú teplotu 74°C.

Používajú sa bežne zatiaľ otvorené kompresory, no dnes sú v prevádzke už aj polohermetické i hermetické kompresory. Jediné, v súčasnosti obchodne dostupné hermetické kompresory sú vyrábané v Grazi, v Rakúsku /L19/. Polohermetický kompresor bol použitý napr. v ČKD Choceň, ktorého motor je mimo plášťa kompresora, pozri obrázok 24.



Obrázok 24 Polohermetický kompresor ČKD Choceň na amoniak

Predtým sa používali výhradne zaplavené výparníky, dnes sú to aj suché výparníky. Na trhu sa objavili oleje, ktoré sú miešateľné s amoniakom. Tým, že sa použijú suché výparníky, môže sa významne znížiť náplň amoniaku v chladiacom okruhu. Tak napr. klimatizačná jednotka s výkonom 2,5 MW mala pôvodne náplň amoniaku 200 kg /so zaplaveným výparníkom/, so suchými výparníkmi je náplň iba 35-40 kg. Pomocou doskových výmenníkov tepla sa náplň znížila až na 0,1 až 0,05 kg/kW výkonu. Sú k dispozícii aj iné údaje:

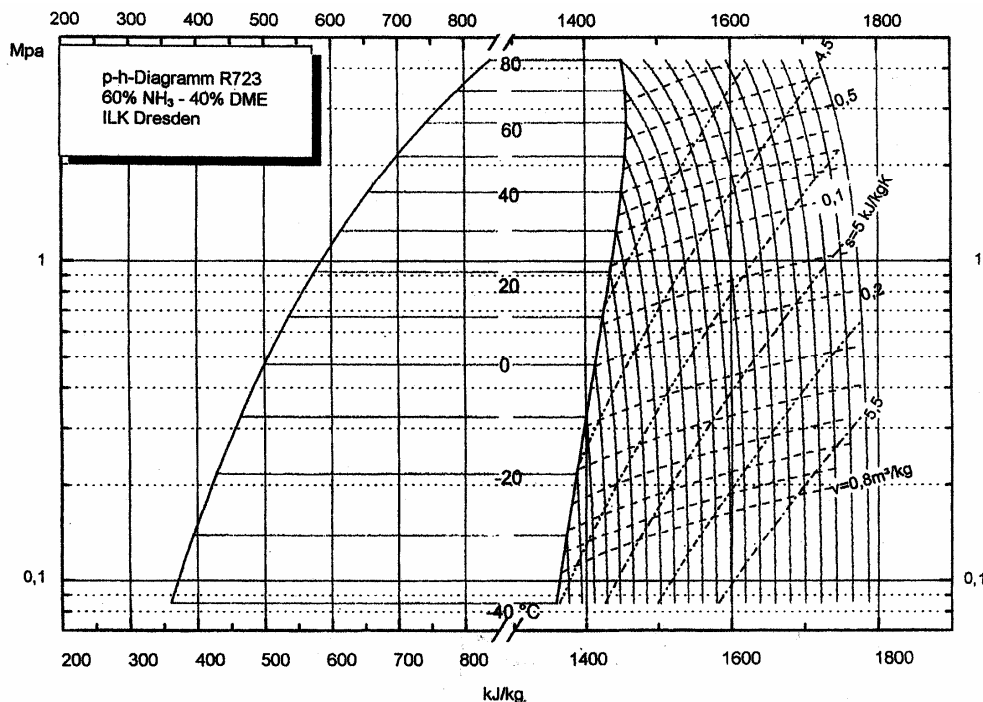
1. pre veľké výmenníky: pre kotlové trubkové výmenníky 1kg/kW, pre doskové s gravitačným stekáním 0,25 kg/kW,
2. pre suché výparníky: 54 až 113 g/kW pri výkonoch 159 až 227 g/kW,
3. pre súčasne dodávané zariadenie so vzduchom chladeným kondenzátorom: 125 až 159 g/kW, resp. 18 g/kW s kondenzátorom s mikrokanálmi.

Pri náplni amoniaku pri suchej expanzii sa predpokladajú podstatne menšie množstvá vody, obsiahnutej v chladiace. Hodnoty sa pohybujú od 100 do 200 ppm.

V priemyselnej výrobe, skladovaní a úchove potravín /chladiarne, mraziarne/, pri výrobe piva a nealkoholických nápojov, atď., majú najvýznamnejšiu úlohu amoniakove chladiace zariadenia. Toxické vlastnosti amoniaku však vyžadujú zdĺhavé a drahé povoľovacie konanie a nákladné bezpečnostné opatrenia. Preto sa niekedy hľadajú ďalšie možnosti – napríklad použitím chladiacich zariadení s chladivom CO₂.

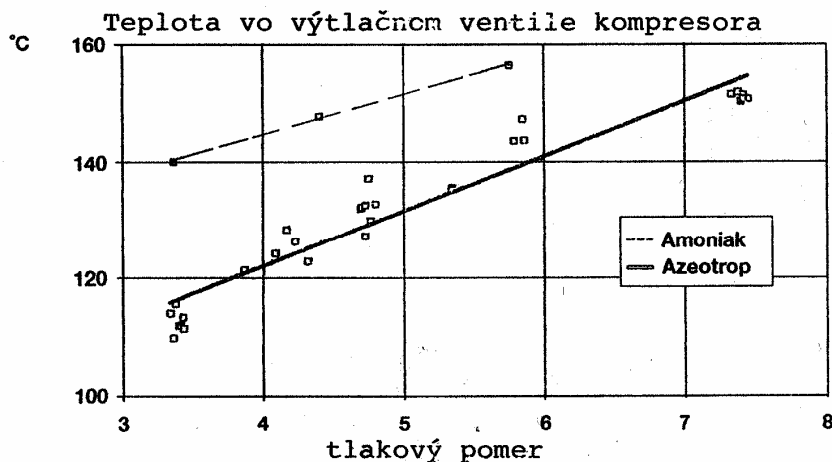
1.5.6.1.1 Chladiivo R723 – azeotrópna zmes

Vlastnosti amoniaku: jedovatosť, horľavosť – aj keď malá, nepoužiteľnosť medzi pre výrobu elektromotorov, ako aj nerozpustnosť s tradičnými olejmi, viedli výskumníkov ku zlepšeniu tohto ekologicky vhodného chladiava. Ukázalo sa, že pri amoniakových chladiacich zariadeniach s veľkou záťažou a vyššou vlhkosťou, vyskytujúcou sa v okruhu, môžu nastať problémy so stabilitou oleja a materiálov.



Obrázok 25 Moliérov diagram chladiava R723 podľa inštitútu ILK v Drážďanoch

Pre chladiace zariadenia s priamym vyparovaním sa robili výskumy s chladivom **R723, čo je azeotrópna zmes 60 % amoniaku a 40 % dimetyléteru** a dosiahli sa s týmto chladivom lepšie podmienky návratu oleja do kompresora, zníženie teploty konca stlačenia t_2 o 20 až 30 K /čo umožňuje vyšší tlakový pomer/, zlepšenie stability oleja pri vyššej záťaži a zlepšenie prestupu tepla. Objemová chladivosť v porovnaní s amoniakom je niečo vyššia, rozpustnosť minerálnych olejov sa zlepšuje. Molekulová hmotnosť tejto zmesi je 23 kg/kmol, od čoho dostala označenie R723.



Obrázok 26 Teplota pár vo výtláčnom ventile kompresora v závislosti od tlakového pomeru

Bod varu pri $-36,5^{\circ}\text{C}$ / $-33,35^{\circ}\text{C}$ pre NH_3 / je 26 bar. Zmes R723 vykazuje malé zvýšenie tlakov oproti amoniaku. Množstvo vlhkosti v zmesi < 1000 ppm. Odporúča sa pre živnostenské chladienia, hlavne pre chladiče kvapalín. Materiály pre chladiace zariadenia sa podobne volia, ako pri NH_3 . Používajú sa oleje PAG a poly- α -olefíny. Dimetyléter zlepšuje rozpustnosť a miešateľnosť oleja.

1.5.6.2 Oxid uhličitý - R744

Používal sa ako chladivo pri začiatkoch chladiacej techniky. Prvé jednoduché chladiace zariadenie s chladivom oxidom uhličitým / CO_2 / bolo postavené Carlom von Linde roku 1882 a bolo dané do prevádzky vo firme Krupp v Essene. Koncom 19. storočia bol oxid uhličitý, spolu s amoniakom a oxidom siričitým / SO_2 / štandardným chladivom. Chladiace zariadenia s CO_2 pracovali v podkritickom pásme až do kondenzačnej teploty 30°C . Je zaujímavé, že v roku 1907 existovalo v nemecky hovoriacich krajinách 23 firiem, ktoré sa zaoberali stavbou chladiacich zariadení s chladivom CO_2 . Boli určené pre priemysel a pre oblasť živnosti. Až v roku 1928 výskum Inokutyho umožnil prevádzku s tzv. transkriticky pracujúcimi chladiacimi zariadeniami s CO_2 s maximálnym chladiacim faktorom a to pri vysokej teplote chladiacej vody a bez nebezpečia zníženia chladiaceho výkonu. V roku 1930 boli objavené fluórované a chlórované uhľovodíky ako chladivá. V dôsledku svojich vlastností začali v tej dobe vytláčať uvedené prírodné chladivá, teda aj CO_2 .

Ešte napríklad v roku 1950 predstavovalo množstvo chladiacich zariadení s CO_2 polovicu všetkých chladiacich zariadení v lodnej doprave. Používalo sa až do doby zavedenia a rozbehu tzv. *bezpečných chladív* –freónov. Potom začali aj do lodného priemyslu prenikať chladiace zariadenia s halogénovanými uhľovodíkmi /CFCs/ a oxid uhličitý bol takmer vytlačený zo scény používaných chladív.

V osemdesiatych rokoch 20. storočia, keď sa objavili škodlivé vplyvy chladív CFCs na životné prostredie / $ODP > 0$, veľké GWP/, začala sa renesancia chladiva CO_2 . Znovu sa začali skúmať jeho prednosti, ktoré po komplexnom zvážení a prehodnotení aj nevýhod, vyústili do opatrného a opätovného používania – aj mimo oblasti lodnej dopravy. Výhodou je, že oxid uhličitý je nehorľavý, netoxický a je to najlacnejšie chladivo.

Taktiež pri opravách nie je nutné spätné získavanie a jeho likvidácia. V porovnaní s amoniakom má CO_2 objemový chladiaci výkon vyšší 5 až 8 násobne /pozri tabuľku 23/ a vyžaduje sa menší priestor pre zabudovanie chladiaceho zariadenia. Podstatnou nevýhodou chladiva CO_2 je to, že pri rovnakých prevádzkových podmienkach má podstatne vyššie tlaky /prevádzkové tlaky dosahujú 100 bar i viac/ ako amoniak, či ostatné chladivá, ktoré sme doteraz uviedli. Avšak napriek vysokým tlakom, dosahuje sa vysoká prevádzková bezpečnosť.

Takmer v celej Európe medzitým bol vydaný zákaz /nadnárodnými a národnými normami, predpismi a ustanoveniami/ vyrábať CFCs a HCFCs chladivá ako aj nové chladiace zariadenia s týmito chladivami.

Tak sa stalo najskôr v Nemecku od 1.1.2000 a ďalej vo Švédsku, Dánsku, Luxembursku a Rakúsku, neskôr v Česku, na Slovensku, v Maďarsku, Poľsku a iných európskych krajinách.

Vlastnosti oxidu uhličitého

V tabuľke 23 sme uviedli niektoré hlavné vlastnosti CO_2 . Uviedli sme, že toto chladivo má normálny bod varu $-78,4^\circ C$, kritickú teplotu $t_{kr}=31^\circ C$, $ODP=0$, $GWP=1$, ale ak je získané z priemyselných odpadových plynov, potom $GWP=0$. CO_2 je nejedovatý, nehorľavý, je bezfarebný a bez zápachu. Nepôsobí škodlivo na človeka ani na životné prostredie. Je cenovo priaznivý, tepelne a chemicky stabilný až do teploty $1200^\circ C$, čo znamená, že rozklad chladiva v chladiacom okruhu počas prevádzky chladiaceho zariadenia nenastane. Pri nízkych teplotách môžu elastomery, ktoré sú v styku s CO_2 , skrehnúť, preto pred použitím sú v chladiacich zariadeniach s nízkymi teplotami potrebné skúšky odolnosti elastomerov.

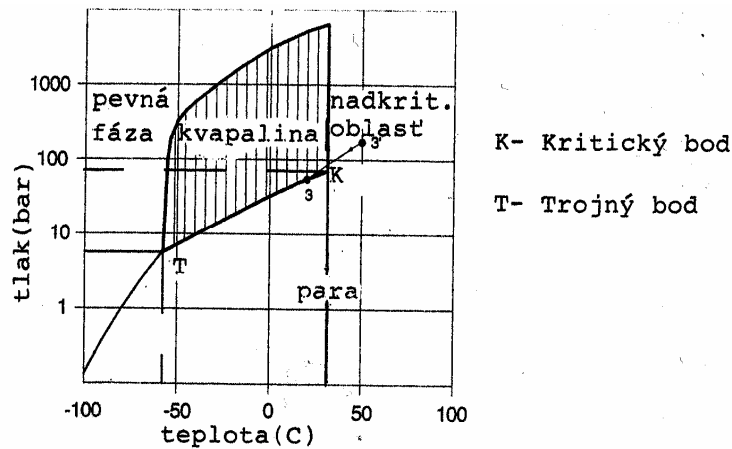
CO_2 má tzv. *trojný bod* pri teplote $t_{tr} = -56,6^\circ C$ a tlaku $p_{tr} = 5,18$ bar. To znamená, že CO_2 sa vo fázovom diagrame teplota – tlak /pozri obrázok 27/ znázorňuje v trojnóm bode ako látka, ktorá sa môže vyskytovať vo všetkých troch skupenstvách: pevnom, kvapalnom a plynnom. Tento bod sa nedá v diagrame $\log p - h$ znázorniť.

Pod týmto bodom však nie je možná prevádzka chladiaceho zariadenia, pretože pod hranicou tohto bodu by sa vytvoril vo výparníku CO_2 – ľad, čo prakticky znamená poruchu chladiaceho zariadenia, kedy zariadenie nemôže ďalej spoľahlivo pracovať.

Túto poruchu môžu servisní pracovníci zažiť, keď nepoznajú chovanie sa CO_2 : takýto stav môže nastať aj pri náhlom, rýchlom poklese tlaku, napr. vtedy, keď CO_2 náhle unikne z chladiaceho zariadenia pri neodbornom servisnom zásahu, alebo pri otvorení zariadenia.

Preto pri servise, alebo pri oprave sa chladivo CO_2 z výparníka odsaje v kombinácii s jeho ohriatím.

Oxid uhličitý je výborným rozpúšťadlom a čistiacim prostriedkom. Má čistiacu schopnosť ako rozpúšťadlo olejov a mazacích látok – je totiž nepolárnou látkou. Taktiež má malú viskozitu a tým i tekutosť, ktorá umožňuje účinné vniknutie medzi vlákna. Jeho nízke povrchové napätie spôsobuje dobrú zmáčavosť textílií a vnikanie do najmenších medzier. Rozpustnosť vo vode je približne desaťnásobná oproti ostatným čistiacim prostriedkom, čo pomáha odstraňovať vodou rozpustné škvrny, ktorých je v čistených textíliách väčšina.



Obrázok 27 Fázový diagram chladiva CO₂ teplota – tlak

Termodynamické hodnoty na medzných krivkách chladiva CO₂ sú uvedené v tabuľke 28. Diagram p-h pre chladivo oxid uhličitý je na obrázku 28.

Maximálna koncentrácia

Hodnota max. koncentrácie na pracovisku je 5000 ppm, dráždenie dýchacích ciest nastane pri koncentrácii 50 000 ppm. Pracovníkom, zdržujúcim sa v atmosfére CO₂ so vzduchom o koncentrácii 70 000 až 100 000 ppm, nastávajú mdloby až bezvedomie nedostatkom kyslíka.

Oxid uhličitý a voda

Minerálne vody a rôzne nápoje sú sýtené CO₂. To vieme z každodenného života. Všeobecne voda môže rozpustiť pri teplote okolia 15°C množstvo CO₂ asi 2g/liter vody. Nás, chladiarov, však zaujíma skôr iná, nižšie uvedená závislosť.

Rozpustnosť vody v kvapalnom CO₂:

pri teplote $t = -30^{\circ}\text{C}$ sa rozpustí množstvo vody asi 180 mg/kg CO₂,
pri teplote $t = 20^{\circ}\text{C}$ sa rozpustí množstvo vody asi 1000 mg/kg CO₂.

Rozpustnosť vody v plynnom CO₂:

pri teplote $t = -30^{\circ}\text{C}$ asi 11,4 ppm,
pri teplote $t = 20^{\circ}\text{C}$ asi 164 ppm.

Z uvedených hodnôt rozpustnosti vyplýva, že v kvapalnej fáze oxida uhličitého sa môže rozpustiť viac vody ako v parnej fáze. Veľká rozpustnosť vody v kvapalnom CO₂ je do istej miery výhodou a tak nebezpečie blokovania ľadom v expanznom ventile pri suchom výparníku je malé.

Vo veľkých chladiacich zariadeniach s chladivom CO₂ a so zaplaveným výparníkom, sa voda, ktorá sa dostala do okruhu, zhromažďuje v tomto výparníku. V každom prípade však, tak ako pri chladiacich zariadeniach s inými chladivami, je potrebné zabezpečiť suchosť celého chladiaceho okruhu, pričom sa zbytková vlhkosť odstraňuje filterdehydrátorom. Ak neodstránime vlhkosť, vznikne kyselina uhličitá, čo má dopad na koróziu niektorých materiálov a na zhoršenie kvality kompresorového oleja /*nárast neutralizačného čísla*/. Je nutné teda používať suché chladivo. Čo sa týka čistoty, používa sa CO₂ v kvalite „bežnej pre zváranie“, t.j. 99,9 % čistote.

Tabuľka 28 Termodynamické vlastnosti CO₂ na medzných krivkách podľa /L26/

t	P	v'	v''	h'	h''	R	s'	s''
°C	bar	kg/m ³	kg/m ³	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kgK	kJ/kgK
-56,56	5,18	1178,53	13,76	80,04	430,42	350,38	0,5212	2,1390
-56,00	5,31	1176,52	14,08	81,14	430,62	349,02	0,5262	2,1358
-55,00	5,54	1172,92	14,67	83,10	430,99	347,89	0,5352	2,1300
-54,00	5,78	1169,31	15,28	85,06	431,34	846,28	0,5440	2,1243
-53,00	6,03	1165,67	15,91	87,03	431,69	344,66	0,5529	2,1186
-52,00	6,29	1162,01	16,56	89,00	432,03	343,03	0,5617	2,1130
-51,00	6,55	1158,34	17,23	90,98	432,36	341,38	0,5705	2,1074
-50,00	6,82	1154,65	17,92	92,95	432,68	339,73	0,5793	2,1018
-49,00	7,10	1150,93	18,64	94,93	432,99	338,06	0,5880	2,0963
-48,00	7,39	1147,20	19,37	96,91	433,29	336,46	0,5967	2,0909
-47,00	7,69	1143,44	20,13	98,900	433,58	334,68	0,6054	2,0855
-46,00	8,00	1139,66	20,91	100,89	433,86	333,24	0,6141	2,0801
-45,00	8,32	1135,86	21,72	102,88	434,13	331,25	0,6227	2,0747
-44,00	8,64	1132,04	22,55	104,88	434,39	329,51	0,6313	2,0694
-43,00	8,98	1128,19	23,40	106,88	434,64	127,76	0,6339	2,0642
-42,00	9,33	1124,32	24,28	108,88	434,88	326,00	0,6485	2,0589
-41,00	9,68	1120,43	25,19	110,89	435,11	324,22	0,6570	2,0537
-40,00	10,04	1116,51	26,12	112,91	435,32	322,41	0,6555	2,0485
-39,00	10,42	1112,57	27,08	114,93	435,53	320,60	0,6740	2,0334
-38,00	10,81	1108,59	28,07	116,95	435,72	318,77	0,6825	2,0382
-37,00	11,20	1104,6	29,09	118,98	435,90	316,92	0,6910	2,0331
-36,00	11,61	1100,57	30,14	121,01	436,07	315,06	0,6994	2,0280
-35,00	12,02	1096,52	31,22	123,05	436,23	313,18	0,7079	2,0230
-34,00	12,45	1092,43	32,33	125,10	436,37	311,27	0,7163	2,0179
-33,00	12,89	1088,32	33,47	127,15	436,50	309,35	0,7247	1,0129
-32,00	13,34	1084,17	34,65	129,20	436,62	307,42	0,7330	2,0079
-31,00	13,80	1079,99	35,86	131,27	436,73	305,46	0,7414	2,0029
-30,00	14,28	1075,79	37,10	133,34	436,83	303,49	0,7498	1,9979
-29,00	14,76	1075,54	38,38	135,41	436,90	301,49	0,7581	1,9930
-28,00	15,26	1067,26	39,70	137,50	436,96	299,46	0,7664	1,9880
-27,00	15,77	1062,95	41,05	139,59	437,00	297,41	0,7748	1,9831
-26,00	16,29	1058,60	42,45	141,69	437,04	295,35	0,7831	1,9781
-25,00	16,83	1054,21	43,88	143,79	437,05	293,26	0,7914	1,9732
-24,00	17,37	1049,78	45,36	145,91	437,05	291,14	0,7997	1,9683
-23,00	17,94	1045,32	46,88	148,03	437,04	289,01	0,8080	1,9633
-22,00	18,51	1040,81	48,44	150,16	437,01	286,85	0,8163	1,9584
-21,00	19,10	1036,26	50,05	152,30	436,96	284,66	0,8245	1,9535
-20,00	19,70	1031,66	51,70	154,45	436,89	282,59	0,8328	1,9485
-19,00	20,31	1027,02	53,40	156,61	436,81	280,20	0,8411	1,9436
-18,00	20,94	1022,33	53,16	158,78	436,70	277,92	0,8494	1,9386
-17,00	21,58	1017,59	56,96	160,95	436,58	275,63	0,8577	1,9337
-16,00	22,24	1012,80	58,82	163,14	436,44	273,30	0,8659	1,9287
-15,00	22,91	1007,96	60,73	165,34	436,27	270,93	0,8742	1,0237
-14,00	23,59	1003,07	62,70	167,55	436,09	268,54	0,8825	1,9187
-13,00	24,29	998,11	64,72	169,78	435,89	266,11	0,8908	1,9137
-12,00	25,01	993,10	66,81	172,01	435,66	263,65	0,8991	1,9086
-11,00	25,74	988,03	66,97	174,26	435,41	261,15	0,9074	1,9036
-10,00	26,49	982,90	71,18	176,52	435,14	258,62	0,9157	1,8985
-9,00	27,25	977,70	73,47	178,80	434,84	256,04	0,9241	1,8934
-7,00	-8,00	28,03	972,43	75,83	181,09	434,42	253,33	0,9324
-6,00	29,63	961,67	80,77	185,71	433,79	248,08	0,9492	1,8778
-5,00	30,46	956,18	83,36	188,05	433,39	235,34	0,9576	1,8725

-4,00	31,30	950,6	86,03	190,40	432,95	242,55	0,9660	1,8672
-3,00	32,16	944,94	88,79	192,77	432,49	239,72	0,9745	1,8618
-2,00	33,04	939,19	91,64	195,16	431,99	236,83	0,9830	1,8564
-1,00	33,94	933,35	94,59	197,57	431,46	233,89	0,9915	1,8509
0,00	34,85	927,41	97,64	200,00	430,90	230,90	1,0000	1,8453
1,00	35,78	921,36	100,80	202,45	430,290	227,84	1,0086	1,8397
2,00	36,73	915,20	104,07	204,93	429,65	224,72	1,0172	1,8340
3,00	37,70	908,92	107,46	207,43	428,97	221,54	1,0259	1,8282
4,00	38,69	902,53	110,97	209,95	428,25	218,30	1,0347	1,8223
5,00	39,69	896,01	114,62	212,50	427,49	214,99	1,0434	1,8163
6,00	40,72	889,34	118,40	215,08	426,67	211,59	1,0523	1,8103
7,00	41,77	882,53	112,34	217,70	425,81	208,11	1,0612	1,8041
8,00	42,83	875,56	126,44	220,34	424,89	204,55	1,0702	1,7977
9,00	43,92	868,42	130,71	223,02	423,92	200,90	1,0793	1,7913
10,00	45,02	861,10	135,16	225,73	422,88	197,15	1,0884	1,7847
11,00	46,15	853,58	139,81	228,49	421,78	193,29	1,0977	1,7779
12,00	47,300	845,85	144,67	231,29	420,62	189,33	1,1070	1,7710
13,00	48,47	837,89	149,76	234,14	419,37	185,23	1,1165	1,7638
14,00	49,66	829,68	155,11	237,04	418,05	181,01	1,1261	1,7565
15,00	50,87	821,19	160,73	239,99	416,63	176,64	1,1359	1,7489
16,00	52,11	812,39	166,66	243,01	415,12	172,11	1,1458	1,7410
17,00	53,37	803,26	172,93	246,10	413,50	167,40	1,1559	1,7329
18,00	54,65	793,75	179,58	249,26	411,76	162,50	1,1663	1,7244
19,00	55,96	783,82	186,65	252,52	409,89	157,37	1,1769	1,7155
20,00	57,29	773,39	194,20	255,87	407,86	151,99	1,1877	1,7062
21,00	58,65	762,41	202,32	259,33	405,67	146,34	1,1989	1,6964
22,00	60,03	750,77	211,08	262,93	403,27	140,34	1,2105	1,6860
23,00	61,44	738,36	220,61	266,68	400,63	133,95	1,2226	1,6749
24,00	62,88	725,00	231,08	270,62	397,71	127,09	1,2352	1,6629
25,00	64,34	710,47	242,71	274,79	394,44	119,65	1,2485	1,6498
26,00	65,84	694,43	255,84	279,26	390,72	111,46	1,2628	1,6353
27,00	67,36	676,34	270,99	284,15	386,40	102,25	1,2783	1,2783
28,00	68,82	655,27	289,09	289,63	381,21	91,58	1,2958	1,5999
29,00	70,51	629,33	312,01	296,08	374,62	78,58	1,3163	1,5763
30,00	72,14	593,26	345,00	304,56	365,16	60,60	1,3435	1,5434

Legenda k tabuľke 28:

p – tlak, t – teplota, v – merný objem, h – entalpia, r – výparné teplo, s – entropia,

' - index pre sýtu kvapalinu,

'' - index pre sýtu paru.

CO₂ a olej

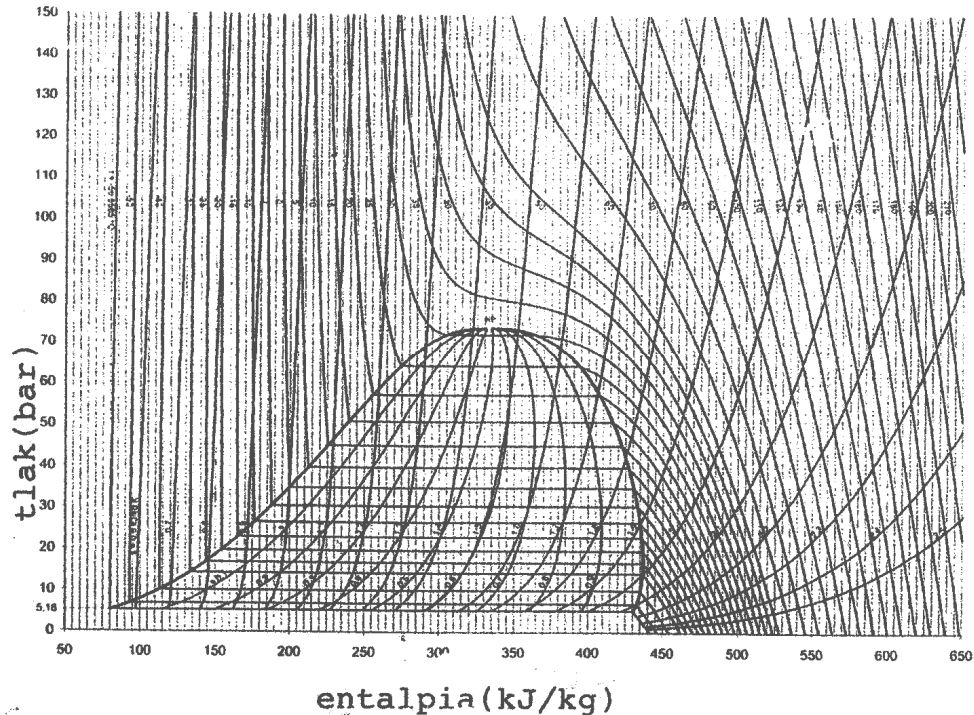
V prvých chladiacich zariadeniach sa používal na mazanie kompresorov glycerín, ktorý sa, na zníženie viskozity, zmiešal s vodou /*kompresory piestové, križiakové*/.

Odolejovanie týchto klasických zariadení bol však nákladný a prácny postup. Neskoršie sa používal tiež minerálny olej.

Dnes sa používajú polohermetické piestové a skrutkové kompresory a olej sa volí podľa druhu expanzie:

- keď je chladiaci okruh so suchým výparníkom, volí sa rozpustný polyolesterový olej /POE/. Pre živnostenské chladenie, v malých až stredných kaskádových chladiacich zariadeniach s piestovými kompresormi a s nízkymi vyparovacími teplotami, sa osvedčujú POE s aditívami na ochranu proti opotrebeniu. Tieto oleje sa používajú pre nadkritickú /*transkritickú*/ prevádzku.

- b) keď je chladiaci okruh so zaplaveným výparníkom, volí sa nerozpustný, napr. minerálny olej, alebo poly - α - olefinový olej /PAO/.



Obrázok 28 Diagram tlak - entalpia pre oxid uhličitý podľa literatúry /L26/

Použitie CO₂

Oxid uhličitý je po vode a vzduchu najekologickejším chladivom. Z toho dôvodu sa skúša v rôznych aplikáciách. Volí sa preto, lebo je tepelne stabilný, nejedovatý, nehorľavý, cenovo mimoriadne výhodný, je dostupný na celom svete, nevyskytujú sa materiálové problémy a nie sú pred realizáciou potrebné dlhé povoľovacie rokovania.

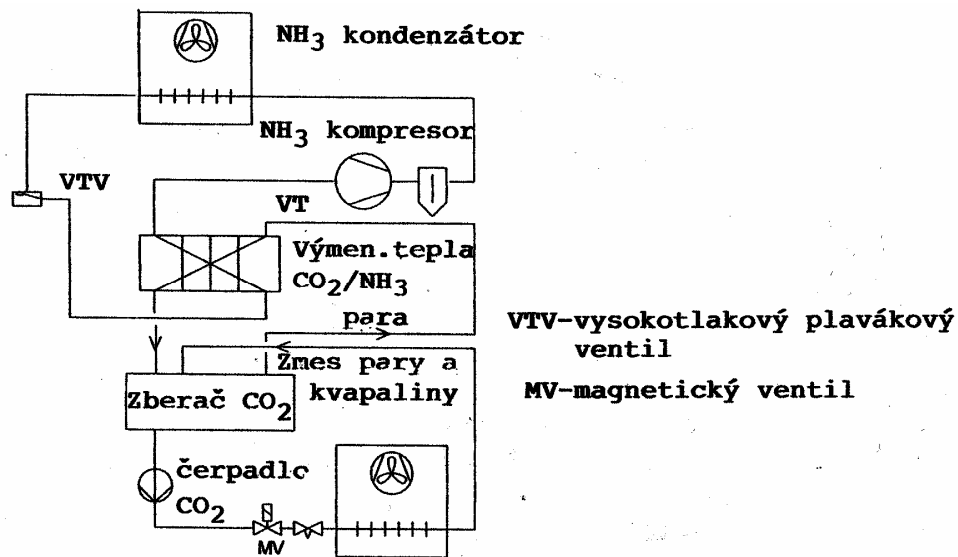
Je treba povedať, že skúsenosti s dávnyim používaním CO₂ už nie sú k dispozícii a preto sa začalo s novým výskumom. Za posledných pätnásť rokov sa začalo intenzívne pracovať na postupnom použití a rozšírení prírodného chladiva CO₂. Jeho použitie našlo uplatnenie v chladení supermarketov, zimných štadiónov, chladiarní, mraziarní, šokového zmrazovania potravín a jedál, atď. Aplikácia CO₂ je predovšetkým v potravinárstve pre rýchle zmrazovanie, sklady a predajne zmrazeného tovaru, ďalej pre sušenie vymrazovaním a skvapalňovanie plynov. Chladivo CO₂ nachádza uplatnenie aj v klimatizačných zariadeniach autobusov, trolejbusov a osobných automobilov, kde je prínosom, keďže v dôsledku vysokej objemovej chladivosti tohto chladiva, môže byť kompresor menší. CO₂ postupne nachádza stále viac použitie v technike tepelných čerpadiel, výrobe teplej vody, spätného získavanie tepla a sušiackej techniky. V budúcnosti sa očakáva použitie CO₂ v normálnom a nízkoteplotnom rozsahu vyparovacích teplôt v supermarketoch.

Sú tri rôzne spôsoby použitia oxidu uhličitého v chladiacich okruhoch:

- ♦ oxid uhličitý ako nosič chladu /teplonosná látka/,
- ♦ oxid uhličitý pri podkritickom procese,
- ♦ oxid uhličitý pri nadkritickom /transkritickom/ procese.

Oxid uhličitý ako teplonosná látka

Známe sú teplonosné látky ako soľné roztoky a zmesi glykolu s vodou. Teraz sa používa ako nosič chladu aj CO_2 . Rozdiel medzi vyššie uvedenými klasickými teplonosnými látkami a CO_2 je v tom, že pri CO_2 nastáva pri obehú fázová zmena, t.j. dochádza ku zmene skupenstva, pričom výparník v takom chladiacom zariadení je pre CO_2 kondenzátorom. Vyparovacia teplota a kondenzačná teplota CO_2 až na straty vo výparníku a v sacom potrubí sú rovnaké. Kvapalnú CO_2 sa dopravuje cez výparník pomocou čerpadla a dostáva sa späť do zberača/kondenzátora, obrázok 29. Ako teplonosná látka je CO_2 vhodný pre teploty -10 až -40°C .



Obrázok 29 Schéma chladiaceho zariadenia, v ktorom CO_2 je ako ako teplonosná látka

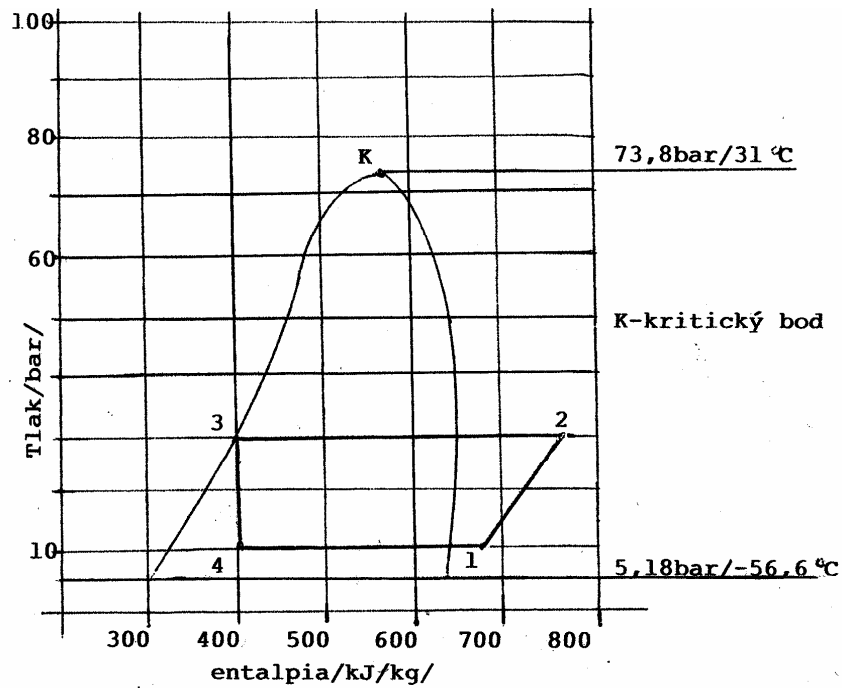
Legenda: VTV-vysokotlakový plavákový ventil

Použitie ako teplonosnej látky je možné pre riešenie umelých klzísk a supermarketov, kde výhodne nahradzuje amoniak, resp. chladiva HFC.

Oxid uhličitý pri podkritickom procese

Najskôr bol výskum zameraný /okolo roku 1990/ na nadkritické pracovné procesy pre tepelné čerpadlá a pre autoklimatizáciu relatívne malých výkonov, ale v poslednom desaťročí, pre vysoké prevádzkové tlaky CO_2 , boli realizované chladiace zariadenia s podkritickou prevádzkou v kaskádnom zapojení v oblasti výkonov od 10 kW až do niekoľko 100 kW.

Zariadenia s CO_2 pre vysoký objemový chladiaci výkon a hustotu majú malé prierezy a priemery potrubí a pre daný chladiaci výkon vychádzajú malé priemery valcov. V dôsledku toho rozmery chladiacich jednotiek sú malé a veľmi kompaktné. Nevýhodou sú vysoké tlaky počas prevádzky i počas doby státia. Aby sa dosiahli prijateľné tlaky, preto sa CO_2 zatiaľ používa len v dolnom tlakovom stupni kaskádneho chladiaceho zariadenia. Dvojice chladív, ktoré pripadajú do úvahy: R404A/R744, R290/R744, R717/R744 sa používajú vo väčších zariadeniach. V kaskádovom zariadení /pozri Späť k základom, kniha prvá, časť ôsma/ sú dva nezávislé chladiace okruhy, pričom kondenzačné teplo nízko-teplotového okruhu sa odovzdáva priamo výparníku chladiaceho vysokoteplotného okruhu.



Obrázok 30 Nízkoteplotný obeh v diagrame p - h kaskádového chladiaceho zariadenia s CO₂

Tlaky chladív R744 /t.j.CO₂/, R717/NH₃/ a R404A sú v tabuľke 29. Ako chladivo v spodnom stupni kaskády je vhodné pre teploty -35 až -54°C.

Z tabuľky 29 je vidieť, že tlaky CO₂ vysokotlakového kaskádového okruhu by boli veľmi vysoké. V doteraz uvádzaných chladiacich zariadeniach max. konštrukčný tlak je 25 bar /napr. pre R404A/, resp. 40 bar /pre R410A/. To je súčasne dôvod, prečo CO₂ sa používa ako *podkritický proces v nízkoteplotnom okruhu kaskádového zariadenia*. Aplikácia je predovšetkým v potravinárstve.

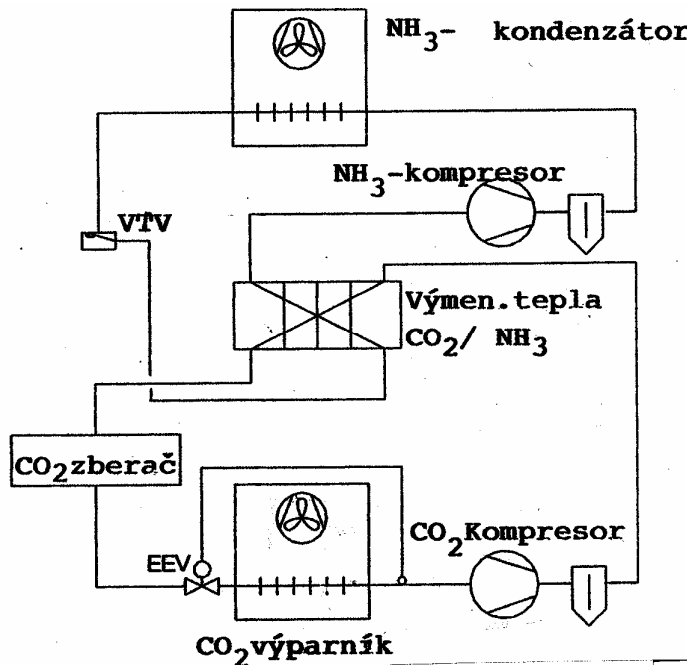
Tabuľka 29 Porovnanie tlakov pre kaskádové chladiace zariadenia

	R744 /CO ₂ /	R717 /NH ₃ /	R404A
Kond. teplota, vysokotl. okruh	25°C	25°C	25°C
Kond. tlak, vysokotlak. okruh	64,3 bar	10,0 bar	12,5 bar
Kond. teplota, nízkotl. okruh	-15°C	-15°C	-15°C
Kond. tlak, nízkotlakový okruh	22,9 bar	2,4 bar	3,7 bar

Podkritický chladiaci obeh s chladivom CO₂ v diagrame p-h /*nízkoteplotný obeh kaskádneho zariadenia*/ je na obrázku 30. Hlavné body /1,2,3,4/ chladiaceho obehu s CO₂ sú vyznačené v diagrame p-h na obrázku 30 a v tabuľke 30. Kaskádové chladiace zariadenie má však nižší chladiaci faktor oproti dvojstupňovému následkom nutného teplotného rozdielu v kaskádovom výmenníku.

Tabuľka 30 Hlavné body podkrit. chlad. obehu s chladivom CO₂, podľa obrázku 30

Bod v diagrame p-h	Tlak /bar/	Teplota /°C/	Hustota /kg/m ³ /
1	9,9	-20	22,5
2	30,9	96	50
3	30,5	-5,4	954
4	10,4	-39,2	Zmes kvap. a pary



Obrázok 31 Zjednodušená schéma kaskádového chladiaceho zariadenia s kombináciou chladív $\text{CO}_2 / \text{NH}_3$. Legenda: VTV - vysokotlakový plavákový ventil

Oxid uhličitý pri nadkritickom /transkritickom/ procese

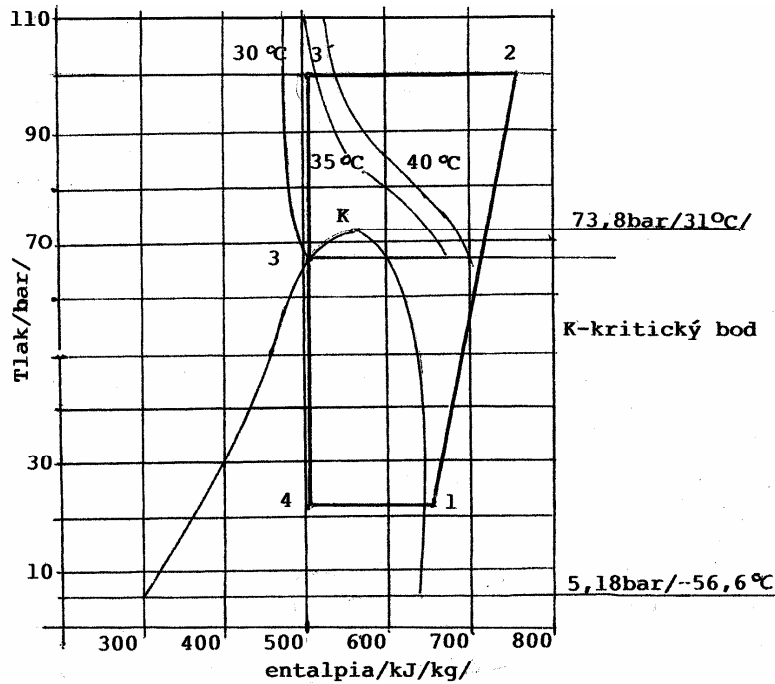
Aj keď v transkritickom používaní, vzhľadom na vysoké tlaky, sa vyžaduje celkom nový prístup, nadkritický obeh nie je nový. Takéto chladiace zariadenia sa používali v lodnej doprave, ale používali sa aj podkritické obehy a to v závislosti od teploty morskej vody. Teplota morskej vody alebo vzduchu je často nad 35°C a pretože kritický bod CO_2 je 31°C , kondenzácia CO_2 nie je možná.

Chladiaci obeh je znázornený na obrázku 32. V chladiacom obehú stúpne teplota nad oblasť kritického bodu $K > 31^\circ\text{C}$, kedy chladivo CO_2 už nemôže skondenzovať. Pri týchto chladiacich zariadeniach sa odoberané teplo neodvádza kondenzátorom, ale chladičom plynu na vysokotlakovej strane do okolia pomocou médií: chladiacej vody alebo vzduchu bez toho, že by nastala zmena fáze. Zmena hustoty je však podstatná, čo je zrejmé z tabuľky 31, bod 3'. Ochladenie nadkritického plynu CO_2 na teplotu 3' a ďalej škrténím 3'-4, ktoré prebieha zo začiatku v oblasti plynu, a od medznej krivky – v bode 3 do bodu 4 v oblasti mokrej pary.

Tabuľka 31 Hlavné body nadkritic. chlad. obehu s chladivom CO_2 , podľa obrázku 32

Bod v diagrame p-h, obr.	Tlak /bar/	Teplota / $^\circ\text{C}$ /	Hustota / kg/m^3 /
1	22,8	-5	55,5
2	100	asi 125	164
3'	100	35	713
3	68	27,5	667
4	22,9	-15	Zmes kvap. a pary

Chladiivosť je daná $q_0 = h_1 - h_4$, merná kompresná práca $a_k = h_2 - h_1$ a chladiaci faktor $\varepsilon = q_0 / a_k$. V podkritických obehoch ovplyvňuje výška kondenzačného tlaku chladiivosť i chladiaci faktor, v nadkritických obehoch je toto ovplyvnenie podstatne väčšie.



Obrázok 32 Chladiaci obch s chladivom CO₂ pri nadkritickom procese v p-h diagrame

Medzi chladičom plynu a expanzným ventilom je spravidla zberač chladiva. Z neho neodchádza kvapalina, ale para CO₂ o vysokej hustote. Expanzia pary o vysokej hustote začína, podľa obrázku 32 z tlaku 100 bar. Postupne sa znižuje tlak, pričom len málo klesá hustota pary. Pri dosiahnutí krivky sýtosti kvapaliny prvá časť pary skondenzuje. Potom proces prechádza oblasťou mokrej pary – nachádza sa pod kritickým bodom a dosahuje sa bod 4, v ktorom existujú vedľa seba para a kvapalina.

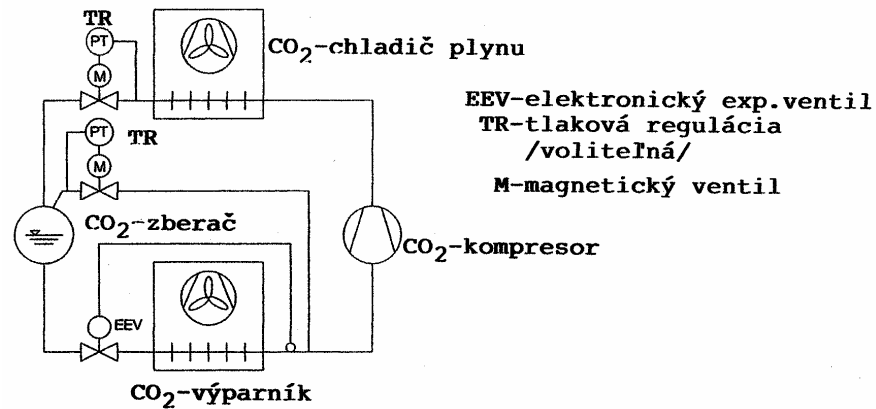
Pretože chladiace média /voda, vzduch/ dosahujú bežné teploty v okolí kritickej teploty CO₂, transkritický proces môže byť pre nižšie uvedené oblasti použitia dokonca výhodný, hoci pre vysoké pracovné tlaky 100 až 150 bar, sa nemôžu sa použiť štandardné komponenty. Vyžadujú sa silnejšie steny valcov kompresora, výmenníkov tepla, armatúr a potrubí. Materiálové náklady rastú s chladiacim výkonom a premietajú sa do investičných nákladov.

Teoreticky i pokusmi sa dokázalo, že koncový výtláčny tlak, ako aj výstupná teplota z chladiča CO₂ vplyvajú na teoretický chladiaci faktor ε_{th} . Ten je optimálny v medziach výtláčného tlaku 90 – 110 bar a pri nižšej výstupnej teplote CO₂ z plynového chladiča.

Hlavné časti chladiaceho okruhu s CO₂

V dôsledku veľkých tlakových rozdielov nad a pod piestom, musí byť vhodná konštrukcia, aby straty vo ventiloch a straty okolo piestu boli v prijateľných medziach. Pretože pri CO₂ sa pracuje s menším tlakovým pomerom, ako pri amoniaku, dosahuje sa porovnateľných účinností s konvenčnými kompresormi. V /L30/ sa uvádza sedemvalcový piestový kompresor s kyvnou doskou, s vŕtaním 17 mm a zdvihom 19 mm, škodlivý priestor nad piestami je 4 %, najvyšší pracovný tlak je 140 bar a najvyššia teplota na výtlaku je 200 °C. Firma BOCK vystavovala v Norimberku na IKK dvoj- a štvorvalcové polohermetické kompresory, vybrané z radu Pluscom, ako vhodné pre CO₂. Podobne kompresory na CO₂ vystavovali firmy Bitzer a Dorin. Ojnicové piestové hermetické kompresory pre výkony 0,4 až 1,2 kW riešila firma Danfoss vo vývoji /L31/ spolu

s automatikou pre udržanie výtlačného tlaku. Ďalšie prvky vyplynú z požiadaviek výrobcov distribučného nábytku, alebo tepelných čerpadiel.



Obrázok 33 Zjednodušený chladiaci okruh jednostupňového chladiaceho zariadenia s CO₂ pri nadkritickom procese

Skúšky s polohermetickými kompresormi Bitzer a Dorin a s hermetickým kompresorom Maneurop zamerali na pomed'ovanie, tvorbu kalov, tvorbu lakov alebo uhlíkatých zlúčenín, tvorbu korózie, znaky opotrebovania, zmenu farby, pachu oleja a množstvo nečistôt vznášajúcich sa v oleji. Ukázalo sa, že olej PAO Shell SP68 je vhodný pre podkritický proces s chladivom CO₂. Pre nadkritický proces vyhovela esterový olej Fuchs CL 130. Najlepšie výsledky sa dosiahli s esterovým olejom Fuchs EA 318/144.

Sú firmy, ktoré ponúkajú vysokotlakové výmenníky tepla pre CO₂, napr. Firma Alfa Laval.

Pretože obiehajúce množstvo chladiva CO₂, v porovnaní s HFC chladivami je malé /lebo objemová chladivosť je až 8-krát vyššia/, potrubie je s malým priemerom. Pre supermarket, pri chladení potravín - v kaskádovom systéme /t.j. podkritických okruhoch/, a s CO₂ v nízkotepnotnom okruhu, zriedka kedy býva priemer potrubí väčší ako 22 mm. Preto sa používajú bežné medené rúrky.

Záver

Koncepcia s podkritickou prevádzkou v kaskádnom zapojení a s CO₂ v nízkotepnotnom stupni sa používa nielen pre priemyselné chladenie, ale aj pre živnostenské chladenie. Toto je súčasný štandard v mnohých krajinách Európy a predpokladá sa, že aj takéto použitie CO₂ bude aj v budúcnosti, teda zatiaľ s výhľadom na ďalších 5 rokov. Teraz sa presadzujú podkritické spôsoby prevádzky, čím sa zabezpečuje dobrá hospodárnosť chladiacich zariadení. Priaznivý rozsah použitia je asi -10 až -50°C. Pri tejto spodnej teplote pri nízkotepnotnom používaní je treba dať pozor na blízkosť trojného bodu, kedy hrozí vo výparníku tvorenie snehu.

Pre zníženie chladiva v okruhu vývoj smeruje od priameho k nepriamemu chladeniu.

Uhl'ovodíky sú mnohokrát odmietnuté z dôvodov bezpečnosti, pretože pri ich použití predpokladaná náplň chladiva takmer v každej inštalácii je vyššia ako 3 kg. Vhodným riešením sa ukazuje CO₂ /L40/.

Pre tepelné čerpadlá s kondenzačnou teplotou nad 30°C je treba použiť obehu z časti v nadkritickom stave. Pre prietochný ohrev vody, sušenie a odvlhčovacie procesy je použitie CO₂ výhodnejšie ako konvenčné riešenie.

Zaujímavé použitie CO₂ v klimatizácii a v transkritickej oblasti je pre osobné autá a omnibusy. Výsledky pokusov a riešení pri klimatizácii automobilov s chladivom CO₂ dokazujú, že energeticky sú rovnocenné s doteraz používaným chladivom R134a. Budúcnosť ukáže, či európski a americkí výrobcovia áut nájdu spoločnú reč a cestu v oblasti klimatizácie osobných automobilov. Chladenie v osobnej a nákladnej doprave je v štádiu overovania, v neustálom zlepšovaní návrhov riešení. Pre realizáciu prechodu na CO₂ je treba urobiť a vyriešiť ešte mnoho hlavne dopracovať optimalizáciu návrhu a prevádzky, problém pevnosti a tesnosti, životnosti, hluku a hlavne nákladov. Ak prechod R12 na R134a v USA stál 5 miliárd dolárov, tak prechod na CO₂ by si vyžiadal podstatne vyššie náklady.

Netesnosti prírodného chladiva CO₂ v chladiacom okruhu možno tolerovať, čo pri iných chladivách sa nedovoľuje /*ekologické požiadavky*/.

1.5.6.3 Uhl'ovodíkové chladivá

Uhl'ovodíkové chladivá propán /R290/, a propén /R1270/ majú podobné vlastnosti ako donedávna veľmi používané chladivo R22 /*hlavne v klimatizácii*/, uhl'ovodíkové chladivo izobután /R600a/ má podobné vlastnosti ako R12. Sú jednolátkové chladivá a termodynamicky sú veľmi vhodné. Propán a izobután sú alkány, resp. parafíny a propén patrí do skupiny alkénov, resp. olefínov. Uhl'ovodíky sú lacnejšie, ako syntetické chladivá a v dôsledku svojej menšej hustoty vyžadujú, v porovnaní s R12, alebo R134a, len 40 % náplne, za predpokladu, že chladivový okruh zostane nezmenený. Taktiež dehydratačné prostriedky – molekulové sitá - pri chladivách R290 a R600a sú také isté ako boli pri chladive R12, takže v chladiacom okruhu sa udržuje efektívna vlhkosť pod 10 g/kg.

Odhlídnuc od horľavosti uhl'ovodíkových chladív R290, R1270 a R600a sú tieto chladivá ideálnymi chladivami. Chovanie s bežnými minerálnymi olejmi je bezproblémové, navyš sa môže použiť vyššia viskozita. Teplota konca stlačenia t₂ nie je s uvedenými uhl'ovodíkovými chladivami kritická. Prehľad najdôležitejších uhl'ovodíkových chladív s uvedením teploty varu za normálneho tlaku, ODP, GWP, bezpečnostnej skupiny a maximálnej koncentrácie je v tabuľke 32, časť a. Z tabuľky je zrejmé, že majú vhodné ekologické vlastnosti. Uvedené chladivá sú posudzované ako nebezpečné chladivá skupiny A3 /*STN EN 378-1*/ Sú bez zápachu. Nemajú nahradiť amoniak, ale majú v niektorých prípadoch nahradiť umelé látky R134a, R22, a ďalšie chladivá, ktoré majú negatívny vplyv na životné prostredie /*priamy skleníkový efekt a na tvorbu kyslých dažďov, resp. R22 - poškodzovanie ozónovej vrstvy*/.

Tabuľka 32, časť a **Dôležité vlastnosti niektorých uhl'ovodíkových chladív**

Chladivo – zloženie	Teplota varu /°C/*	ODP	GWP	Bezpečnostná skupina (EN378/ASHRAE)	Maximálna koncentrácia /MAK-ppm/
Propán R290	-42,1	0	3	A3	1000
Propén R1270	-11,7	0	3	A3	1000
Izobután R600a	-47,7	0	3	A3	1000

*/ pri normálnom tlaku

Hodnoty platia pre jednostupňovú kompresiu

Skúšky tepelných čerpadiel ukázali, že prehriatie na saní môže byť pre uhl'ovodíky priaznivé, v porovnaní s ostatnými chladivami – zvlášť v porovnaní s R22, ktoré nevykazuje jednoznačné zlepšenie so vzrastajúcim prehriatím na saní. Zvlášť výmenník tepla pri použití uhl'ovodíkov prispieva značnou mierou k energetickým úsporám.

Tabuľka 32, časť b – Dôležité vlastnosti niektorých uhl'ovodíkových chladív

Druh chladiva	Kritická teplota /°C/	Teplotný sklz /K/	Kond. teplota*/°C/	Horľavosť	Kompresorový olej
Propán R290	97	0	70	Áno	E, M, PAO, /PAG/
Propén R1270	92	0	61	Áno	E, M, PAO, /PAG/
Izobután R600a	135	0	114	Áno	E, M, PAO, /PAG/

*/pri absolútnom tlaku 26 bar, E – polyolesterový olej, M – minerálny olej, PAO –poly – α – olefinový olej, PAG – polyalkylénglykolový olej

S uvedenými chladivami sa pracuje najčastejšie pri normálnom a klimatizačnom rozsahu teplôt. Preto uvádzame tlaky pri vyparovacej teplote -30°C a 0°C a kondenzačnej teplote $+40^{\circ}\text{C}$. Sú v tabuľke 33.

Tabuľka 33 Tlak pár niektorých uhl'ovodíkových chladív

Uhl'ovodíkové chladivá	Tlak pár v baroch pri teplote		
	-30°C	0°C	$+40^{\circ}\text{C}$
Propán R290	1,674	4,742	13,661
Propén R1270	2,12	5,88	16,6
Izobután R600a	0,482	1,565	5,254

Pri mobilných /prepravných/ zariadeniach sú iné požiadavky na chladiace zariadenia a vždy sú charakterizované týmito znakmi:

- ♦ *otvorený kompresor,*
- ♦ *prevádzka je nestacionárna,*
- ♦ *chladiace zariadenie je vystavené zrýchleniu vo všetkých smeroch,*
- ♦ *objem vzduchu v chladenom priestore je premenlivý a závisí od veľkosti nákladu.*

Z dôvodu, aby sa mohli využiť uhl'ovodíky, vyžaduje sa modifikácia mobilných chladiacich zariadení.

Uhl'ovodíkové horľavé chladivá na kondenzačnej strane chladených prepravníkov nepredstavujú nebezpečie, lebo vysokotlaková strana /vzduchom chladené kondenzátory/ sú v priamom styku s vonkajším prostredím, takže nie je možné aby sa vytvorila výbušná zmes. To sa ale môže stať na výparníkovej strane, teda v chladenom priestore.

Ak vezmeme totiž do úvahy medze výbušnosti propánu so vzduchom 2,1 – 9,5 % objemu vzduchu pri zápalnej teplote 470°C , resp. izobutánu 1,8 – 8,4 % objemu vzduchu pri zápalnej teplote 460°C /pre porovnanie medze výbušnosti normálneho benzínu sú 1,1 - 7,0 objemu vzduchu pri zápalnej teplote 260°C /, mohla by celá náplň:

1kg, resp. 2,5 kg vytvoriť výbušnú zmes so vzduchom v priestore 25, resp. 63 m³.

Schvaľovacie úrady vyžadujú ale bezpečnostný faktor 4, čím by vyplývala nutnosť ešte väčších objemov, teda 100, resp. 252 m³. Takúto veľkosť však nemajú ani prázdne objemy kamiónov, resp. železničných vagónov.

Z toho dôvodu pre prepravníky s uhl'ovodíkovými chladivami sa navrhuje na výparníkovej strane použiť nepriamy systém /pozri obrázok 34/ a na kondenzačnej strane použiť vzduchom chladený kondenzátor. Obeh sekundárneho média je s čerpadlom.

Na výparníkovej strane by mali byť použité kompaktné výmenníky tepla s núteným obehom sekundárneho média /voda/. Vzduchom chladený kondenzátor zhotovený z oválnych rúrok, umožňuje znížiť dávku chladiva až o 50 %.

Z hľadiska prevádzkovej bezpečnosti musia byť zvážené tieto faktory:

- únik horľavého chladiva do vnútra chladeného priestoru.** Táto možnosť sa vylúči použitím sekundárneho nosiča chladu.
- únik horľavého chladiva do okolia chladiaceho prepravníku.** Táto možnosť by nemala predstavovať nebezpečie, pretože chladiace prepravníky majú okolo seba veľké objemy vzduchu.
- vniknutie vzduchu do chladivového okruhu.** Táto možnosť nastane, ak tlak na nízkotlakovej strane chladiaceho okruhu, pri veľmi nízkych vyparovacích teplotách a tým i pri nízkych vyparovacích tlakoch chladiva, pri netesnosti, poklesne pod atmosférický tlak. Výbušný tlak sa vypočíta podľa tohto vzťahu:

$$p = (m_p \cdot Q_s) / V \quad /2/$$

kde: m_p – hmotnosť paliva chladiva),
 Q_s - dolné spalné teplo,
 V - objem.

Skúškami sa dokázalo, že okruh s priamym vyparovaním, naplnený výbušnou zmesou pri tlaku 3 bar /*chladivo – izobután*/, priniesol maximálne výbušné tlaky v chladivovom okruhu 12 bar. Takýto tlak však vydrží každý komponent chladiaceho okruhu. Ukázalo sa na pokusoch, že je obtiažne zapáliť zmes skvapalneného plynu so vzduchom v aute. Konštatovalo sa v správe, že poistné riziko nie je vyššie v porovnaní s nehorľavými chladivami. Cez to všetko sa navrhujú opatrenia, ktoré obsahujú školenie, údržbu, inštaláciu a bezpečnostné karty.

Ku chladiacemu okruhu s uhľovodíkovými chladivami je treba uvažovať z hľadiska bezpečnosti, pri jeho výrobe:

- plniace systémy**, ktoré musia byť vybavené dobrou ventiláciou a antistatickým bezpečnostným systémom.
- evakuačné systémy**, pri ktorých vývevový olej musí byť kompatibilný s olejmi chladivového okruhu, ktoré by mali mať biologicky ľahkú likvidáciu. Ľahko likvidovateľné oleje sú esterové oleje, ťažko likvidovateľné oleje sú minerálne oleje a poly – α – olefinové oleje.
- systémy pre detekciu netesností.** Detekcia sa nerobí po naplnení chladiaceho okruhu uhľovodíkovým chladivom, lebo by unikol horľavý plyn do pracovného priestoru, čím by vzniklo riziko možného výbuchu. Detekcia by sa preto mala robiť pred naplnením okruhu uhľovodíkovým chladivom pomocou héliových detektorov.

Zatiaľ pre konštrukciu a prevádzku chladiacich zariadení s horľavými chladivami platí norma VBG 20 a DIN 8975. Uvedené uhľovodíky pre chladiace zariadenia musia mať vysokú čistotu. Množstvo vody v týchto uhľovodíkoch nesmie prekročiť 10 g/kg chladiva pri teplote asi -10°C , bez toho, aby sa tvorili plynné hydráty alebo ľad.

1.5.6.3.1 Chladivo propán – R290

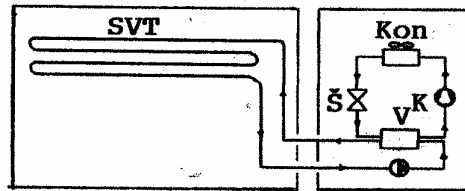
Propán je vynikajúcou náhradou za R22 tak, že môže byť použitý pri zachovaní konštrukcie. Okrem toho má nižšiu teplotu konca stlačenia a vyšší chladiaci faktor ako systémy s R22. Dosahuje sa zníženie hmotnosti náplne chladiva o 50 %. Na rozdiel od HCFC a HFC chladív je propán málo rozpustný vo vode. Jeho problémom je horľavosť a zatiaľ neschválené normy. Jeho chemický vzorec: C_3H_8 .

Termodynamické hodnoty na medzných krivkách chladiva propánu - R290, podľa Prof. Petráka z katedry chladiacej techniky a kompresorov ČVUT Praha a Ing. Luďka Klazara, sú uvedené v tabuľke 34. Molliérov diagram log p-h pre R290 je na obrázku 35.

Propán /C₃H₆/ má určité prednosti v porovnaní s amoniakom a inými chladivami. Je chemicky neutrálny, v dôsledku čoho sa nevyskytuje korózia. Je netoxický. Parné krivky propánu sú podobné ako R22, resp R502 a teplota konca stlačenia vo valci je podobná ako s chladivom R12. Nevyskytujú sa materiálové problémy v hermetických a polohermetických chladiacich okruhoch. Používa sa ako odskúšané chladivo pre priemyselné chladiace zariadenia. V poslednom desaťročí nachádza použitie pre malé kompaktné distribučné chladiace zariadenia, tepelné čerpadlá a klimatizačné zariadenia s malou dávkou chladiva. Propán sa ponúka aj v zmesi s inými chladivami, napr. s izobutánom, alebo s etánom. Zmesi s uvedenými uhl'ovodíkmi dosahujú chladivá, ktoré majú podobné vlastnosti ako halogénované chladivá.

Otvorené, polohermetické a hermetické kompresory sú k dispozícii na trhu. Priebeh teplôt výtlaku je natoľko priaznivý, že jednostupňovým stlačením je možné dosiahnuť bez problémov $t_0 = -40^\circ\text{C}$. Je priaznivé, z hľadiska chladiaceho výkonu Q_0 a chladiaceho faktoru ε_0 , ak sa použije výmenník tepla medzi sacou a kvapalinovou stranou.

Hermetické a polohermetické kompresory sú zabudované do tzv. trvale uzavretých hermetických systémov a v týchto prípadoch podliehajú podmienkam pre zónu ohrozenia 2, čo znamená len zriedkavé a krátkodobé ohrozenie. K týmto zariadeniam sa používajú špeciálne ochranné zariadenia a špeciálne zariadenia proti prekročeniu tlaku, ako aj zvláštnosti v zhotovení a usporiadaní elektrických a prevádzkových prostriedkov. Taktiež sa musia urobiť opatrenia, ktoré v prípade uniknutia chladiva zabezpečia bezpečné odvetranie, aby nemohla nevzniknúť zápalná zmes plynov



Obrázok 34 Nepriame chladiace zariadenie pre chladiace prepravničky

Legenda: SVT – sekundárny výmenník tepla, Kon – vzduchom chladený kondenzátor, Š – škrtiaci ventil, V – výparník, K – kompresor.

Tabuľka 34 Termodynamické hodnoty na medzných krivkách pre R290

t	p	v'	v''	h'	h''	r	s'	s''
°C	bar	dm ³ /kg	dm ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kgK	kJ/kgK
-90	0,0649	1,57275	5293,12	2,2484	468,03	465,79	0,1351	2,6783
-85	0,0929	1,58620	3788,41	11,190	473,48	462,29	0,1832	2,6402
-80	0,1305	1,59998	2764,65	20,492	479,13	458,64	0,2320	2,6065
-75	0,1797	1,61412	2053,80	30,100	484,91	454,81	0,2810	2,5763
-70	0,2432	1,62864	1550,85	39,979	490,77	450,77	0,3302	2,5492
-65	0,3239	1,64356	1188,78	50,105	496,68	446,58	0,3794	2,5249
-60	0,4251	1,65890	923,902	60,461	502,61	442,15	0,4285	2,5028
-55	0,5401	1,67468	727,230	71,037	508,54	437,50	0,4774	2,4829
-50	0,7028	1,69094	579,169	81,823	514,45	432,63	0,5262	2,4649
-45	0,8872	1,70770	466,263	92,813	520,34	427,53	0,5748	2,4487

-40	1,1076	1,72499	379,105	104,02	526,19	422,16	0,6232	2,4339
-39	1,1564	1,72851	364,149	106,29	527,35	421,07	0,63,29	2,4311
-38	1,2069	1,73206	349,909	108,56	528,51	419,96	0,6425	2,4284
-37	1,2590	1,73563	336,346	110,83	529,67	418,84	0,6521	2,4257
-36	1,3129	1,73923	323,422	113,12	530,83	417,72	0,6617	2,4231
-35	1,3685	1,74285	311,103	115,41	531,99	416,58	0,6713	2,4206
-34	1,4260	1,74650	299,354	117,71	533,14	415,43	0,6809	2,4181
-33	1,4853	1,75017	288,145	120,02	534,30	414,28	0,6905	2,4156
-32	1,5465	1,75386	277,447	122,33	535,45	413,12	0,7001	2,4132
-31	1,6096	1,75758	267,233	124,65	536,60	411,94	0,7096	2,4108
-30	1,6746	1,76133	257,477	126,98	537,74	410,76	0,7192	2,4085
-29	1,7417	1,76417	248,155	129,32	538,89	409,57	0,7287	2,4063
-28	1,8108	1,76890	239,245	131,66	540,03	408,37	0,7383	2,404
-27	1,8820	1,77272	230,725	134,01	541,17	407,16	0,7478	2,4019
-26	1,9553	1,77658	222,574	136,37	542,30	405,94	0,7573	2,3997
-25	2,0308	1,78046	214,775	138,73	543,44	404,71	0,7668	2,3977
-24	2,1085	1,78437	207,309	141,10	544,57	403,47	0,7763	2,3956
-23	2,1884	1,78830	200,160	143,48	545,70	402,22	0,7857	2,3936
-22	2,2706	1,79227	193,312	145,86	546,82	400,96	0,7952	2,3917
-21	2,3551	1,79627	186,738	148,27	547,94	399,67	0,8047	2,3897
-20	2,4420	1,80029	180,446	150,67	549,06	398,39	0,8141	2,3879
-19	2,5313	1,80435	174,414	153,08	550,18	397,10	0,8236	2,3860
-18	2,6231	1,80844	168,627	155,49	551,30	395,81	0,8330	2,3842
-17	2,7173	1,81256	163,075	157,91	552,41	394,50	0,8424	2,3825
-16	2,8141	1,81671	157,745	160,34	553,52	393,18	0,8517	2,3807
-15	2,9135	1,82089	152,628	162,77	554,63	391,86	0,8611	2,3791
-14	3,0154	1,82511	147,713	165,21	555,73	390,52	0,8705	2,3774
-13	3,1201	1,82936	142,991	167,65	556,83	389,18	0,8798	2,3758
-12	3,2274	1,83365	138,453	170,10	557,93	387,83	0,8891	2,3742
-11	3,3375	1,83797	134,091	172,56	559,02	386,47	0,8984	2,3727
-10	3,4504	1,84232	126,896	175,02	560,11	385,10	0,9077	2,3711
-9	3,5661	1,84671	125,860	177,49	561,20	383,72	0,9170	2,3697
-8	3,6846	1,85114	121,978	179,96	562,29	382,33	0,9263	2,3682
-7	3,8061	1,85560	118,241	182,44	563,37	380,93	0,9355	2,3668
-6	3,9306	1,86011	114,635	184,95	564,44	379,49	0,9448	2,3654
-5	4,0581	1,86465	111,170	187,44	565,52	378,07	0,9541	2,3640
-4	4,1886	1,86923	107,832	189,94	566,59	376,64	0,9633	2,3627
-3	4,3222	1,87385	104,615	192,45	567,66	375,21	0,9725	2,3614
-2	4,4590	1,87851	101,515	194,96	568,72	373,76	0,9817	2,3601
-1	4,5989	1,88321	98,5261	197,48	569,78	373,30	0,9908	2,3588
0	4,7421	1,88796	95,6437	200	570,84	370,84	1,0000	2,3576
1	4,8886	1,89274	92,8634	202,53	571,89	369,36	1,0091	2,3564
2	5,0383	1,89758	90,1808	205,06	572,94	367,88	1,0183	2,3553
3	5,1915	1,90245	87,5917	207,60	573,98	366,38	1,0274	2,3541
4	5,3480	1,90738	85,0923	210,15	575,02	364,88	1,0365	2,3530
5	5,5080	1,91235	82,6728	212,72	576,06	363,34	1,0456	2,3519
6	5,6715	1,91736	80,3412	215,28	577,09	361,81	1,0547	2,3508
7	5,8386	1,92243	78,0888	217,84	578,12	360,28	1,0637	2,3498
8	6,0092	1,9275	75,9120	220,41	579,14	358,74	1,0728	2,3487
9	6,1835	1,93271	73,8081	222,98	580,16	357,19	1,0818	2,3477
10	6,3615	1,93793	71,7738	225,56	581,18	355,61	1,0908	2,3467
11	6,5432	1,94320	69,8067	228,15	582,19	354,04	1,0998	2,3457
12	6,7287	1,94852	67,9039	230,74	583,19	352,46	1,1088	2,3438
13	6,9180	1,95390	66,0581	233,36	584,19	350,84	1,1178	2,3438
14	7,1112	1,95933	64,2761	235,96	585,19	349,19	1,1267	2,3429
15	7,3084	1,96483	62,5512	238,57	586,18	347,61	1,1357	2,3420

16	7,5095	1,07038	60,8811	241,18	587,16	345,98	1,1446	2,3411
17	7,7146	1,97599	59,1637	243,80	588,15	344,34	1,1535	2,3403
18	7,9238	1,98167	57,6971	246,43	589,12	342,69	1,1624	2,3394
19	8,1371	1,98740	56,1792	249,06	590,09	341,03	1,1713	2,3386
20	8,3546	1,99321	54,7042	251,72	591,05	339,33	1,1802	2,3378
21	8,5764	1,99907	53,2780	254,36	592,01	337,65	1,1891	2,3369
22	8,8024	2,00501	51,8954	257,01	592,97	335,95	1,1979	2,3362
23	9,0327	2,01102	50,5545	259,67	593,91	334,24	1,2067	2,3354
24	9,2674	2,01709	49,2540	262,33	594,85	332,52	1,2156	2,3346
25	9,5065	2,02325	47,9923	265,00	595,79	330,79	1,2244	2,3338
26	9,7501	2,02947	46,7644	267,70	596,71	329,02	1,2332	2,3331
27	9,9982	2,03577	45,5758	270,38	597,64	327,26	1,2420	2,3323
28	10,2509	2,04216	44,4219	273,07	598,55	325,48	1,2508	2,3316
29	10,5083	2,04862	43,3015	275,76	599,46	323,70	1,2595	2,3308
30	10,7703	2,05517	42,2134	278,47	600,36	321,89	1,2683	2,3301
31	11,0371	2,06180	41,1531	281,20	601,25	320,05	1,2771	2,3294
32	11,3087	2,06853	40,1258	283,22	602,14	318,22	1,2858	2,3287
33	11,5852	2,07534	39,1275	286,64	603,01	316,38	1,2946	2,3280
34	11,8666	2,08225	38,1571	289,37	603,88	314,52	1,3033	2,3273
35	12,1529	2,08925	37,2108	292,13	604,74	312,61	1,3121	2,3265
36	12,4443	2,09635	36,2931	294,88	605,60	310,72	1,3208	2,3258
37	12,7407	2,10356	35,4006	297,63	606,44	308,81	1,3295	2,3251
38	13,0424	2,11087	34,5324	300,40	607,28	306,88	1,3382	2,3244
39	13,3492	2,11830	33,6847	303,19	608,10	304,91	1,3469	2,3237
40	13,6613	2,12583	32,8623	305,97	608,92	302,94	1,3556	2,3230
41	13,9787	2,13348	32,0617	308,76	609,72	300,96	1,2643	2,3223
42	14,3015	2,14126	31,2797	311,58	610,51	298,93	1,3730	2,3216
43	14,6298	2,14915	30,5294	314,39	611,30	296,91	1,3817	2,3208
44	14,9636	2,15718	29,7808	317,21	612,08	294,86	1,3904	2,3201
45	15,3029	2,16534	29,0579	320,06	612,83	292,77	1,3991	2,3194
46	15,6479	2,17364	28,3556	322,91	613,59	290,68	1,4078	2,3186
47	15,9987	2,18208	27,6712	325,76	614,33	288,57	1,4265	2,3179
48	16,3552	2,19068	27,0014	328,64	615,05	286,40	1,4253	2,3171
49	16,7176	2,19943	26,3507	331,52	615,76	284,24	1,4340	2,3163
50	17,0859	2,20834	25,7137	334,43	616,46	282,03	1,4427	2,3155
51	17,4602	2,21742	25,0944	337,33	617,14	279,82	1,4514	2,3146
52	17,8406	2,22667	24,4881	340,27	617,81	277,54	1,4602	2,3138
53	18,2271	2,23611	23,8982	343,20	618,47	275,27	1,4690	2,3129
54	18,6198	2,24573	23,3204	346,17	619,10	272,94	1,4778	2,3120
55	19,0189	2,25556	22,7582	349,13	619,73	270,60	1,4865	2,3111
56	19,4243	2,26560	22,2070	352,12	620,33	268,20	1,4954	2,3102
57	19,8361	2,27585	21,6686	355,14	620,91	265,77	1,5042	2,3092
58	20,2545	2,28633	21,1443	358,15	621,48	263,33	1,5130	2,3082
59	20,6795	2,29705	20,6301	361,20	622,02	260,83	1,5219	2,3072
60	21,1112	2,30803	20,1273	364,27	622,55	258,28	1,5309	2,3061
61	21,5497	2,31927	19,6374	367,34	623,06	255,72	1,5398	2,3051
62	21,9951	2,33079	19,1564	370,45	623,54	253,09	1,5488	2,3039
63	22,4474	2,34260	18,6857	373,58	623,99	250,41	1,5578	2,3027
64	22,9067	2,35472	18,2251	376,74	624,42	247,69	1,5668	2,3015
65	23,3732	2,36718	17,7741	379,92	624,83	244,91	1,5759	2,3002
66	23,8469	2,37998	17,3325	383,12	625,21	242,08	1,5851	2,2989
67	24,3280	2,39316	16,8998	386,36	625,56	239,20	1,5943	2,2975
68	24,8165	2,40673	16,4743	389,64	625,87	236,23	1,6035	2,2960
69	25,3125	2,42073	16,0587	392,93	626,15	233,22	1,6128	2,2945
70	25,8161	2,43517	15,6511	396,26	626,41	230,15	1,6222	2,2929
71	25,3275	2,45010	15,2498	399,64	626,62	226,98	1,6316	2,2912

72	26,8467	2,46555	14,8573	403,04	626,79	223,76	1,6411	2,2894
73	27,3739	2,46156	14,4706	406,49	626,92	220,43	1,6508	2,2876
74	27,9091	2,49817	14,0907	409,96	627,01	217,03	1,6605	2,2856
75	28,4525	2,51545	13,7174	413,52	627,05	213,53	1,6702	2,2836
76	29,0041	2,53344	13,3502	417,11	627,04	209,93	1,6801	2,2814
77	29,5642	2,55221	12,8877	420,76	626,97	206,20	1,6902	2,2791
78	31,1328	2,57184	12,6321	424,46	626,85	202,39	1,7003	2,2767
79	30,7101	2,59242	12,2805	428,22	626,66	198,43	1,7106	2,2741
80	31,2961	2,61405	11,9326	432,07	626,39	194,31	1,7211	2,2713
85	34,3626	2,74316	10,2495	452,57	623,74	171,17	1,7764	2,2543
90	37,6692	2,93440	8,59021	476,52	617,54	141,02	1,8402	2,2285
95	41,2356	3,34403	6,69496	510,22	601,59	91,373	1,9293	2,1775
96,82	42,5682	4,54483	4,54483	557,38	557,38	0,0000	2,0557	2,0557

Normy pre konštrukciu a prevádzku

Všeobecne chladivá sa začleňujú do bezpečnostných skupín podľa EN 378-1:

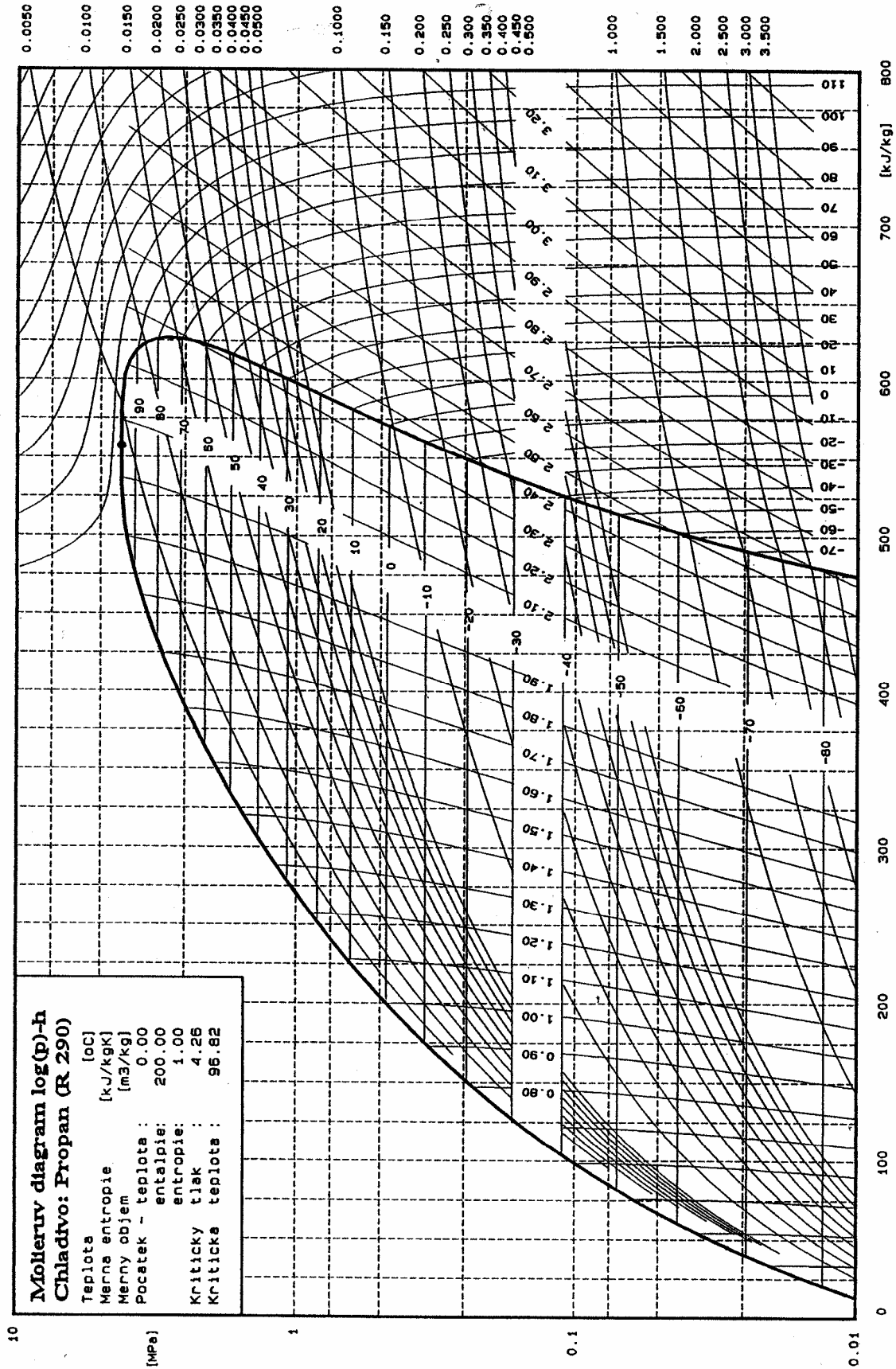
- ♦ **A1:** R11, R12, R12B1, R13, R13B1, R22, R23, R113, R114, R115, R124, R125, R134a, R218, RC318, R500, R501, R502, R503, R507, R508A, R509 /voda/, R744 /oxid uhličitý/.
- ♦ **A1/A1:** R401A, R401B, R401C, R402A, R402B, R403A, R403B, R404A, R405A, R407A, R497B, R407C, R408A, R409A, R409B, R410A, R410B, R508B, R406A, R411A, R411B, R412A..
- ♦ **A2:** R32, R60 /metán/, R141b, R142b, R143a, R152a, R160 /etylénchlorid/.
- ♦ **B1:** R123, R764 /oxid siričitý/.
- ♦ **B2:** R30 /metylénchlorid/, R40 /metylchlorid/, R611 /metylforniat/, R717 /amoniak/, R1130 /dichlóretylén/.
- ♦ **A3:** R170 /etán/, R290 /propán/, R600 /bután/, R600a /izobután/, R1150 /etylén/, R1270 /propylén/, dimetyléter.

Chladivá, ktoré nie sú uvedené vyššie, nie sú obsiahnuté v norme STN378-1 a zatriedujú sa podľa platných zásad. Prehľad o horľavosti chladív udáva *tabuľka 35*.

Tabuľka 35 **Bezpečnostné skupiny a horľavosť**

Horľavosť	Bezpečnostná skupina	
vyššia horľavosť	A3	B3
nižšia horľavosť	A2	B2
plameň sa už nešíri	A1	B1
	nižšia jedovatosť /toxicita/	vyššia jedovatosť /toxicita/

Pri zhotovení chladiacich okruhov a zariadení je treba postupovať podľa noriem /napr. návrh DIN 7003, STN EN 378, BS 4434/ pre bezpečné použitie chladív. Tieto normy dovoľujú použiť horľavé chladivá triedy 2 vo väčšine aplikácii pri podmienke dodržania zvláštnych bezpečnostných opatrení. Pokiaľ sa týka chladív triedy 3, normy ASHRAE 15 a NF E35-400 obmedzujú ich použitie pre priemyselné chladiace zariadenia, zatiaľ čo normy STN EN 378, BS4434, DIN 8975 a DIN 7003 dovoľujú ich použitie vo všetkých priemyslových chladiacich zariadeniach alebo niektorých iných aplikáciách. Rozdiely medzi uvedenými normami sú značné. Prítomnosť olefinov alebo vlhkosti v chladiacom okruhu môže spôsobiť poruchy. Vyžaduje sa vysoká čistota propánu.



Obrázok 35 Molliérov diagram log p –h pre propán podľa Prof. Petráka a Ing. Klazara

Vyššie uvedené normy považujú hermetické systémy s veľmi malými únikmi za bezpečnejšie pri normálnej prevádzke. Nebezpečie z hľadiska bezpečnosti zostáva pri výrobe, údržbe a pri likvidácii na konci životnosti alebo pri recyklácii. Úniky môžu nastať v priebehu dopravy, inštalácie, údržby alebo doplnovania. Dávky chladiva sú v týchto normách stanovené ako „*praktické limity*“ – sú stanovené tak, aby v prípade, že ich náplň unikne do daného priestoru a rozptýli sa v ňom, nedosiahne sa horľavej koncentrácie. Dávky sú stanovené na hodnotu 20, resp. 25 %. Pretože propán a izobután sú ťažšie ako vzduch, zdržujú sa pri úniku v blízkosti podlahy, kde je v horľavých koncentráciách počas dlhšej doby, kedy sa rozptýli do celého objemu miestnosti. Tieto limity nevylučujú nebezpečie. Spalné teploty chladív triedy 3 sú podstatne vyššie, ako spalné teploty chladív triedy 2. Tento problém je predmetom ďalšieho výskumu.

1.5.6.3.2 Chladivo propylén /propén/ – R1270

Z tabuľky 32, časť a je zrejmé, že bod varu chladiva R1270 je nižší ako propánu R290, z čoho vyplýva, že sa používa pre stredné a nízke rozsahy vyparovacích teplôt – nahradzuje chladivo R502. Jeho chemický vzorec: C_3H_6 .

Má vyššie tlaky a teploty ako R290, ktoré zužujú jeho rozsah použitia, a preto, hlavne pri vyšších tlakových pomeroch, v porovnaní s R290, sú potrebné čiastočné obmedzenia. Materiály chladiaceho okruhu, vrátane olejov sú podobné, ako pri chladive R290 a podobne je to s bezpečnostnými ustanoveniami. Pri vyšších tlakoch a teplotách okruhu vzniká nebezpečie polymerizácie chladiva. Také nebezpečie však v skutočných chladiacich okruhoch nevznikne. Objemový chladiaci výkon je vyšší ako pri propáne, preto aj dopravovaný objem kompresora musí byť zodpovedajúco menší.

1.5.6.3.3 Chladivo izobután /R600a/

Začiatkom 90. rokov minulého storočia firma DKK Scharfenstein zverejnila správu, že uhľovodík R600a sa uvažuje pre malé chladiace zariadenia, hlavne pre chladničky a mrazničky pre domácnosť, čím by sa nahradilo ekologicky nevhodné chladivo R12, ba ukázala sa možnosť nahradenia chladiva R134a, ktoré má veľký skleníkový efekt. Ako je známe, izobután má ODP=0 a GWP blízke 0, ale je to horľavé chladivo. Cielenými opatreniami horľavosť bola natoľko znížená, že je pri okruhoch malých chladiacich zariadení prakticky bezpredmetná. Chemický vzorec izobutánu: C_4H_{10} . Tlak pár pri 20°C: 3,04 bar. Pri normálnom tlaku 1013 mbar je bod varu -11,7°C.

V podniku DKK skúmali R600a, R600 a R290 a ich zmesi, z ktorých sa skúmala propán - butánová zmes. Dosahovaný chladiaci výkon uhľovodíkových chladív, v porovnaní s pôvodným chladivom R12 bol:

- s R600a asi o 45% nižší ako s R12
- s R290 asi o 45% vyšší ako s R12.

Použitie R600a pre kompresory koncipované pre R12 by znamenalo prevádzku s čiastočným zaťažením a preto by sa značne zhoršila energetická účinnosť kompresora. Naopak, použitie R290 by spôsobilo preťaženie motora /pozri tabuľku 36/. Preto sa tieto pomery riešia zmenou zdvihového objemu kompresora. Zmeny zdvihového objemu sú takéto /L47/:

- Pre R12 volíme za základ v porovnaní: $V_z = 100\%$
- Pre R134a vychádza $V_z = 110\%$
- Pre R290 vychádza $V_z = 60\%$
- Pre R600a vychádza $V_z = 190\%$.

Porovnanie uhľovodíkových chladív R290, R600, R600a, zmesi chladív R290/R600a /v koncentrácii 50%/50%/, ako aj fluoruhľovodíkového chladiva R134a, s chladivom CFC-R12, je v *tabuľke 36 /L47/*.

Tabuľka 36 Porovnanie chladiva R12, s chladivom R134a a s uhľovodíkmi

Porovnanie	ε_c	$\varepsilon_{th} = q_o/l_{ad} \text{ /%/}$						$q_o/v_{o1} \text{ /%/}$					
		R12	R134a	R290	R600a	R600	Zmes	R12	R134a	R290	R600a	R600	Zmes
1	5,26	100	99	96	104	105	104	100	99	139	55	38	95
2	4,04	100	92	88	98	106	98	100	97	134	54	38	94
3	3,82	100	99	96	105	106	104	100	93	143	52	34	95
4	3,10	100	97	93	194	107	103	100	91	155	51	34	94

V tabuľke sú tieto symboly:

q_o - merná chladivosť /J/kg/, l_{ad} - merná adiabatická kompresná práca /J/kg/,

v_{o1} - merný objem /m/kg/. Zmes: 50% propánu a 50% izobutánu. ε_{th} - teoretický chladiaci faktor.

Pri porovnaní 1,2,3,4 a chladive R12 bolo vzaté $\varepsilon_{th} = 100 \%$, údaje teoretického chladiaceho faktora pre chladivá R134a, R290, R600, R600a a zmes, pozostávajúcu z 50 % propánu a 50 % izobutánu, je potom v tabuľke pomerná hodnota v percentách. Porovnanie bolo robené pri týchto porovnávajúcich podmienkach:

č.1:	$t = -10^\circ\text{C}$,	$t = 32^\circ\text{C}$,	$t = 40^\circ\text{C}$,	podchladenie = 0,
č.2:	$t = -10^\circ\text{C}$,	$t = 32^\circ\text{C}$,	$t = 55^\circ\text{C}$,	podchladenie = 0,
č.3:	$t = -25^\circ\text{C}$,	$t = 32^\circ\text{C}$,	$t = 40^\circ\text{C}$,	podchladenie = 0,
č.4:	$t = -25^\circ\text{C}$,	$t = 32^\circ\text{C}$,	$t = 55^\circ\text{C}$,	podchladenie = 0.

Termodynamické hodnoty na medzných krivkách R600a, podľa Prof. Petráka a Ing. Klazara sú v tabuľke 36. Molliérov diagram log p-h je na obrázku 36.

Postupne výskum uskutočnil aj v ďalších firmách na výrobu malých hermetických kompresorov, chladničiek a mrazničiek. Výsledky boli natoľko zaujímavé, že sa v Európe, hlavne v Nemecku a neskôr v ďalších európskych štátoch, začalo so sériovou výrobou chladničiek a mrazničiek. Náplň izobutánu sa významne znížila a dosiahli sa aj ďalšie zlepšenia s ohľadom na ochranu pred explóziou.

Pri uhľovodíkoch sú, na základe ich fyzikálnych parametrov /*hustoty, rýchlosti zvuku, viskozity*/ priaznivejšie prietokové podmienky v škrtiacej kapiláre ako pri chladivách R12, resp. R134a. Preto boli použité kapiláry chladničiek, resp. mrazničiek s podstatne vyššími škrtiacimi odpormi /*napr. pri rovnakom vnútornom priemere d_o je potrebné zväčšiť dĺžku kapilárnej rúrky*/, aby sa dosiahli analogické tlakové rozdiely ako pri R12.

Ďalej je dôležité, aby sa dosiahol čo najväčší chladiaci výkon, prúd chladiva mal by mať minimálny obsah pary. Tento vývoj privítali zákazníci v Európe, ako aj organizácia Greenpeace

Malé chladiace zariadenia s izobutánom sa ujali v Európe, a izobután je zastúpený v chladničkách a mrazničkách na 50 %, druhú polovicu výroby pripadá na chladivo R134a. V USA sa zatiaľ myšlienka použiť chladivo izobután pre chladničky a mrazničky pre domácnosť neujala. Izoláciu DKK nemusel riešiť, nakoľko vyrábal skrine s polystyrénovou izoláciou.

Platia tu bezpečnostné predpisy k dodatku TS 95006 normy IEC 335-2-24 „Zamedzenie potenciálneho nebezpečenstva pri použití horľavých chladív“. R600a sa preto

smie používať len v chladiacich systémoch pre domácnosť, ktoré sú pre toto chladivo dimenzované a spĺňajú vyššie uvedenú normu. Jedným z obmedzení návrhu konštrukcie výrobku je nevyhnutné časti chladiaceho okruhu oddeliť od zdrojov možného iskrenia. Podobne konštruktér je obmedzený maximálnou dávkou chladiva v chladiacom okruhu /stanovená normou/ 150 g. Pre realizáciu chladničiek a mrazničiek s týmto chladivom bolo nutné pripraviť aj nové kompresory. Výsledkom je dosiahnutie úspory elektrickej energie, pozrite /L46/.

Pretože chladivo R600a je ťažšie ako vzduch, koncentrácia je najvyššia vo výške podlahy.

POZOR:

Pri opravách a servise nepoužívať otvorený oheň! Chladiaci okruh sa musí otvárať rezačom rúrok, alebo pomocou špeciálneho náradia. Chladivo sa smie skladovať v povolených nádobách a v týchto aj prepravovať. V servisnom vozidle sa smie prepraviť max. len 2x500 g chladiva. Vymenené kompresory sa musia pred prepravou uzavrieť.

Únik chladiva sa zisťuje špeciálnymi únikermi, ktoré reagujú na uhl'ovodík, alebo sa použije leakspray. Pri nižších teplotách je tlak v chladiacom systéme nižší ako atmosférický.

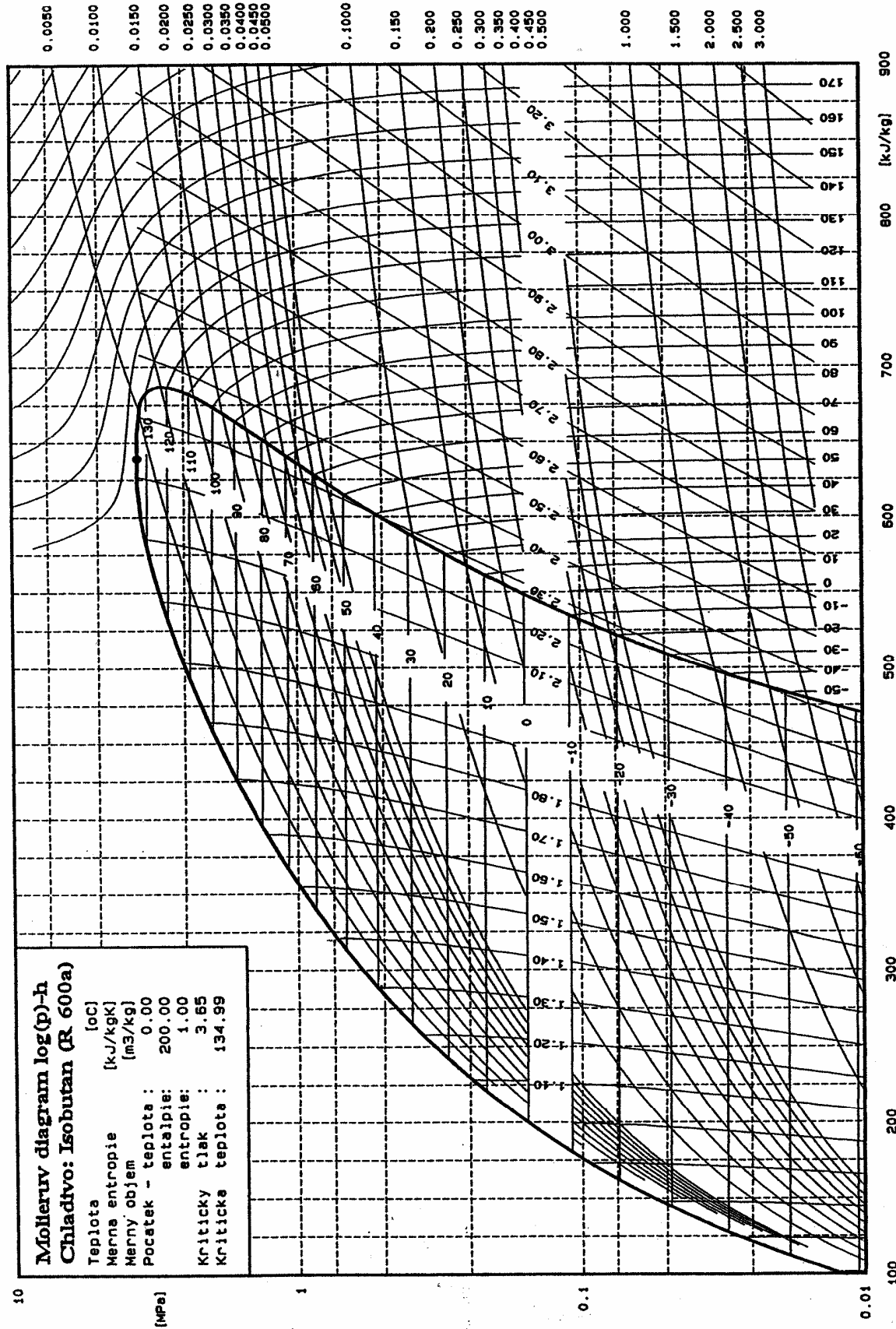
Preto do systému sa privedie dusík až tlak dosiahne max. 10 bar. Tlak sa kontroluje únikomerom, alebo pomocou spreja na úniky. Vákuovacie čerpadlá /vývevy/ musia mať konštrukciu odolnú proti explózií. Musí byť možné odvedený vzduch z čerpadla vypustiť do okolia.

Tabuľka 37 Termodynamické hodnoty na medzných krivkách R600a

t	p	v'	v''	h'	h''	r	s'	s''
°C	bar	dm ³ /kg	dm ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kgK	kJ/kgK
-55	0,1400	1,57043	2207,03	104,33	477,12	372,79	0,6120	2,3209
-50	0,1834	1,58203	1718,86	111,89	483,23	371,34	0,6462	2,3103
-45	0,2374	1,59397	1353,99	119,66	489,41	369,75	0,6806	2,3013
-40	0,3039	1,60628	1077,92	127,65	495,67	368,02	0,7152	2,2937
-35	0,3848	1,61897	866,617	135,87	502,01	366,14	0,7500	2,2875
-30	0,4824	1,63206	703,1444	144,31	508,41	364,10	0,7850	2,2825
-25	0,5991	1,64559	575,392	152,98	514,87	361,89	0,8203	2,2786
-20	0,7375	1,65957	474,606	161,90	521,39	359,50	0,8558	2,2759
-15	0,9003	1,67405	394,384	171,05	527,97	356,92	0,8914	2,2741
-10	1,0906	1,68904	329,974	180,46	534,58	354,12	0,9274	2,2731
-5	1,3113	1,70460	277,878	190,11	541,24	351,14	0,9636	2,2731
-4	1,3594	1,70778	268,688	192,07	542,58	350,51	0,9709	2,2732
-3	1,4089	1,71098	259,863	194,03	543,92	349,88	0,9781	2,2733
-2	1,4597	1,71421	251,387	196,01	545,25	349,24	0,9854	2,2734
-1	1,5121	1,71747	243,243	198,00	546,59	348,59	0,9927	2,2736
0	1,5658	1,72075	235,416	200,00	547,93	347,93	1,0000	2,2738
1	1,6211	1,72405	227,893	202,01	549,27	347,27	1,0073	2,2740
2	1,6778	1,72739	220,658	204,03	550,62	346,59	1,0146	2,2743
3	1,7362	1,73074	213,700	206,06	551,96	345,90	1,0219	2,2745
4	1,7960	1,73413	207,006	208,10	553,31	345,21	1,0293	2,2748
5	1,8575	1,73754	200,564	210,14	554,65	344,51	1,0366	2,2752
6	1,9206	1,74098	194,362	212,20	556,00	343,79	1,044	2,2755
7	1,9854	1,74445	188,392	214,27	557,34	343,07	1,0513	2,2759
8	2,0519	1,74795	182,642	216,35	558,69	342,34	1,0587	2,2763

9	2,1200	1,75147	177,102	218,44	560,04	341,60	1,0661	2,2768
10	2,1900	1,75503	171,765	220,54	561,39	340,85	1,0734	2,2772
11	2,2617	1,75861	166,621	222,65	562,74	340,09	1,0808	2,2777
12	2,3352	1,76223	161,652	224,79	564,08	339,30	1,0883	2,2782
13	2,4105	1,76587	156,292	226,92	565,43	338,52	1,0957	2,2787
14	2,4877	1,76955	152,257	229,06	566,78	337,73	1,1031	2,2793
15	2,5668	1,77326	147,807	231,21	568,14	336,93	1,1106	2,2798
16	2,6479	1,77700	143,513	233,37	569,49	336,12	1,12	2,2804
17	2,7309	1,78078	139,369	235,54	570,84	335,29	1,1255	2,2810
18	2,8159	1,78458	135,368	237,72	572,19	334,46	1,1329	2,2817
19	2,9029	1,78843	131,505	239,92	573,54	333,62	1,1404	2,2823
20	2,9919	1,79230	127,773	242,12	574,89	332,77	1,1478	2,2830
21	3,0831	1,79622	124,169	244,33	576,24	331,91	1,1553	2,2837
22	3,1764	1,80016	120,686	246,56	577,59	331,04	1,1628	2,2844
23	3,2718	1,80416	117,320	248,79	578,94	330,15	1,1703	2,2851
24	3,3694	1,80817	114,066	251,03	580,29	329,26	1,1778	2,2859
25	3,4692	1,81223	110,920	253,29	581,64	328,36	1,1853	1,2866
26	3,5713	1,81632	107,877	255,55	582,99	327,44	1,1928	2,2874
27	3,6756	1,82046	104,934	257,83	584,34	326,51	1,2004	2,2882
28	3,7823	1,82464	102,080	260,13	585,69	325,55	1,2080	2,2890
29	3,8913	1,82885	99,3240	262,43	587,03	324,61	1,2155	2,2898
30	4,0027	1,83311	96,6567	264,74	588,38	323,64	1,2231	2,2907
31	4,1165	1,83741	94,0746	267,06	589,73	322,67	1,2307	2,2916
32	4,2327	1,84176	91,5744	269,39	591,07	321,69	1,2382	2,2924
33	4,3515	1,84614	89,1530	271,73	592,42	320,69	1,2458	2,2933
34	4,4727	1,85057	86,8075	274,08	593,76	319,69	1,2534	2,2942
35	4,5965	1,85505	84,5350	276,44	595,10	318,67	1,2610	2,2961
36	4,7229	1,85957	82,3329	278,81	596,45	317,64	1,2686	2,2961
37	4,8519	1,86414	80,1987	281,19	597,79	316,59	1,2762	2,2970
38	4,9835	1,86876	78,1297	283,58	599,12	315,54	1,2839	2,2980
39	5,1178	1,87343	76,1185	286,01	600,46	314,45	1,2916	2,2989
40	5,2549	1,87815	74,1727	288,42	601,79	313,37	1,2992	2,2999
41	5,3947	1,88291	72,2854	290,85	603,13	312,28	1,3069	2,3009
42	5,5373	1,88774	70,4545	293,29	604,46	311,17	1,3145	2,2019
43	5,6827	1,89261	68,6780	295,74	605,79	310,05	1,3222	2,3029
44	5,8310	1,89754	66,9539	298,20	607,12	308,92	1,3299	2,3039
45	5,9822	1,90252	65,2804	300,67	608,45	307,78	1,3376	2,3050
46	6,1363	1,90756	63,6558	303,15	609,77	306,62	1,3453	2,3060
47	6,2934	1,91266	62,0782	305,65	611,10	305,45	1,3530	2,3071
48	6,4534	1,91782	60,5462	308,15	612,42	304,27	1,3607	2,3081
49	6,6166	1,92304	59,0534	310,69	613,73	303,04	1,3685	2,3092
50	6,7828	1,92832	57,6074	313,22	615,05	301,83	1,3762	2,3102
51	6,9521	1,93266	56,2023	315,76	616,36	300,60	1,3840	2,3113
52	7,1245	1,93907	54,8368	318,31	617,67	299,36	1,3917	2,3124
53	73,002	1,94455	53,5095	320,87	618,98	298,11	1,3995	2,3135
54	7,4791	1,95009	52,2192	323,45	620,28	296,84	1,4073	2,3146
55	7,6612	1,95571	50,9646	326,03	621,59	295,55	1,4150	2,3157
56	7,8466	1,96139	49,7406	328,65	622,88	294,23	1,4229	2,3168
57	8,0354	1,96715	48,5536	331,26	624,18	292,91	1,4307	2,3179
58	8,2275	1,97298	47,3988	333,89	625,47	291,58	1,4385	2,3190
59	8,4231	1,97889	46,2753	336,52	626,76	290,23	1,4464	2,3202
60	8,6221	1,98488	45,1819	339,17	628,04	288,87	1,4542	2,3213
61	8,8245	1,99095	44,1178	341,83	629,32	287,49	1,4621	2,3224
62	9,0306	1,9971	43,0784	344,52	630,59	286,07	1,4700	2,3235
63	9,2401	2,00334	42,0697	347,21	631,87	284,66	1,4779	2,3247
64	9,4533	2,00966	41,0873	349,90	633,14	293,23	1,4857	2,3258

65	9,6701	2,01608	40,1307	352,620	634,40	281,78	1,4936	2,3270
66	9,8906	2,02258	39,1988	355,340	635,66	280,32	1,5016	2,3281
67	10,1147	2,02919	38,2879	358,100	636,91	276,81	1,5095	2,3292
68	10,3427	2,03588	37,4030	260,850	638,16	277,31	1,5175	2,3304
69	10,5744	2,04268	36,5407	363,610	639,40	275,79	1,5254	2,3315
70	10,8100	2,04959	35,7003	366,390	640,64	274,25	1,5334	2,3326
71	11,0495	2,05660	34,8783	369,200	641,87	272,68	1,5414	2,3337
72	11,2928	2,06372	34,0792	372,000	643,10	271,10	1,5494	2,3349
73	11,5401	2,07095	33,3001	374,820	644,32	269,50	1,5574	2,3360
74	11,7915	2,07830	32,5402	377,660	645,54	267,88	1,5655	2,3371
75	12,0468	2,08577	31,7964	380,52	646,74	266,22	1,5735	2,3382
76	12,3062	2,09336	31,0730	383,38	647,94	264,56	1,5816	2,3393
77	12,5697	2,10108	30,3672	386,26	649,14	262,88	1,5897	2,3404
78	12,8374	2,10893	29,6785	389,15	650,33	261,18	1,5978	2,3415
79	13,1093	2,11692	29,0035	392,08	651,50	259,43	1,6059	2,3426
80	13,3854	2,12505	28,347	395,00	652,68	257,68	1,6140	2,2437
81	13,6659	2,13333	27,7061	397,94	653,84	255,90	1,6222	2,3448
82	13,9506	2,14176	27,0777	400,91	654,99	254,08	1,6304	2,3458
83	14,2397	2,15035	26,4662	403,88	656,14	252,26	1,6386	2,3469
84	14,5332	2,15910	25,8666	406,89	657,28	250,39	1,6468	2,3479
85	14,8311	2,16802	25,2828	409,89	658,41	248,52	1,6550	2,3489
86	15,1336	2,17711	24,7124	412,91	659,53	246,62	1,6633	2,3499
87	15,4406	2,18639	24,1527	415,97	660,63	244,66	1,6716	2,2509
88	15,7521	2,19585	23,6076	419,02	661,73	242,71	1,6799	2,2519
89	16,0683	2,20552	23,0725	422,11	662,81	240,70	1,6882	2,3529
90	16,3892	2,21539	22,5514	425,21	663,89	238,68	1,6966	2,3538
91	16,7147	2,22547	22,0395	428,34	664,95	236,62	1,7050	2,3547
92	17,0450	2,23578	21,5389	431,48	666,00	234,52	1,7134	2,3556
93	17,3802	2,24632	21,0508	434,63	667,04	232,41	1,7218	2,3565
94	17,7201	2,25710	20,5713	437,82	668,06	230,24	1,7303	2,3574
95	18,0650	2,26814	20,1038	441,01	669,07	228,06	1,7388	2,3582
96	18,4148	2,27945	19,6442	444,24	670,07	225,82	1,7473	2,359
97	18,7696	2,29104	19,1942	447,49	671,04	223,55	1,7559	2,3598
98	19,1294	2,30292	18,7535	450,77	672,00	221,24	1,7645	2,3606
99	19,4943	2,31512	18,3233	454,05	672,95	218,91	1,7731	2,3613
100	19,8643	2,32764	17,9002	457,37	673,88	216,52	1,7818	2,3620
101	20,2395	2,34050	17,4854	460,71	674,79	214,08	1,7905	2,3627
102	20,6200	2,35373	17,0788	464,08	675,68	211,60	1,7992	2,3633
103	21,0056	2,36734	16,6800	467,48	676,55	209,07	1,8080	2,3639
104	21,3967	2,38136	16,2889	470,90	677,40	206,50	1,8169	2,3644
105	21,7930	2,39581	15,9052	474,35	678,22	203,87	1,8258	2,3649
106	22,1948	2,41072	15,5271	477,84	679,02	201,17	1,8347	2,3653
107	22,6021	2,42612	15,1574	481,35	680,54	198,44	1,8437	2,3657
108	23,0149	2,44204	14,7929	484,91	681,26	195,63	1,8528	2,3661
109	23,4332	2,45852	14,4362	488,49	681,84	192,78	1,8619	2,3664
110	23,8572	2,47560	14,0843	492,11	682,61	189,84	1,8711	2,3666
111	24,2869	2,49332	13,7384	495,77	683,24	186,84	1,8804	2,3667
112	24,7223	2,51174	13,3995	499,45	683,82	183,78	1,8897	2,3668
113	25,1634	2,53091	13,0634	503,21	684,37	180,61	1,8991	1,00
114	25,6104	2,55090	12,7338	506,99	684,87	177,38	1,9086	2,3667
115	26,0633	2,57178	12,4092	510,81	686,63	174,06	1,9182	2,3666
120	28,4180	2,69295	10,8429	530,83	686,63	155,81	1,9678	2,3641
125	30,9285	2,85742	9,34047	552,82	686,57	133,74	2,0216	2,3576
120	33,6020	31,1859	7,81207	578,62	682,99	104,36	2,0840	2,3429
134,99	36,4774	4,52376	5,52376	639,21	639,21	0,0000	2,2306	2,2306



Obrázok 36 Moliérov diagram log p-h podľa Prof. Petráka a Ing. Klazara

1.5.6.4 Voda /R717/

V oblasti chladenia nad 0°C je voda jediná známa látka, ktorá nemá negatívny vplyv na životné prostredie, pritom nie je jedovatá ani horľavá. Použitie vody ako chladiva má veľmi starý dátum. Jej hlavný problém spočíva v tom, že kvapalná fáza leží medzi trojným bodom s parametrami $p=0,00603$ bar, $t=0,0098^{\circ}\text{C}$ a kritickým bodom s parametrami $p=221,20$ bar, $t=374,15^{\circ}\text{C}$. Vodu je možné použiť len pre nadnulové teploty a preto sú v bežnom rozsahu teplôt tlaky extrémne nízke, t.j. medzi 0°C a 50°C sú tlaky 0,006 a 0,123 bar, čiže zariadenie pracuje v hlbokom podtlaku a tesnosť zariadenia musí byť hermetická, aby sa vylúčilo nasávanie okolitého vzduchu. Ďalej je veľmi nízka objemová chladivosť následkom nízkej hustoty pár, hoci výparné teplo je mimoriadne vysoké. Voda sa môže uplatniť tam, kde sú v systéme možné veľké turbokompresory.

Voda ako chladivo má použitie:

- ♦ **v parnom obehu** pre nadnulové teploty s turbokompresormi nutnými pre veľké objemy pár pri veľmi nízkych tlakoch. Príslušné jednotky už boli vyvinuté. Bude treba vyrátať ich zhotovovacie náklady a odskúšať ich spoľahlivosť. Voda sa úspešne používa v termokompresoroch v potravinárskom priemysle, ale dnes sa taktiež používa v jednotkách na chladenie vody, kde je ako chladivo tak chladiaca látka. Pre veľmi nízku objemovú chladivosť je nutné použiť turbokompresory. Príklad takého, už uskutočneného projektu, pojednáva podrobnejšie /L50/. Ide o kompresorové chladiace zariadenie, pracujúce s vodou ako chladivom s chladiacim výkonom asi 2 MW, určené na chladenie vody pre priemyselný proces. Je to spoločná záležitosť firiem Sabroe Refrigeration A/S, Lego Systems A/S a DTI Energie, s finančnou podporou Dánskeho ministerstva pre energetiku. Doteraz najmenšie realizované chladiace zariadenie má chladiaci výkon 800 kW. Aby sa tento výkon mohol znížiť, bude potrebný výskum. Piestové kompresory nie je možné použiť, lebo teoretický zdvihový objem musel by byť oproti amoniaku väčší o 130 krát.
- ♦ **v prúdových /ejektorových/ zariadeniach**, *pozri prvú knihu, časť deviatu, strana 216 „Späť k základom“*,
- ♦ **v absorpčných zariadeniach** s bromidom litným ako absorbentom, *pozri prvú knihu, časť deviatu, strana 206 „Späť k základom“*,
- ♦ **v adsorpčných systémoch**, ktoré pracujú na princípe adsorpcie, t.j. väzby molekúl polárnych látok /vody/ medzimolekulárnymi silami /*pozri prvú knihu, časť deviatu, strana 211 „Späť k základom“*./

1.5.6.5 Vzduch /R729/

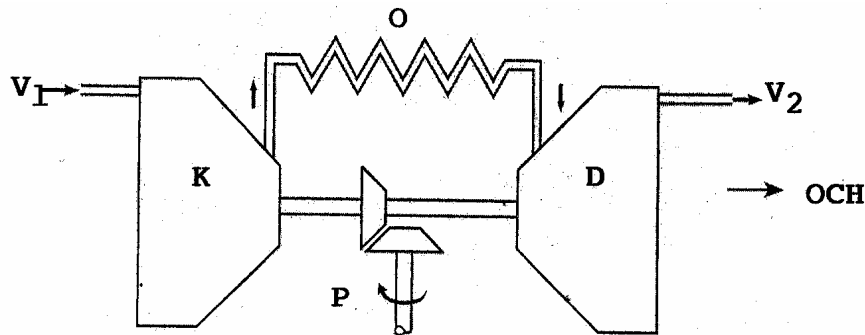
Vzduch v chladiacej technike má mnohostranné použitie, ale v tejto stati sa zmienime o vzduchu, ako o chladive. Vzduch v chladiacom obehu ostáva v plynnom stave. Hoci vzduch má nízky chladiaci faktor, uvažuje sa s ním v niektorých aplikáciách, hlavne preto, že je to ekologické chladivo, má nízku hmotnosť, je všeobecne dostupný, úniky z chladiaceho okruhu nie sú problémom. Vzduch pre obeh sa uvažuje suchý, hoci do skutočných okruhov privádzaný, resp. dopĺňovaný je vlhký. Tento predpoklad zjednodušuje výpočet. Tak napr. vzduch s teplotou +20 °C a s tlakom 1 bar /abs./, po jednostupňovej izoentropickej kompresii v kompresore sa ohreje na teplotu $/273 + 20/ \times 2^{0,2857} = 357 \text{ K} = +84^{\circ}\text{C}$ a po ochladení vo výmenníku a expanzii v detandére na tlak 1 bar, resp. má teplotu $303/1,219 = 248,5 = -24,4^{\circ}\text{C}$.

Tieto obehly môžu byť:

- ♦ uzavreté, alebo
- ♦ otvorené.

Pri uzavretých obehoch daná náplň vzduchu prechádza termodynamickými zmenami trvale/cyklicky/. Pri otvorených obehoch je vzduch odoberaný z okolia a po prejdení termodynamickými zmenami sa odvádza znova do okolia. Podrobnejšie o tejto problematike pojednáva /L49/. Schéma zariadenia so vzduchovým obehom je na obrázku 37.

Použitie vzduchu ako chladiva našlo uplatnenie napr. pri rýchlom zmrazovaní potravín, pri prepravníkoch chladených či zmrazených potravín, pri klimatizácii vlakov a lietadiel a v iných aplikáciách. Chladivo – vzduch sa používa predovšetkým na klimatizáciu lietadiel. Pri klimatizácii lietadiel stlačený vzduch sa získava ako náporový, ale pri stacionárnych zariadeniach by sa musel inštalovať kompresor, čo ovplyvní zhotovovacie náklady. V súvislosti s nízkym chladiacim faktorom používajú sa turbokompresory /pre ich veľké objemové prietoky/.



Obrázok 37 Schéma zariadenia so vzduchovým obehom

Legenda: K- kompresor s účinnosťou 85%, D-detandér s účinnosťou 85%, V_1 -vzduch 1kg/s, 1bar, 40°C, V_2 -vzduch 1kg/s, 1bar, 1°C, O-odvod tepla 70 kW, P-prívod mechanickej energie 31 kW, OCH-ochladenie vzduchu o 39K, chladiaci výkon 39 KW.

1.5.7 Záver

V ohnisku záujmu v chladiacej technike sú chladivá: CO₂, propán, izobután a amoniak. Či je to jav trvalý, ukáže budúcnosť. Rozhodne svoje miesto v priemyselnom chladení má použitie CO₂ v kaskádnom zapojení a taktiež sa skúma jeho použitie pre nadkritické okruhy. Chladiace zariadenia s podkritickými chladiacimi obehmi sú už na trhu.

Vo svete už fungujú desiatky tisíc tepelných čerpadiel na ohrev vody v domácnostiach práve s CO₂. To signalizuje, že sa rozšíri trh o kompresory na CO₂ a ďalšie členy chladiaceho okruhu.

V poslednom období sa v používaní chladív javia tieto tendencie:

V chladničkách a mrazničkách sa používa chladivo R134a a chladivo R600a v hermetických chladiacich okruhoch, kde prietok chladiva je riadený kapilárnou rúrkou a v tejto súvislosti dávka chladiva je malá. Chladničky a mrazničky, ktorých okruh je s R600a predstavujú asi 50 % výroby v Európe a nie je známa žiadne havária, aj keď vo svete je už viac ako 100 miliónov kusov tohto nábytku.

V distribučnom nábytku sú najbežnejšími chladivami R404A a R507. Sú síce nehorľavé, ale majú veľký skleníkový efekt a preto sa uvažuje s ich náhradou vhodnými chladivami. Niekoľko desiatok supermarketov v Európe je už v prevádzke s amoniakom alebo s uhlíkovými. Jedná sa však pri týchto chladivách o nepriame systémy, ktoré vykazujú

vyššiu spotrebu energie /o 25-30 %/ ako priame systémy. Amoniak sa začal používať s tzv. suchými výparníkmi a na trhu sú od roku 1993 aj hermetické a polohermetické kompresory s otáčkami 3000 /min, ktorých elektromotory majú hliníkové vinutia. V supermarketoch sú centralizované systémy:

- ♦ **priame** s chladivom R404A /pre rozsah stredných a nízkych vyparovacích teplôt/ ale už aj s chladivom CO₂ v kaskádovom chladiacom okruhu,
- ♦ **nepriame**, ktoré sa stále viac a viac používajú pre svoje výhody, hlavne dosahuje sa zníženie náplne chladiva oproti priamym systémom, ktoré sa umiestňujú vo zvláštnych, dobre vetraných strojovniach /mimo predajne/, čo umožňuje použiť jedovaté, alebo horľavé chladivá. Zhotovovacie náklady vychádzajú vyššie ako pri priamom systéme.

V supermarketoch sa vyskytujú aj decentralizované systémy, ktoré pozostávajú z viacerých menších jednotiek, čím sa znižuje dávka chladiva, ako aj dĺžka kvapalinových potrubí.

V priemyselných chladiacich zariadeniach sa používa predovšetkým amoniak, ktorý prežil a jeho použitie v chladiacej technike stále rastie. Súčasne nahradil najbežnejšie chladivá v tejto oblasti R22 a R502, ktoré sa prestali používať pretože obsahujú chlór, a taktiež v snahe dosiahnuť čo najmenšie náplne chladiva, hľadajú sa cesty v použití doskových výmenníkov tepla, nahradení zaplavených výparníkov suchými výparníkmi pre výkony pod 300 kW, použitie hermetických a polohermetických kompresorov s motormi, ktoré majú hliníkové vinutia.

Používajú sa tiež aj uhľovodíky v chemickom priemysle /nepriame systémy so zvlášť vetranou strojovňou vo veľkých závodoch, kde nehrozí nebezpečie výbuchu/.

V priemyselnom chladení sa menej používa R404A. Chladivo CO₂, aj keď je stále predmetom veľkého záujmu, z rôznych dôvodov ešte nenašlo v nadkritických obehov v priemyselnom chladení širšie uplatnenie.

V klimatizácii pre oblasť malých výkonov sa používa R410A pre svoju priaznivú energetickú účinnosť. Taktiež sa používajú uhľovodíky.

Pre oblasť stredných chladiacich výkonov sa používa R407C, pre oblasť chladiacich výkonov do 100 kW sa používa R134a. V klimatizácii – pre chladiace okruhy na chladenie vody s vodou i vzduchom chladeným kondenzátorom do výkonov asi 300 kW sa používa taktiež R407C /pre piestové a skrutkové kompresory, nie však pre turbokompresory/ pre výkony vyššie – až do 1000 kW sa používa chladivo R134a /piestové, skrutkové kompresory, alebo turbokompresory/.

V chladiacej preprave /chladenie, mrazenie/ sa najčastejšie používa R404A, R134a sa používa pre menšie výkony – sú poháňané motorom ťahača. Pre klimatizáciu dopravných prostriedkov je výhradným chladivom R134a a celý pokrok sa sústredil na zmenšenie dávky chladiva, zníženie únikov a na servis. Vyskytujú sa aj prvé riešenia, kedy sa používa CO₂ v nadkritickom obehov alebo s uhľovodíkmi v nepriamom chladení.

Tu sa intenzívne pracuje na vývoji týchto zariadení. V nemeckom automobilovom priemysle je snaha vybavovať nové autá klimatizáciou s CO₂ už v roku 2006. Japonsko má tieto snahy už dlhšiu dobu. Z uhľovodíkov je overovaný predovšetkým propán, ktorý má rad predností oproti izobutánu, napr. má vyšší vyparovací tlak, nižší tlakový pomer a vyššiu hustotu pár.

Tieto vlastnosti spôsobujú lepšie výsledky v chladiacich okruhoch, hoci propán má nižší chladiaci faktor ako izobután. Uhľovodíky sú však horľavé a preto v súčasnosti sa hľadajú cesty znížiť riziko horľavosti minimalizáciou dávky chladiva.

Všeobecne sa presadzujú také konštrukcie chladiacich okruhov, kde sú malé dávky a pokiaľ možno žiadne úniky chladiva, t.j. aby sa dosiahla čo najväčšia hermetizácia chladiacich okruhov.

Z hľadiska dávky chladiva je sledovaný ukazovateľ *merná dávka chladiva R*, čo je pomer náplne chladiva v kg ku chladiacemu výkonu zariadenia /kW/. Tu sa uvažuje hmotnosť kvapalného chladiva a rozlišujú sa systémy s chladivom amoniakom / $\rho=610 \text{ kg/m}^3$ /, systémy s uhl'ovodíkovými /HC/ chladivami / $\rho=500$ až 560 kg/m^3 /, alebo s HFC chladivami / $\rho=1100$ až 1230 kg/m^3 .

- ♦ Pre domáci chladený nábytok s HFC chladivami je merná dávka chladiva $R = 0,72$ až $1,06 \text{ kg/kW}$.
- ♦ Pre distribučný chladiaci nábytok s HFC chladivami s priamym chladením pre strednotepločné je $R=2,0 \text{ kg/kW}$, pre nízkotepločné je $R=3,4 \text{ kg/kW}$ a to isté platí pre nepriame chladenie.
- ♦ Ak pre distribučný chladiaci nábytok sa použije priamy systém so zaplavenými výparníkmi potom je $R=5,8 \text{ kg/kW}$, pri nepriamom systéme strednotepločné zariadenia majú $R=2,7 \text{ kg/kW}$ a nízkotepločné s CO_2 ako teplonosnou látkou $1,02 \text{ kg/kW}$.
- ♦ Priemyselné chladiace zariadenia dosahujú $R=0,5$ až $3,85 \text{ kg/kW}$ /v závislosti od použitia, veľkosti zariadenia a spôsobu chladenia/.
- ♦ Mobilná klimatizácia pre R134a dosahuje $R=0,18 \text{ kg/kW}$.
- ♦ Jednotky pre chladenie vody s chladivami HFC chladené vodou majú $R=0,2$ až $0,3 \text{ kg/kW}$, chladené vzduchom dosahujú $R=0,25$ až $0,3 \text{ kg/kW}$.
- ♦ Vodou chladené amoniakove chladiace zariadenia na chladenie vody majú $R=0,15 \text{ kg/kW}$.
- ♦ Klimatizačné zariadenia s chladivami HFC okenné majú $R=0,24 \text{ kg/kW}$, split systémy $0,33 \text{ kg/kW}$, a nástrešné klimatizátory majú $R=0,26 \text{ kg/kW}$.

Niektoré štáty ako Dánsko, Nórsko, Švédsko, Japonsko a ďalšie zvažujú obmedzenie, či dokonca zákaz HFC chladív pre ich vysoký skleníkový efekt.

Známe sú práce ruských, ukrajinských a iných autorov v otázke použitia zmesí chladív. Napríklad účinnosť použitia nového alternatívneho chladiva za R12 je uvedená v materiále /L38/.

Alternatívne chladivo za R12 je azeotropná zmes, označená písmenom C1, obsahuje 70% hmotnosti R152a a 30% hmotnosti R600a. Má $\text{ODP}=0$ a v Rusku a USA boli urobené s týmto chladivom rozsiahle skúšky. O chladive C1 je rad pojednaní zaznamenaných napr. v zborníkoch z konferencií *Kompresory 02 a 04*, ktoré sa konali v Smoleniciach.

Očakáva sa, že globálny trh kompresorov narastie do roku 2007 o 7 %, pri čom najväčší nárast sa očakáva v Európe a v Ázii.

Medzi najväčších výrobcov kompresorov na chladivo CO_2 pre tepelné čerpadlá pre ohrev vody, ďalej pre predajné skrine a vitríny, vozidla a živnostenské chladenie patria firmy Sanyo, Danfoss, Tecumseh, Dorin, Modine, Bock a Bitzer. Pracuje sa na urýchlennom zdokonalení skrutkových a špirálových kompresorov s premenlivým objemom a otáčkami, hrubšími stenami kompresorov, ako aj s hliníkovým vinutím elektromotorov /pre hermetické kompresory s amoniakom ako chladivom/.

Okrem vlastností nových chladív sa skúma aj zníženie dávky chladiva v chladiacom okruhu, vyššia spoľahlivosť komponent, nové oleje pre nové chladivá, nové konštrukcie, ktoré zabránia únikom chladiva, ako aj vysoká energetická účinnosť a elektronické riadenie diaľkové ovládaných zariadení.

Literatúra:

- /L1/ : Hoechst: Reclin 227 – Das neue chlorfreie Arbeitsmedium, okt. 1995.
- /L2/ : Petrák J., Klazar L.: Tepelné vlastnosti ekologicky vhodných chladiv. ČVUT Praha, Fakulta strojní, 1992.
- /L3/ : Petrák J., Klazar L.: Chladivo R152a. Chladivo R227. ČVUT Praha – fakulta strojní 1997.
- /L4/ : Bílek J.: Chladiva pro přístroje udržující teplotu v kabinách jeřábů horkých provozů. CHaK, 2004/4.
- /L5/ : BITZER – Kältemittelreport, č.9/2004.
- /L6/ : Petrák J., Klazar L.: Chladivo R23. Chladivo R32. ČVUT Praha – fakulta strojní, 1997.
- /L7/ : Öllrich L.: R32 eine mögliche Alternative für R22. Die Kälte und Klimatechnik, 5/91, s. 370.
- /L8/ : Petrák J., Klazar L.: Chladivo R125. Chladivo R143a. ČVUT Praha – fakulta strojní 1977.
- /L9/ : Cube, Steimle, Lotz, Kunis: Lehrbuch der Kältetechnik, Band 1, 4. vydanie, C.F. Müller Verlag Heidelberg, 1997.
- /L10/ : Seidel/Noack: Der Kältemonteur. C.F.Müller, Heidelberg, 2004.
- /L11/ : Dvořák Z.: Základy chladicí techniky, SNTL Praha, 1986.
- /L12/ : Petrák J., Dvořák Z., Klazar L.: Chladivo R717. ČVUT Praha, fakulta strojní, 1994.
- /L13/ : STN 14 0646 – Predpisy pre chladiace zariadenia.
- /L14/ : Steimle F.: Nové poznatky o chladivách. Dni novej techniky CALEX 1995.
- /L15/ : Kristensen A., Sabroe Refrigeration A/S: Amoniaková chladicí zařízení v pivovarech. Zpravodaj SCHKT, 1997/5.
- /L16/ : Dvořák Z.: Rizika používání čpavku jako chladiva. Zpravodaj SCHKT, č. 11/2000.
- /L17/ : STN EN 378 Chladiace zariadenia a tepelné čerpadlá. Bezpečnostné a environmentálne požiadavky.
- /L18/ : Koudelka L.: Větrání zvláštní stroje se čpavkovými chladivovými kompresory. Chlazení a klimatizace, č.2/2002
- /L19/ : Haložan H.: Chladiva – od chlороvaných uhl'ovodíků k přírodním látkám? Zpravodaj SCHKT, č.2/2002
- /L20/ : Gringel M.: Zacházení se čpavkem. Seminár o „NH₃ v teorii a praxi“ vo Švédsku. Zpravodaj SCHKT, č. 7/1998.
- /L21/ : Koudelka L.: Příspěvek k navrhování chladicích čpavkových kompresorových zařízení. ČSN EN 378-1 Chladicí zařízení a tepelná čerpadla – Bezpečnostní a environmentální požadavky. Chlazení/Klimatizace, č.4/2001.
- /L22/ : Dvořák Z.: Třídění chladiv z hlediska bezpečnosti. Zpravodaj č.5/2001.
- /L23/ : Breidenbach K.: Amoniak-/R22-Kälteanlagen. Regelung a Sicherheit. C.F.Müller Verlag, 1. Auflage, 1995.
- /L24/ : Umelé kluziště s CO₂ jako teplotnosnou látkou. Zpravodaj SCHKT 1/2006.
- /L25/ : BITZER – Kältemittel – Report. 2004/09.
- /L26/ : Gernemann A., Schrey R.: Kohlendioxid als Kältemittel. Taschenbuch 2004 „Kälte-Wärme-Klima. C.F.Müller Verlag, Heidelberg.
- /L27/ : Calm J., Houraham C.: Súhrn údajov o chladivách /Refrigerant Data Summary/, SZ CHKT 9/2002.
- /L28/ : Chmel P.: CO₂ chladivo pro průmyslové chlazení – část 1. Zpravodaj SCHKT 3/2003.
- /L29/ : Azeotropní chladivová směs se čpavkem. Zpravodaj SCHKT 8/97.
- /L30/ : Aarlién R., Frivik P.: Porovnání praktických zkoušek reverzních domovních tepelných čerpadel pracujících s CO₂ a R22.
- /L31/ : Süß J., Rasmussen B.: Komponente für transkritische CO₂ – Anlagen kleiner Leistung. KI Luft- und Lältetechnik 6/24, s. 208- 212.
- /L32/ : Gebhardt D., Heide R., Schenk J.: Zkoušky systému CO₂/olej. Zpravodaj SCHKT 8/2004.
- /L33/ : Moller J., Robinson M.: CO₂ chladí supermarkety. Zpravodaj SCHKT 11/05
- /L34/ : Použití uhl'ovodíků v přepravním chlazení. Zpravodaj SCHKT 11/96.
- /L35/ : Kruse H.: Úspory energie při použití uhl'ovodíků jako chladiv. Zpravodaj SCHKT 12/96.
- /L36/ : 13. Informační sdělení IIR o chladivech. Normy pro hořlavá chladiva. Zpravodaj SCHKT 98/6.
- /L37/ : Billiard F.: Chlazení a klimatizace – novinky v regulačních a technických opatřeních v oblasti chladiv. Zpravodaj SCHKT 20012/12.
- /L38/ : Usov, Petrov, Klimov, Morozov, Pankov, Ondrejmiška, Baťo: Účinnost' použití nového alternativního chladiva za R12. Zpravodaj SCHKT 2002/5
- /L39/ : Dvořák Z.: Zařízení s malými náplněmi a nulovými úniky chladiva, 1. a 2. část'. Zpravodaj SCHKT 2003/8
- /L40/ : Michelotto A., Rosso G.: Nízkotepelné chlazení s oběhem CO₂ ve vozidlech pro distribuci mrazeného zboží. Zpravodaj SCHKT 6/2005.
- /L41/ : Petrák J., Klazar L.: Termodynamické hodnoty a diagram log p-h chladiva R600a.
- /L42/ : DKK-Kühlschrank: Nach Verbesserung nun besser als mit R12. CCI, 14/92, s.61.
- /L43/ : Letzte Chance, Der Spiegel, 33/92, s.89-90.
- /L44/ : Kälte ohne Reue. Profil 35/24.8.92.
- /L45/ : Danfoss: Service an Haushaltskühlschränken und – gefriergeräten mit neuen Kältemitteln. September 1996, CN.73.C1.03.
- /L46/ : Tešík I.: Konstruktivní úpravy na výrobcích CALEX v zhotovení izobután. Zpravodaj SCHKT, 2/2000, s.29-31.
- /L47/ : Meyer A.: Uhl'ovodíkové zmesi v chladiacich spotrebičoch pre domácnosť. Zpravodaj SCHKT 2/1999.
- /L48/ : Siedeltopf R.: Pokyny pro opravy, pájení a manipulaci s chladivem /R600a/. Zpravodaj SCHKT 2000/11, s.19-27
- /L49/ : Dvořák Z.: Chladicí zařízení se vzduchovým oběhem. Zpravodaj SCHKT 2005/7.
- /L50/ : Minds G., Madsbøll H., Kaufeld M.: Voda jako chladivo. Zpravodaj SCHKT 10/ 1997.
- /L51/ : Winter E.: Kältetechnik I., máj 1992. Technische Universität München
- /L52/ : Dvořák Z.: Voda jako chladivo. Zpravodaj Svazu CHKT 5/199.