

### 3.3. AGENȚI FRIGORIFICI

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

#### 3.3.1. Proprietăți ale agenților frigorifici

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

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

Pentru a nu se utiliza denumirile chimice complicate ale acestor substanțe, agenții frigorifici au fost denumiți freoni, sunt simbolizați prin majuscula R, (de la denumirea în limba engleză - Refrigerant) și li s-a asociat un număr determinat în funcție de compoziția chimică.

Unii dintre cei mai cunoscuți agenți frigorifici sunt prezentați în tabelul 1, împreună cu temperatura normală de vaporizare și indicele transformării adiabatice.

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

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

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

### 3.3.2. Istoric

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

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

În 1880, introducerea unui nou agent frigorific, *anhidrida carbonică*, reprezintă începutul utilizării instalațiilor frigorifice pentru îmbarcarea la bordul navelor a produselor alimentare.

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

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

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

### 3.3.3. Compoziția chimică a freonilor











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

CFC (clorofluorocarburi), freonii clasici, care conțin Cl foarte instabil în moleculă;

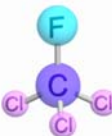
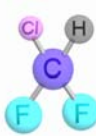
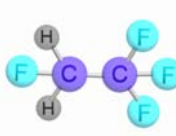
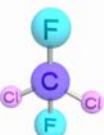
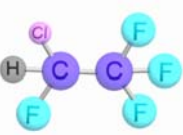
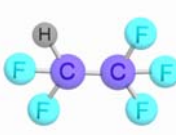
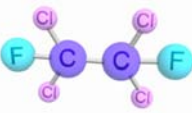
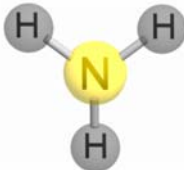
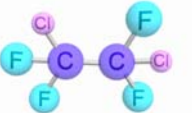
HCFC (hidroclorofluorocarburi), freoni denumiți de tranziție, care conțin în moleculă și hidrogen, datorită căruia Cl este mult mai stabil și nu se descompune atât de ușor sub acțiunea radiațiilor ultraviolete;

HFC (hidrofluorocarburi), considerați freoni de substituție definitivă, care nu conțin de loc în moleculă atomi de Cl.

**Tabelul 2** Cele trei tipuri de freoni

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

**Tabelul 3** Câteva exemple de freoni uzuali

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

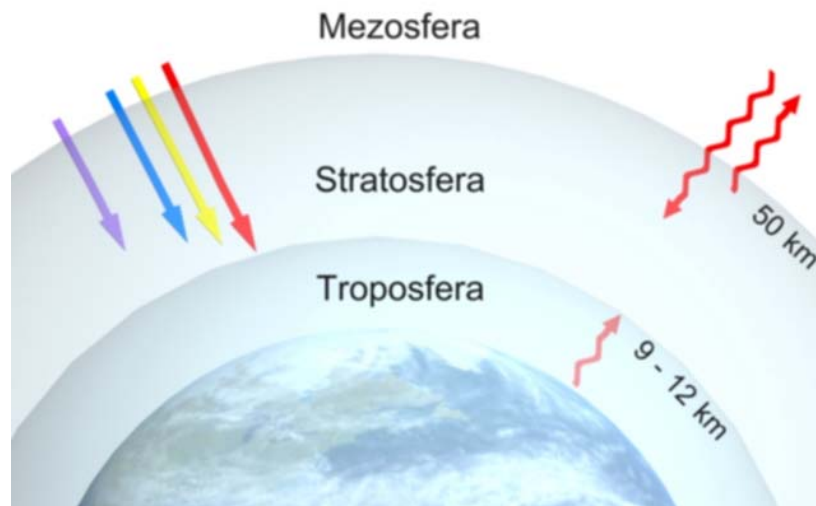
Pe lângă cele trei categorii de agenți frigorifici menționate, există și agenți frigorifici naturali, între care amoniacul (NH<sub>3</sub>), simbolizat și prin R717, este cel mai important și cel mai utilizat, datorită proprietăților sale termodinamice care îl fac cel mai performant agent frigorific din punct de vedere al transferului termic.

În ultimul timp începe să fie tot mai utilizat ca agent frigorific, propanul simbolizat prin R290, care reprezintă un înlocuitor excelent pentru R22, având o compatibilitate perfectă cu uleiurile utilizate în compresoarele pentru R20 și asigurând o eficiență frigorifică superioară față de R22. Propanul este utilizat și în numele tipuri de pompe de căldură. Singura problemă legată de utilizarea propanului ca agent frigorific, este reprezentată de inflamabilitatea ridicată a acestuia.

### 3.3.4. Legătura dintre freoni și stratul de ozon

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

La începutul anilor '80, măsurători ale grosimii stratului de ozon de deasupra Antarcticii, au evidențiat că grosimea acestuia devenise mult mai redusă decât în mod normal. Stratul de ozon, având un rol extrem de benefic, deoarece filtrează radiațiile ultraviolete, se găsește în stratosfera atmosferei terestre, aproximativ între 12 – 50 km altitudine, așa cum este indicat în figura 3.24.



**Fig. 3.24.** Regiunile atmosferei terestre

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

În partea stângă a imaginii din figura 3.24, sunt reprezentate în culorile roșu, galben și albastru, radiațiile provenite de la Soare, în spectrul luminii vizibile, iar cu violet a fost reprezentată radiația ultravioletă, invizibilă pentru ochiul uman. În partea dreaptă a imaginii a fost reprezentată cu culoare roșie sub forma săgeților ondulate, radiațiile infraroșii, de asemenea invizibile, percepute de om, sub formă de căldură. O parte din aceste radiații infraroșii, ca și cele ultraviolete, sunt reflectate de atmosfera terestră, în timp ce Pământul, care absoarbe această radiație, degajă și el radiații în spectrul infraroșu.

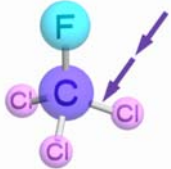
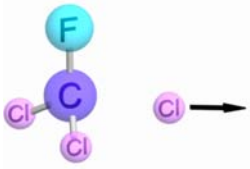
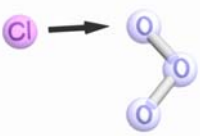
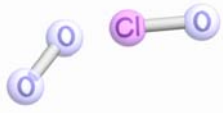
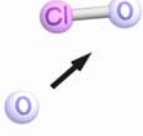

În aceeași perioadă de început a anilor '80, s-a constatat de asemenea că iarna și primăvara, grosimea stratului de ozon este cu cca 20% mai redusă decât vara și toamna, ceea ce a determinat studierea atentă a fenomenului. Astfel s-a constatat că sub acțiunea radiațiilor ultraviolete având intensități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

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

Poluarea produsă de freoni este un proces care se produce în stratosfera terestră și care este prezentat într-o manieră schematică, în tabelul 4. Analizând mecanismul acestui proces se observă că

În ceea ce privește freonii, principalul responsabil pentru acțiunea distructivă asupra ozonului, este atomul de Cl, din moleculele CFC-urilor.

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

 <p>Molecula de CFC este supusă radiațiilor ultraviolete</p>	 <p>Se eliberează Cl monoatomic</p>	 <p>Cl monoatomic interacționează cu molecula de ozon O<sub>3</sub></p>
 <p>Se formează O<sub>2</sub> și oxid de Cl</p>	 <p>Oxidul de Cl interacționează cu atomi de O liberi</p>	 <p>Se formează molecule de O<sub>2</sub> și se eliberează Cl monoatomic</p>

Sub acțiunea razelor ultraviolete provenite de la soare, din moleculele freonilor se eliberează Cl (clor monoatomic), deoarece din punct de vedere chimic, acesta prezintă o legătură foarte slabă (instabilă) în cadrul moleculelor de CFC. Clorul monoatomic reacționează chimic cu ozonul (O<sub>3</sub>), care se găsește în stratosferă și rezultă oxigen biatomic O<sub>2</sub> și oxizi de clor. În acest mod, se distruge treptat stratul de ozon al planetei, având un binecunoscut rol protector prin filtrarea radiațiilor ultraviolete, nocive pentru sănătatea umană. Problema este cu atât mai gravă cu cât oxizii de clor rezultați din reacția descrisă, nu sunt nici aceștia stabili și se descompun, eliberând din nou Cl. Se produc astfel reacții în lanț, prin care un singur atom de Cl poate să distrugă un număr impresionant de molecule de O<sub>3</sub>. Așa se explică apariția, deocamdată deasupra celor doi poli ai planetei a așa numitelor găuri în statul de ozon (zone în care perioade lungi din an ozonul lipsește complet). Fenomenul a fost posibil cu atât mai mult cu cât nu numai freonii, prin atomii de Cl, ci și alte substanțe chimice, în primul rând CO<sub>2</sub>, produc efecte asemănătoare.

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

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

În 1987, *Protocolul de la Montreal*, revizuit în iunie 1990, de *Reuniunea de la Londra*, a înghețat pentru câțiva ani utilizarea CFC-urilor înainte de interdicția definitivă a acestora. Ulterior, în 1992, *Reuniunea sub egida ONU, desfășurată la Copenhaga*, întârzierile programate la Londra, privind utilizarea CFC, au fost reduse.

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

- Pentru CFC:
  - oprirea producției începând din 31.12.1994;
  - interzicerea comercializării și utilizării, începând din 1.01.1999, cu o derogare pentru menținerea în funcțiune a instalațiilor existente, până în 31.12.1999.
- Pentru HCFC:
  - producția este autorizată până în 31.12.2014;

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

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

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

În natură există numeroase alte surse generatoare de Cl. Astfel cca. 20% din clorul prezent în stratosferă provine din erupțiile vulcanice, care pot accelera semnificativ procesul de reducere a grosimii stratului de ozon;

În timp ce grosimea stratului de ozon a fost în continuă scădere, o lungă perioadă de timp, emisiile de CFC au fost în continuă creștere, deci se poate concluziona că nu a existat o corelație directă între emisiile de CFC și problema ozonului;

Cu toate că se consideră că rolul ozonului este de a filtra radiațiile ultraviolete, nu este demonstrat clar că nivelul radiațiilor ultraviolete a crescut considerabil, ca urmare a reducerii grosimii stratului de ozon.

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

Degajări mult mai semnificative de CFC, corespund următoarelor ramuri industriale:

Industria microelectronică - utilizează freoni la spălarea microcircuitelor electronice;

Industria cosmetică - a utilizat freoni ca agent propulsor pentru substanțele active din spray-uri.

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

### 3.3.5. Domenii de utilizare a agenților frigorifici

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

**Tabelul 5** Domenii de utilizare a agenților frigorifici

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

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

**Tabelul 6** Domenii de utilizare a agenților frigorifici

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

### 3.3.6. Tabele și diagrame termodinamice ale agenților frigorifici

În vederea realizării calculelor termice ale ciclurilor după care funcționează instalațiile frigorifice, este necesară determinarea valorilor parametrilor termodinamici ai agenților frigorifici, în stările caracteristice ale acestor cicluri frigorifice. În acest scop, pot să fie utilizate tabele sau diagrame termodinamice. În continuare este prezentat câte un exemplu de tabel care prezintă valori ale parametrilor termodinamici pentru agenții frigorifici, în stări de saturație - tabelul 7, respectiv în stări de vapori supraîncălziți - tabelul 8. Ambele tabele au fost obținute cu ajutorul programului de calcul CoolPack, disponibil gratuit pe internet.

**Tabelul 7** Valori ale parametrilor termodinamici la saturație pentru R134a

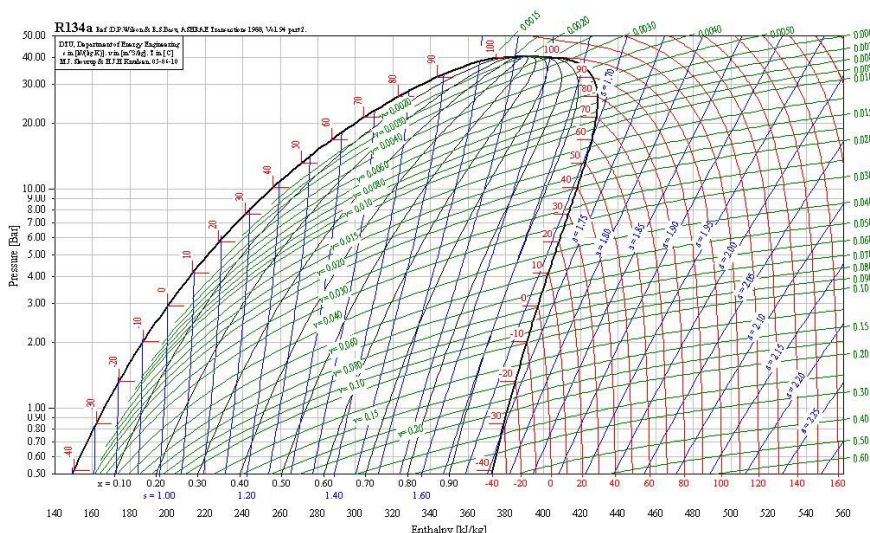
T	p	$v_l$	$v_g$	$h_l$	$h_g$	R	$s_l$	$s_g$
°C	Bar	dm <sup>3</sup> /kg	m <sup>3</sup> /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg K)	kJ/(kg K)
-40.00	0.516	0.7055	0.35692	149.97	372.85	222.88	0.8030	1.7589
-30.00	0.847	0.7202	0.22408	161.91	379.11	217.20	0.8530	1.7463
-20.00	1.330	0.7361	0.14641	174.24	385.28	211.04	0.9025	1.7362
-10.00	2.007	0.7533	0.09898	186.93	391.32	204.39	0.9515	1.7282
0.00	2.928	0.7721	0.06889	200.00	397.20	197.20	1.0000	1.7220
10.00	4.145	0.7927	0.04913	213.44	402.89	189.45	1.0480	1.7170
20.00	5.716	0.8157	0.03577	227.23	408.33	181.09	1.0954	1.7132
30.00	7.701	0.8416	0.02648	241.46	413.47	172.00	1.1426	1.7100
40.00	10.164	0.8714	0.01986	256.16	418.21	162.05	1.1896	1.7071
50.00	13.176	0.9064	0.01502	271.42	422.44	151.03	1.2367	1.7041



**Tabelul 8** Valori ale entalpiei vaporilor supraîncălziți pentru R134a

T	p	H gas
°C	Bar	kJ/kg
-20.000	1.000	386.5087911
-20.000	6.000	359.2485954
-20.000	11.000	390.0354785
-10.000	1.000	394.6698305
-10.000	6.000	373.7195771
-10.000	11.000	397.7614244

O altă metodă rapidă pentru estimarea mărimilor de stare ale agenților frigorifici, este utilizarea diagramelor termodinamice, care permit determinarea acestor mărimi pe cale grafică și în plus au avantajul că permit reprezentarea și studierea ciclurilor termodinamice ale instalațiilor frigorifice, respectiv pompelor de căldură. În tehnica frigului, cea mai utilizată diagramă termodinamică este diagrama presiune – entalpie, cu vaporile presiunii, reprezentate în scară logaritmică. Avantajul utilizării scării logaritmice, este că poate fi reprezentat un domeniu larg de presiuni, cu menținerea unei precizii de citire relativ bună, pentru întregul domeniu de presiuni. Aceste diagrame sunt denumite lgp-h, unde lgp indică scara logaritmică de reprezentare a presiunilor și h indică entalpia. În figura 3.25 este prezentată o asemenea diagramă lgp-h, pentru R134a, realizată tot cu ajutorul programului CoolPack.



**Fig. 3.25.** Diagrama lgp-h pentru R134a