

OBSAH

4	DRUHY A VLASTNOSTI CHLADÍV	2
4.1	Druhy chladív a ich označovanie	2
4.1.1	Systém označovania halogenovaných uhľovodíkov, ich zmesí a ďalších chladív	3
	Halogenované uhľovodíky	3
	Neazeotropne (<i>zeotropne</i>) a azeotropne zmesi halogenovaných uhľovodíkov	3
	Čisté nasýtené a nenasýtené uhľovodíky	4
	Ostatné chladivá	4
4.2	Vlastnosti chladív	4
4.2.1	Zmesi chladív	4
	Neazeotropne (<i>zeotropne</i>) zmesi chladív	5
	Azeotropne zmesi chladív	6
	Energetické zisky neazeotropnej zmesi chladív	7
	Azeotropne zmesi chladív	8
	Praktické použitie neazeotropnej zmesi chladív	8
	Pojem " <i>teplotný sklz</i> "	8
	Problém frakcionácie	8
	Vplyv použitia neazeotropných zmesí chladív na energetickú efektívnosť	9

4 DRUHY A VLASTNOSTI CHLADIV

4.1 Druhy chladiv a ich označovanie

Chladivom je pracovná látka, pomocou ktorej sa v chladiacom obehu uskutočňuje odvod tepla z chladenej látky do chladiva pri nižšom tlaku a teplote a prívod tepla z chladiva do chladiacej látky pri vyššom tlaku a teplote. Tento prívod a odvod tepla je okrem plynových obehov spojený so zmenou skupenstva chladiva (*vyparovanie pri prívode tepla do chladiva a kondenzácia pri odvode tepla z chladiva*).

Chladivá je možné podľa ich chemického zloženia rozdeliť na nasledovné skupiny:

- *plynné prvky a anorganické plyny,*
- *nasýtené a nenasýtené uhľovodíky,*
- *plno- a neplnohalogénované uhľovodíky a ich zmesi,*
- *fluórované étery a amíny.*

Až do tridsiatich rokov nášho storočia sa v kompresorových chladiacich zariadeniach používali ako chladivá predovšetkým amoniak (NH_3), oxid siričitý (SO_2), metylchlorid (CH_3Cl) a etylchlorid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), čo sú vysokojedovité a horľavé látky, ale s veľmi dobrými termodynamickými vlastnosťami pre dosiahnutie dobrej energetickej efektívnosti chladiacich obehov. V roku 1931 sa začala v USA výroba novej nejedovatej a nehorľavej látky, termodynamicky veľmi vhodnej pre kompresorové chladacie obeh - plne halogenizovaného derivátu metánu s obchodným názvom „freon 12“. Tak začala éra v súčasnosti najrozšírenejšej skupiny chladiv používaných v technickej praxi kompresorových chladiacich obehov - halogenovaných uhľovodíkov s výbornými termodynamickými aj inými vlastnosťami (*ako napríklad nejedovatosť, nehorľavosť, nevybušnosť, dobrá rozpustnosť s minerálnymi olejmi, malá korozívnosť a iné*).

Halogenované uhľovodíky

Dnes už samozrejme vieme, že halogenované uhľovodíky, ako v našej biosfére cudzie látky, majú nepriaznivé účinky na životné prostredie. Niektoré z nich (*tie, ktoré obsahujú v molekule atómy chlóru alebo brómu - pozri kapitolu č. 2*) rozkladajú stratosférickú ozónovú vrstvu a všetky spôsobujú tzv. skleníkový efekt (*globálne otepľovanie atmosféry*). Napriek tomu je aj v budúcnosti potrebné s halogenovanými uhľovodíkmi a ich zmesami počítat ako s najpoužívanejšími pracovnými látkami v chladiacich obehoch ako aj v niektorých ďalších energetických zariadeniach (*samozrejme len s tými, ktoré nespôsobujú rozpad ozónovej vrstvy*).

Halogenované uhľovodíky používané ako chladivá sú deriváty metánu (CH_4), etánu (C_2H_6) alebo propánu (C_3H_8), ktoré vznikli nahradením niektorých alebo všetkých atómov vodíka atómami chlóru, fluóru alebo brómu. Ak sú v molekule uhľovodíka nahradené všetky atómy vodíka hovoríme o plne halogenovaných uhľovodíkoch (*anglické označenie CFC - ChloroFluoroCarbons, nemecké FCKW - FluoroChloroKohlenWasserstoffe*), v prípade, že v molekule zostal aspoň jeden atóm vodíka hovoríme o čiastočne halogenovanom uhľovodíku (*anglicky HCFC - HydroChloroFluoroCarbons, nemecky HFCKW - teil-halogenierte FluoroChloroKohlen- Wasserstoffe*). Ak v molekule halogenovaného uhľovodíka boli atómy vodíka nahradené iba fluórom, hovoríme o fluorovaných uhľovodíkoch (*anglicky HFC - HydroFluoroCarbons, nemecky HFKW - FluoroKohlenWasserstoffe*).

Halogenované uhľovodíky používané ako chladivá sú širšej technickej verejnosti známe najmä pod obchodnými názvami súčasných výrobcov ako KALTRON (*Kali-Chemie A.G.*), KLEA (*ICI Klea*), FORANE (*ELF Atochem*), FRIGEN (*Hoechst-Gruppe*), ARCTON

(*Imperial Chem.Ind.*), MP, HP (*Du Pont/Suva*), LEDON (*Spolek pro chem.výrobu*) a ďalšími, doplnenými číslami označujúcimi jednotlivé deriváty.

Pri predpokladanom posune priorít v najbližšej budúcnosti čo sa týka hodnotenia skleníkového efektu na základe hodnoty TEWI, je potrebné pri náhradách plne halogenovaných uhľovodíkov CFC (*výroba a obchodovanie s nimi je už vzhľadom na ich pôsobenie na ozónovú vrstvu Zeme zakázané na základe medzinárodných dohôd od roku 1996 - pozri kapitolu č. 3 Právne normy*) uvažovať aj s niektorými toxickými a horľavými látkami, ako sú staré prírodné chladivá - amoniak, propán, bután, izobután a oxid uhličitý. Použitie uvedených chladiv je v niektorých oblastiach mimoriadne zaujímavé vzhľadom na ich výborné termodynamické vlastnosti (*napríklad amoniak v chladiacich zariadeniach veľkých výkonov, bután, izobután resp. ich zmesi v domácich chladničkách - praktické aplikácie najmä v SRN*).

4.1.1 Systém označovania halogenovaných uhľovodíkov, ich zmesí a ďalších chladiv

Podľa normy ISO 817/1996 značenie halogenovaných uhľovodíkov formou písmenového označenia prvkov, ktoré sú v molekule chladiva obsiahnuté (*ako už uvedené CFC, HCFC a podobne*) nie je povolené v publikáciách technického charakteru, ale len pre netechnické pojednania (*napríklad pre ekologické vplyvy a podobne*).

Platný systém označovania halogenovaných uhľovodíkov podľa normy (*tiež značenie ASHRAE*) je nasledovný:

K označeniu chladiva sa jednotne používa písmeno R (*z anglického refrigerant - chladivo*) a číselné označenie podľa nasledovného systému:

Halogenované uhľovodíky

U halogenovaných uhľovodíkov trojčíslicie XYZ, kde X značí počet atómov uhlíku zmenšený o číslo 1 (*ak je $X=0$ nepíše sa*), Y značí počet atómov vodíku zväčšený o číslo 1 a Z značí počet atómov fluóru. Ak je ďalším halovým prvkom obsiahnutým v molekule uhľovodíku chlór, počet atómov sa v číselnom označení neuvádza a vypočíta sa z počtu atómov pôvodného nasýteného uhľovodíka vzorca $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Ak je namiesto chlóru v molekule uhľovodíku bróm, je systém výpočtu rovnaký, ale za číselné označenie sa pripojuje písmeno B a údaj o počte atómov brómu.

Halogenderiváty nenasýtených uhľovodíkov vzorca C_nH_{2n} majú pred rovnako tvoreným číselným označením predradenú číslicu 1. Malé písmeno alebo skupina písmien a, b, c a pod. za číselným znakom označuje izoméry v poradí klesajúcej symetrie. Cyklické deriváty majú medzi písmenom R a číselným znakom vložené písmeno C.

Príklady značenia:

R 11 ... CCl_3F	R 13B1 ... CBrF_3	R C318 ... C_4F_8
R 12 ... CCl_2F_2	R 134a ... $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	R 225ca ... $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_5$
R 22 ... CHClF_2	R 142b ... $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}_2$	R 1130 ... $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

Neazeotropné (zeotropné) a azeotropné zmesi halogenovaných uhľovodíkov

Neazeotropné (zeotropné) zmesi halogenovaných uhľovodíkov (*ich zloženie sa pri zmene skupenstva mení a dochádza k tzv. teplotnému skľu - pozri podrobné vysvetlenie v ďalšom*) sú označované číselným radom 400, azeotropné zmesi (*majú rovnaké zloženie kvapalnej a plynnej fáze pri zmene skupenstva a chovajú sa ako čisté chladivá*) sú označované poradovo číselným radom 500.

Čisté nasýtené a nenasytené uhľovodíky

Čisté nasýtené a nenasytené uhľovodíky s výnimkou butanu a izobutanu sa označujú rovnakým systémom použitím písmena R a trojčísliá XYZ ako halogenované uhľovodíky.

Ostatné chladivá a prehľad chladív

Pre ostatné chladivá (*plynné prvky, anorganické plyny a iné*) je navrhnuté používať označenie písmenom R s číslom 7 a údajom zaokrúhlenej mólovej hmotnosti.

Prehľad základných druhov chladív s označením podľa ISO 817/1996, ako aj slovným názvom a chemickým vzorcom respektíve zložením zmesi je uvedený na záver kapitoly v tabuľke 4.1 - Prehľad chladív.

4.2 Vlastnosti chladív

Požiadavky, ktoré rozhodujú o účelnom a efektívnom použití jednotlivých chladív v chladiacich obehoch sú:

- ♦ *termodynamické vlastnosti (tlaky a teploty bodu varu a tuhnutia, kritické parametre, objemová chladivosť, termodynamická dokonalosť a ďalšie),*
- ♦ *fyzikálne a chemické vlastnosti (elektrické vlastnosti, rozpustnosť s vodou a olejmi, horľavosť, výbušnosť, stabilita, pôsobenie na konštrukčné materiály a ďalšie),*
- ♦ *fyziologické pôsobenie na ľudský organizmus,*
- ♦ *ekologické vlastnosti (pôsobenie na rozpad ozónovej vrstvy a globálne otepľovanie atmosféry Zeme),*
- ♦ *cena a dostupnosť.*

Žiadne chladiivo nemá všetky optimálne vlastnosti pre praktické použitie v chladiacom obeh. Voľba druhu chladiwa je komplexnou technicko-ekonomickou úvahou, v ktorej je potrebné uplatniť všetky rozhodujúce hľadiská s ohľadom na konkrétne podmienky použitia v danom chladiacom systéme, ktoré môžu byť obecné veľmi rôzne pre jednotlivé zariadenia. Je zrejmé, že v budúcnosti sa budú v širšej miere používať nielen halogenované uhľovodíky s čo najmenšími škodlivými ekologickými vplyvmi, ale aj staré prírodné chladivá bez ekologicky škodlivých vplyvov, ako už spomínaný amoniak, bután, izobután, CO₂ a ďalšie, do úvahy pripadá pre špeciálne prípady aj vzduch a voda, ktoré sú najdostupnejšími prírodnými a plne ekologicky nezávadnými látkami. Základné termofyzikálne vlastnosti jednotlivých druhov chladív sú uvedené v tabuľke 4.2 - Prehľad základných termofyzikálnych vlastností chladív.

V súčasnosti sa ako najvhodnejšími náhradami za ekologicky neprijateľné halogenované uhľovodíky ukazujú prechodné (*s malým pôsobením na rozpad ozónovej vrstvy*) aj trvalé (*s nulovým pôsobením na ozónovú vrstvu*) náhrady z oblasti azeotropných aj neazeotropných (zeotropných) zmesí halogenovaných uhľovodíkov. Ich termodynamické vlastnosti súvisia s možnosťami efektívneho použitia ako náhrad v prevádzkovaných zariadeniach aj ako chladív v novoprojektovaných systémoch. Vplyv týchto vlastností na energetickú efektívnosť praktického použitia v chladiacom obehu je pomerne zložitý a závislý od ďalších podmienok aplikácie a preto sú tieto vlastnosti v ďalšom podrobnejšie objasnené.

4.2.1 Zmesi chladív

Hlavné termodynamické vlastnosti zmesi chladív si vysvetlíme na príklade binárnej (*dvojzložkovej*) zmesi. Koncentráciu zmesi vyjadrujeme najčastejšie pomerom hmotnosti alebo mólovej hmotnosti jednej zložky k rovnakému údaju pre celú zmes. Pri miešaní dvoch látok vzniká heterogénna zmes (*disperzná sústava*), alebo roztok, čo je zmes homogénna

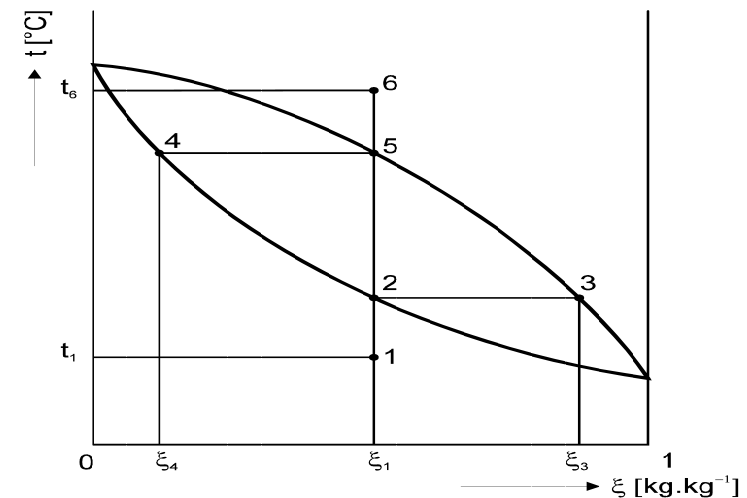
podľa jej chemických aj fyzikálnych vlastností a nemožno ju mechanicky rozložiť na jednotlivé zložky, preto sa roztok považuje za jednu fázu. Zložky môžu byť miešateľné buď neobmedzene (*v ľubovoľnom pomere za všetkých tlakov a teplôt*), alebo v obmedzenom pomere. Oblasti nemiešateľnosti sú potom definované v súradniciach tlaku, teploty a koncentrácie. V oblasti chladiacich obehov sa zameriavame na roztoky s neobmedzenou miešateľnosťou.

Vzájomné miešanie zložiek je spojené s objemovými a tepelnými zmenami. Pri zmiešavaní sa buď vyvíja zmiešavacie teplo (*definované ako rozdiel entalpie roztoku a súčtu entalpií obidvoch zložiek*), alebo sa zmiešavacie teplo spotrebuje z okolitého prostredia. Pre teóriu chladiacich obehov je podstatné chovanie binárnych zmesí chladív pri zmene skupenstva.

Neazeotropne (zeotropne) zmesi chladív

Priebeh kriviek fázovej rovnováhy vriacej kvapaliny a sýtej pary roztokov, ktoré nazývame neazeotropnými (*zeotropnými*) je znázornený v diagrame teplota (T) - koncentrácia (ξ) na obrázku 4.1. Takýto diagram je zostrojený pre určitý konštantný tlak. Pri ohreve roztoku zloženia ξ₁ začne vznikáť po dosiahnutí teploty varu T₂ para zloženia ξ₃, teda bohatšia zložkou, ktorá má za daného tlaku nižšiu teplotu varu. Ďalším prívodom tepla podiel tejto zložky v kvapaline aj pare klesá až do stavu 5 (*stav pary*) respektíve 4 (*stav posledných kvapiek*). Úplným vyparením vzniká para pôvodného zloženia. Obrátený pochod (kondenzácia) prebieha rovnako v obrátenom zmysle za znižujúcej sa teploty.

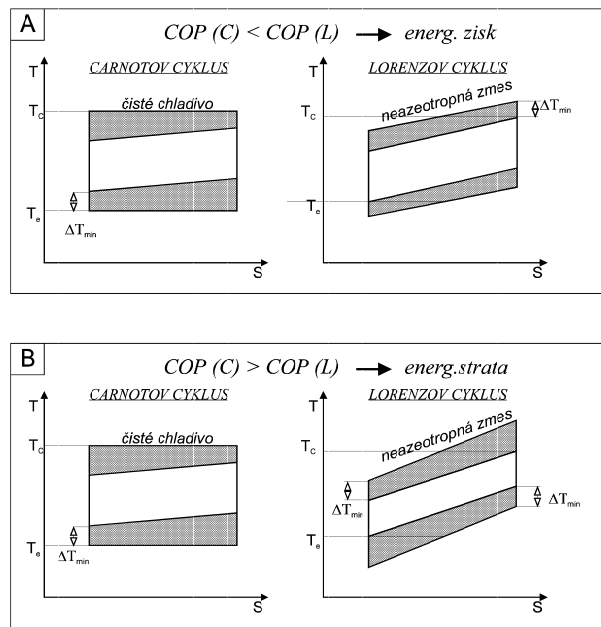
Z uvedeného je zrejmé, že v neazeotropných zmesiach sa zloženie kvapalnej a plynnej fázy pri zmene skupenstva mení a dochádza k tzv. teplotnému sklzu (*rozdiel teplôt v bode 5 a 2 na obrázku 4.1*). Zmena fázy za konštantného tlaku (*var vo výparníku a kondenzácia v kondenzátore chladiaceho obehu*) teda neprebieha pri konštantnej teplote, ale v teplotnom intervale, ktorý sa znižuje s postupujúcou kondenzáciou a zväčšuje s postupujúcim vyparovaním.



Obrázok 4.1 Krivky fázových rovnôh neazeotropných roztokov v T - ξ diagrame

Neazeotropne zmesi chladiv je možné efektívne použiť v sorpčných aj parných kompresorových chladiacich obehoch, ale je potrebné si uvedomiť, že ich vplyv na energetickú efektívnosť pri použití v kompresorových chladiacich obehoch môže byť pozitívny aj negatívny, ako vyplýva z nasledovnej termodynamickkej analýzy.

Termodynamická analýza vplyvu použitia neazeotropnej (zeotropnej) zmesi chladiv v parnom kompresorovom obehú vyplýva z porovnania výkonového čísla COP pre čisté chladivo a predmetnú neazeotropnu zmes pri rovnakej strednej kondenzačnej (T_c) a výparnej (T_e) teplote. Toto porovnanie je vykonané na obrázku 4.2 pre teoretický porovnávací Carnotov (pre *jednozložkové chladivo*) a Lorenzov (pre *neazeotropnu zmes*) cyklus v T - s diagrame, kde je znázornený energetický zisk ($COP(C)$ pre Carnotov cyklus je menší ako $COP(L)$ pre Lorenzov cyklus) a energetická strata ($COP(C) > COP(L)$) pri použití neazeotropnej zmesi. Uvedené zisky, resp. straty sú dané porovnaním vyšrafovaných plôch v T-s diagrame medzi priebehmi teplôt chladiva a chladiacej látky v kondenzátore respektíve výparníku daného chladiaceho obehú. Väčšia plocha odpovedá väčšej energetickej strate, ktorá sa prejaví znížením výkonového čísla COP.



Obrázok 4.2 Porovnanie Carnotovho a Lorezovho obehú pre čisté chladivo a neazeotropnu zmes chladiv v T-s diagrame.

V hornej časti obrázku 4.2 je znázornený taký priebeh teplôt chladiva a chladiacej, resp. chladenej látky vo výparníku a kondenzátore, že dochádza pri použití neazeotropnej zmesi k energetickému zisku (*menšia vyšrafovaná plocha v T-s diagrame pre neazeotropnu zmes ako pre čisté chladivo*), v spodnej časti schémy na obrázku 4.2 sú znázornené také teplotné pomery energetických tokov vo výmenníkoch tepla, že dochádza pri použití

neazeotropnej zmesi k energetickej strate (*väčšia vyšrafovaná plocha v T-s diagrame pre neazeotropnu zmes ako pre čisté chladivo*) v porovnaní s použitím čistého chladiva.

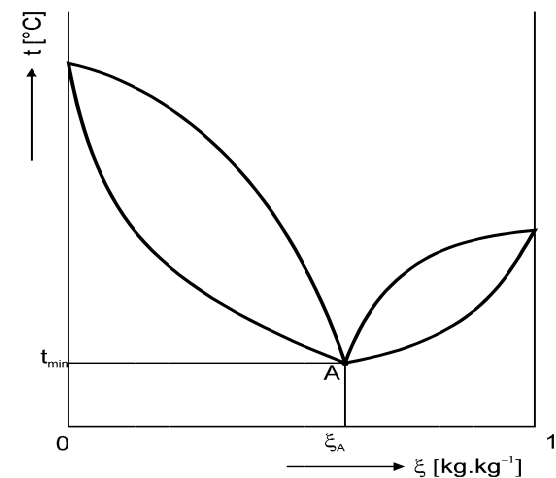
Na priebeh teplôt energetických tokov jednotlivých médií v kondenzátore a výparníku vplyvajú nielen termofyzikálne vlastnosti použitého chladiaceho média, ale aj ďalšie rôznorodé špecifické podmienky aplikácie, najmä geometrické podmienky konštrukcie výmenníkov tepla (*pre dosiahnutie energetického zisku je nutné najmä použitie protiprúdnych usporiadaní tokov jednotlivých médií, ako bude uvedené v ďalšom*).

Energetické zisky neazeotropnej zmesi chladiv

Z uvedeného vyplýva, že použitím neazeotropnej zmesi chladiv v parných kompresorových obehoch je možné dosahovať energetické zisky v porovnaní s použitím čistého jednozložkového chladiva len za určitých špecifických podmienok. Pri nevhodnom použití neazeotropnej zmesi (čo je najčastejšie prípad náhrady starého neekologického chladiva v stávajúcom chladiacom systéme neazeotropnou zmesou chladiv systémom „drop-in“) dôjde k zníženiu energetickej efektívnosti zariadenia, teda k zvýšeniu spotreby pohonnej energie na jednotku chladiaceho výkonu.

Pre rôznorodý vplyv, ktoré na dosiahnutie energetickej úspory alebo straty použitím neazeotropných zmesí chladiv pôsobia, je potrebné prevádzku takéhoto chladiaceho obehú matematicky simulovať na počítači a potom overiť experimentálnym meraním. Matematická simulácia vyžaduje znalosť presných hodnôt termofyzikálnych vlastností chladiv a ich zmesí, samozrejme taktiež softwarovo spracovaných.

Z uvedeného teoretického rozboru termodynamického vplyvu použitia neazeotropných zmesí chladiv v parných kompresorových chladiacich obehoch na ich energetickú efektívnosť vyplývajú výhody aj nevýhody použitia takýchto zmesí chladiv (*nevýhody najmä pri použití v existujúcich chladiacich systémoch, ako náhrada za ekologicky škodlivé chladivá*), ako aj praktické postupy pri manipulácii s týmito chladivami v prevádzke chladiacich systémov, ktoré umožnia eliminovať nevýhody použitia takýchto chladiv na minimum.



Obrázok 4.3 Krivky fázových rovnôh pri azeotropných roztokoch v T - ξ diagrame

Azeotropne zmesi chladív

V prípade, že priebeh krivky vriacej kvapaliny zmesi chladív má maximum, alebo minimum v rozmedzí koncentrácií zmesi $0 < \xi_{az} < 1$ (okrem krajných hodnôt 0 a 1), ako je znázornené na obrázku 4.3, hovoríme o azeotropnom roztoku (azeotropnej zmesi chladív). V azeotropnom bode sa roztok chová ako jednozložkový (teplota roztoku pri skupenskej premene vo výparníku a kondenzátore zostáva konštantná), pretože fázovo rovnovážna para má to isté zloženie. Z toho vyplýva, že tepelnou cestou nie je možné takýto roztok pri danom zložení zmesi rozložiť na jednotlivé zložky, preto sa takéto roztoky nemôžu použiť ako pracovné látky v sorpčných obehoch, kde sa teda výhradne používajú neazeotropne (zeotropne) zmesi chladív.

Praktické použitie neazeotropných zmesí chladív

Ako už bolo vysvetlené v predchádzajúcom, v neazeotropných zmesiach sa zloženie kvapalnej a plynnej fázy pri zmene skupenstva mení a dochádza k tzv. teplotnému sklzu. V dôsledku rôznych teplôt varu jednotlivých zložiek zmesi má parná a kvapalná fáza za rovnováhy rôzne zloženie, parná fáza obsahuje väčšie množstvo ľahšie odpariteľnej zložky, zatiaľ čo kvapalina je bohatšia na zložku ťažšie odpariteľnú (pozri obrázok 4.1). Tento jav je tzv. fenomén frakcionácie, ktorý spolu s teplotným sklzom má nasledovné vplyvy na praktické priemyselné využitie neazeotropných (zeotropných) chladív v systémoch chladiacich a klimatizačných zariadení príp. tepelných čerpadiel.

Pojem „teplotný sklz“

Väčšinou sa používa voľne v zmysle rozdielu vstupnej a výstupnej teploty z výmenníka tepla - výparníka chladiaceho obehu, k čomu dochádza, ako už bolo uvedené, v dôsledku rozdielných teplôt varu kvapaliny jednotlivých zložiek zmesi danej koncentrácie. Rozsah teplôt varu je väčší ako vyššie definovaný a v praxi používaný pojem teplotného sklzu, ale rozdiel nie je veľký (10 až 20 %). Viacerých zeotropne zmesi používané v chladiacej technike majú teplotný sklz veľmi malý (pozri tabuľku 4.2), ak dosahuje hodnoty do cca 1 °C hovoríme o „blízko azeotropných zmesiach“ (z anglického „near azeotropic mixtures“). Takéto neazeotropne zmesi sa prakticky chovajú ako azeotropne, teda ako čisté chladivá, samozrejme len pre dané zloženie zmesi.

Nezanedbateľná hodnota teplotného sklzu môže posunúť oblasť efektívneho prehriatia na výstupe z výparníka a preto je potrebné vykonať nastavenie respektíve výmenu expanzného ventilu väčšinou v zmysle zvýšenia prehriatia na výstupe z výparníka. Skutočná hodnota tohto zvýšenia je závislá nielen od veľkosti teplotného sklzu, ale aj od konštrukcie zariadenia, prevádzkových podmienkach a od konfigurácie výparníka. Teplotný sklz môže ďalej spôsobiť nadmerné namázanie výparníka na vstupe chladiva (kde je nižšia teplota ako na výstupe) a problémy pri odmŕzaní cyklu. Tento problém sa dá riešiť nastaviteľným rebrovaním, respektíve nastavením kvality vstupujúcej zmesi nastavením tlaku vo výparníku.

Problém frakcionácie

Problém frakcionácie neazeotropnej (zeotropnej) zmesi chladív sa prejavuje najmä v zariadeniach so zaplaveným výparníkom, menej v priamych expanzných systémoch. Ide o to, že v systémoch, kde dochádza k zadržovaniu kvapaliny vo výparníku alebo sacom zbierači chladiva, nie je zloženie cirkulujúceho chladiva rovnaké ako v pôvodnej zmesi. Cirkulujúce chladivo sa obohacuje o najprchavejšiu zložku zmesi a kvapalina zostávajúca vo výparníku je pri ustálenom stave obohacovaná o najmenej prchavú zložku. Výsledkom je rast tenzie pár cirkulujúceho chladiva a zvyšovanie sacieho a výtlačného tlaku. Preto je nutné zaistiť rýchle premiešavanie chladiva vstupujúceho do výparníka, čo zmenší veľkosť

difúzneho odporu kvapaliny pre prestup tepla. Pri dôslednom premiešavaní je možné dosiahnuť prakticky konštantnú teplotu varu zeotropnej zmesi a teda nulový teplotný sklz.

Na problém frakcionácie majú veľký vplyv netesnosti v chladiacom systéme, pretože úniky cirkulujúceho chladiaceho média majú za následok zmenu zloženia zmesi za prevádzky zariadenia, čo vedie k zníženiu chladiaceho výkonu zariadenia a servisným problémom. V prípade takého úniku, kedy zloženie cirkulujúceho média je rovnaké, ako zloženie pri plnení, je možné únik chladiva odstrániť doplnením chladiva s pôvodným zložením normálnou doplnovacou technikou. Problém frakcionácie chladiva je potrebné brať taktiež do úvahy pri manipulácii s neazeotropnými chladivami - pri plnení chladiacich systémov z plniacich nádob s chladivom. Pri odoberaní kvapalného chladiva z plniacej nádoby sa zloženie pár chladiva so zmenou odobranej hmotnosti mení, ale zloženie kvapaliny zostáva v blízkosti menovitého zloženia zmesi. Z toho vyplýva, že zeotropné chladivá sa musia odoberať z plniacich nádob v kvapalnej fáze. To sa najľahšie vykoná plnením kvapaliny priamo do vysokotlakačnej časti zariadenia. Je taktiež možné vykonať plnenie do sacieho okruhu pomocou odparovania kvapaliny pred jej vstupom do zariadenia použitím ihlového ventilu, alebo iným spôsobom pomocou vyparovacieho zariadenia.

Vplyv použitia neazeotropnej zmesi chladív na energetickú efektívnosť zariadenia

Ako už bolo vysvetlené, môže byť pozitívny aj negatívny v závislosti od termofyzikálnych parametrov danej zmesi ako aj od ďalších parametrov aplikácie v konkrétnom chladiacom systéme, čo pre zhodnotenie vyžaduje použiť matematickú simuláciu prevádzky takéhoto systému. Jednoznačne ale treba konštatovať, že využitie teoretického potenciálu zeotropných chladív s teplotným sklzom pre zvýšenie energetickej efektívnosti existujúceho chladiaceho systému je možné len za predpokladu nastavenia optimálnej hodnoty prehriatia pár chladiva na výstupe z výparníka a optimálneho podchladenia kondenzátu pred vstupom do expanzného ventilu ako aj prispôbenie konštrukcie výparníkov na systém protiprúdych výmenníkov tepla (čo je základným predpokladom využitia teplotného sklzu priblížením sa Lorenzovmu obehu podľa časti B obrázku 4.2).

Experimentálne merania dokázali vplyv uvedených opatrení na zvýšenie energetickej efektívnosti chladiacich systémov o 5 až 6 %. Zvýšenie energetickej efektívnosti novoprojektovaných chladiacich systémov s neazeotropnými chladivami v porovnaní s použitím jednozložkových alebo azeotropných chladív môže dosiahnuť ešte vyššie hodnoty, vývoj v tejto oblasti vyžaduje nielen matematickú simuláciu takýchto systémov s presnými hodnotami termofyzikálnych vlastností použitých zmesí, ale aj náročné experimentálne merania a skúšky.

Literatúra

- [1]. Dvořák, Z.: Základy chladicí techniky. SNTL/ALFA, Praha 1986
- [2]. Mečárik, K., Masaryk, M.: Thermodynamic properties of Refrigerant R11, R12, R13, R14, R22, R23, R113, R500 and R 502. Heat Recovery Systems & CHP, Vol.11, No. 2/3, 1991
- [3]. Hoechst Aktiengesellschaft, D -65926, Frankfurt am Main, (katalogové materiály spol. Hoechst), 1993
- [4]. ICI Klea, P.O. Box 14, Cheshire WA7 RQG, England (katalogové materiály spol.ICI), 1998
- [5]. Elf Atochem, 95, rue Danton, 92300 Levallois-Perret, France (katalog spol.Elf Atochem), 1996
- [6]. Bulletin of the IIR, 177 boulevard Malesherbes, 75017 Paris, Review Articles 1997/1998
- [7]. Havelský, V., Mečárik, K.: Energetické a ekologické hľadiská rozvoja chladiacej techniky. Vedecko-technický seminár „Dni novej techniky Calex 95“, Zlaté Moravce 28.-30.6.1995
- [8]. Sběr a náhrady chladiv (ekologické a technické požadavky). Podklady pro přeškolení servisní sítě v rámci projektu GET GRANT 28661, Svaz chladicí a klimatizační techniky, Praha 1997

Tabuľka 4.1 Prehľad jednotlivých druhov chladív

Plynné prvky, anorganické plyny a iné		
R 702n	normálny vodík	n-H ₂
R 702p	paravodík	p-H ₂
R 704	helium	He
R 717	amoniak	NH ₃
R 718	voda	H ₂ O
R 720	neon	Ne
R 728	dusík	N ₂
R 729	vzduch	
R 732	kyslík	O ₂
R 740	argon	Ar
R 744	oxid uhličitý	CO ₂
R 746	hexafluorid síry	SF ₆
Nasýtené a nenasýtené uhľovodíky		
R 50	methán	CH ₄
R 170	ethán	C ₂ H ₆
R 290	propán	C ₃ H ₈
RC 290	cyklopropán	C ₃ H ₆
R 600	n-bután	n-C ₄ H ₁₀
R 600a	izobután	iso-C ₄ H ₁₀
R 1150	ethylén	C ₂ H ₄
R 1270	propylén	C ₃ H ₆
Halogenované uhľovodíky		
R 10	tetrachlórmétán	CCl ₄
R 11	trichlórfuórmétán	CCl ₃ F
R 12	dichlórdifluórmétán	CCl ₂ F ₂
R 13	chlórt trifluórmétán	CClF ₃
R 12B1	difluorodibromoetan	CBr ₂ F ₂
R 13B1	brómt trifluórmétán	CBrF ₃
R 14	carbonterafluorid	CF ₄
R 20	trichlóretán	CHCl ₃
R 21	dichlórfuórmétán	CHCl ₂ F
R 22	chlórdifluórmétán	CHClF ₂
R 23	trifluórmétán	CHF ₃
R 30	dichlóretán	CH ₂ Cl ₂
R 31	chlórfuórmétán	CH ₂ ClF
R 40	chlóretán (<i>methylchlorid</i>) CH ₃ Cl	
R 41	fluórmétán	CH ₃ F
R 113	1,1,2-trichlór-1,2,2-trifluóretán	C ₂ Cl ₃ F ₃
R 114	1,2-dichlór-1,1,2,2-tetrafluóretán	C ₂ Cl ₂ F ₄
R 114B2	1,2-dibrom -1,1,2,2-tetrafluóretán	C ₂ Br ₂ F ₄
R 115	1-chlór-1,1,2,2,2-pentafluóretán	C ₂ ClF ₅
R 116	hexafluóretán	C ₂ F ₆

R 123	1,1-dichlór-2,2,2-trifluóretán	CHCl ₂ -CF ₃
R 123a	1,2,2-trifluór-1,2-dichlóretán	CHClF-CClF ₂
R 124	1,1,2,2-tetrafluórchlóretán	CHF ₂ -CClF ₂
R 125	pentafluóretán	CHF ₂ -CF ₃
R 133a	trifluórmonochlóretán	CH ₂ Cl-CF ₃
R 133aB1	trifluórmonobrómetán	CF ₃ -CH ₂ Br
R 134	1,1,2,2-tetrafluóretán	CHF ₂ -CHF ₂
R 134a	1,1,1,2-tetrafluóretán	CH ₂ F-CF ₃
R 141b	1,1-dichlór-1-fluóretán	CH ₃ -CCl ₂ F
R 142b	1,1-difluór-1-chlóretán	CH ₃ -CClF ₂
R 143a	1,1,1-trifluóretán	CF ₃ HCH ₂ F
R 152	difluóretán	CH ₂ FCH ₂ F
R 152a	1,1-difluóretán	CHF ₂ -CH ₃
R 160	chlóretán (<i>ethylchlorid</i>) C ₂ H ₅ Cl	
R 214	tetrafluórtetrachlópropán	CF ₂ Cl-CF ₂ -CCl ₃
R 215	pentafluórttrichlópropán	C ₃ Cl ₃ F ₅
R 216	1,1,1,2,3,3-hexafluór-2,3-dichlópropán	C ₃ Cl ₂ F ₆
R 217	heptafluórchlópropán	C ₃ ClF ₇
R 218	octafluórpropán	CF ₃ -CF ₂ -CF ₃
R 225ca	dichlórpentafluórpropán	CF ₃ -CF ₂ -CHCl ₂
R 227	1,1,1,2,3,3,3-heptafluórpropán	CF ₃ -CHF-CF ₃
R 236ca	hexafluórpropán	CHF ₂ -CF ₂ -CHF ₂
R 245ca	1,1,2,2,3-pentafluórpropán	CHF ₂ -CF ₂ -CH ₂ F
R 254ea	tetrafluórpropán	CF ₂ -HCF-CF ₂ H
R 272ea	difluórpropán	CH ₂ F-CHF-CH ₃
R 1130	dichlóretylén	C ₂ H ₂ Cl ₂
R 1132a	difluóretylén	CH ₂ -CF ₂
RC 318	octafluórcyklobután	C ₄ F ₈

Neazeotropne (zeotropne) zmesi halogenovaných uhľovodíkov

	Jednotlivé chladivá	Zloženie hmotn. podielov v %
R 401	R - 22 / 152a / 124	(33 / 15 / 52)
R 401A	R - 22 / 152a / 124	(52 / 15 / 33)
R 401B	R - 22 / 152a / 124	(61 / 11 / 28)
R 401C	R - 22 / 152a / 124	(33 / 15 / 52)
R 402A	R - 125 / 290 / 22	(60 / 02 / 38)
R 402B	R - 125 / 290 / 22	(38 / 02 / 60)
R 403A	R - 290 / 22 / 218	(6 / 74 / 20)
R 403B	R - 290 / 22 / 218	(6 / 55 / 39)
R 404A	R - 125 / 143a / 134a	(44 / 52 / 4)
R 405A	R - 22 / 152a / 142b / C318	(45 / 7 / 5,5 / 42,5)
R 407A	R - 32 / 125 / 134a	(20 / 40 / 40)
R 407B	R - 32 / 125 / 134a	(10 / 70 / 20)
R 407C	R - 32 / 125 / 134a	(23 / 25 / 52)

R 408A	R - 22 / 125 / 143a	(47 / 7 / 46)
R 409A	R - 22 / 124 / 142b	(60 / 25 / 15)
R 410A	R - 32 / 125	(50 / 50)
R 410 B	R - 32 / 125	(45 / 55)
<i>Azeotropne zmesi halogenovaných uhľovodíkov</i>		
R 500	R - 12 / 152a	(78 / 22)
R 501	R - 22 / 12	(75 / 25)
R 502	R - 22 / 115	(48,8 / 51,2)
R 503	R - 23 / 13	(40,1 / 59,9)
R 504	R - 32 / 115	(48,2 / 51,8)
R 506	R - 31 / 114	(50,1 / 44,9)
R 507	R - 125 / 143a	(50 / 50)
R 508	R - 116 / 23	(61 / 39)

4

Tabuľka 4.2 Prehľad základných termofyzikálnych vlastností chladiv

Chladiivo	Chem. vzorec	Mol. hmotnosť	Teplota	Norm. bod	Kritické parametre		
		M [g/mol]			T _c [°C]	p _c [kPa]	ρ _c [kg/m ³]
R 10	CCl ₄	153,822		76,73	283,21	4560	558
R 11	CCl ₃ F	137,368	-111,0	23,74	198,01	4410	554
R 12	CCl ₂ F ₂	120,913	-157,8	-29,78	111,83	4129	568
R 12B1	CB ₂ F ₂	165,37	-160,5	-3,88	154,6	5027,7	713
R 13	CClF ₃	104,459	-181,15	-79,94	28,72	3875,5	525
R 13B1	CF ₃ Br	148,93	-168,15	-57,98	67,01	3964,5	774,9
R 14	CF ₄	88,0	-184,15	-128,04	-45,54	3740	630
R 20	CHCl ₃	119,377	61,13	263,21		5370	500
R 21	CHCl ₂ F	102,923	-135,0	-13,6	178,41	5184	524
R 22	CHClF ₂	86,468	-160,0	-40,81	96,15	4990	515
R 23	CHF ₃	70,014	-82,15	25,85		4815	529
R 32	CH ₂ F ₂	52,024	-136,1	-51,65	78,11	5777	424
R 40	CH ₃ Cl	50,488	-91,5	-24,0	143,1	6678	363
R 41	CH ₃ F	34,033	-123,44	41,84		5600	300
R 50	CH ₄	16,043	-182,55	-161,48	-82,58	4599	163
R 113	C ₂ Cl ₃ F ₃	187,375	-35,0	47,64	214,11	3410	575
R 114	C ₂ Cl ₂ F ₄	170,921	-94,0	3,59	145,59	3248	576
R 115	C ₂ ClF ₅	154,467	-106,0	-37,94	79,78	3118	557
R 116	C ₂ F ₆	138,012	-78,24	19,89		3042	622
R 123	C ₂ HCl ₂ F ₃	152,931	-107,0	27,82	183,68	3732	550
R 123a	C ₂ HCl ₂ F ₃	152,931	29,54	188,41		3500	550
R 124	C ₂ HClF ₄	136,476	-199,0	-10,15	122,21	4058	566
R 125	C ₂ HF ₅	120,022	-103,0	-48,49	66,02	3618	568
R 126	C ₂ Cl ₂ F ₃	220,93	-125,15	35,26	180,34	2754,2	574,4
R 134	C ₂ H ₂ F ₄	102,031	-89,0	-22,99	118,59	4606	536
R 134a	C ₂ H ₂ F ₄	102,031	-103,0	-26,08	101,12	4065	511
R 141b	C ₂ H ₃ Cl ₂ F	116,950	-103,3	32,1	204,16	4250	461
R 142b	C ₂ H ₂ ClF ₂	100,495	-131,0	-9,75	137,11	4040	446
R 143a	C ₂ H ₃ F ₃	84,041	-111,3	-47,23	72,82	3769	429
R 152a	C ₂ H ₄ F ₂	66,051	-117,0	-24,05	113,26	4512	368

R 170	C ₂ H ₆	30,07	-183,35	-88,94	32,19	4871,4	206,7
R 218	C ₃ F ₈	188,03	-183,0	-36,7	71,9	2680	613,9
R 225ca	C ₃ HCl ₂ F ₅	202,938	50,09	203,56	3060	556	
R 227ea	C ₃ HF	170,04	-126,8	-18,3	102,8	2943	580
R 245ca	C ₃ H ₃ F ₅	134,06	-73,8	25,0	178,4	3860	529
R 290	C ₃ H ₈	44,1	-187,7	-42,1	96,8	4254	220
RC 318	C ₄ F ₈	200,04	-41,15		115,34	2782,7	619
R 600	n-C ₄ H ₁₀	58,13	-138,5	-0,5	152,0	3794	228,2
R 600a	i-C ₄ H ₁₀	58,13	-159,7	-11,7	135,0	3645	220,9
R 702n	n-H ₂	2,016	-259,2	-252,77	-239,9	1296,4	30,1
R 702p	p-H ₂	2,016	-259,32	-252,88	-249,2	1294,5	30,8
R 704	He	4,003	-271,0	-268,93	-267,95	227,5	69,6
R 717	NH ₃	17,03	-77,74	-33,34	132,4	11320	235
R 718	H ₂ O	18,015	0,0	100,0	373,9	22064	322
R 720	Ne	20,179	-248,6	-246,06	-228,75	2759	483
R 728	N ₂	28,013	-195,8	195,8	-146,95	3400	314
R 729	vzduch	28,96	-213,0	-194,48	-140,65	3766	316,5
R 732	O ₂	31,99	-218,8	-182,96	-118,57	5043	436
R 740	Ar	39,95	-189,37	-185,86	-122,29	4898	536
R 744	CO ₂	44,01	-56,6	-78,4	31,1	7372	468
R 746	SF ₆	146,056	-50,8		45,58	3754,5	742
R 1150	C ₂ H ₄	28,054	-104,0	-103,98	9,01	5117	216
R 1270	C ₃ H ₆	42,091	-185,05	-48,02	91,77	4621,4	220,3

4

Chladiivo	Chemický vzorec zmesi	M [g/mol]	Tepl.skľz [°C]	T _{nbp} [°C]	T _c [°C]	p _c [kPa]	ρ _c [kg/m ³]
R 401	22/152a/124	109,4		-28,35	112,74	4365,6	512,3
R 401A	22/152a/124	99,9	6,3	-33,1	108,0	4603,8	501,6
R 401B	22/152a/124	98,2	5,9	-34,7	106,1	4681,5	512,7
R 401C	22/152a/124	109,4	4,7	-28,4	112,7	4365,6	512,3
R 402A	125/290/22	105,75	2,0	-48,91	75,5	4134,7	541,7
R 402B	125/290/22	98,4	2,3	-47,4	82,6	4445,4	530,7
R 403A	290/22/218	104,2	2,5	-50,0	93,3	5075,0	
R 403B	290/22/218	123,5	0,9	-49,5	90,0	5091,0	
R 404A	125/143a/134a	100,56	0,8	-46,7	72,07	3732,0	485,1
R 407A	32/125/134a	99,2	6,6	-45,8	83,0	4541	500,2
R 407B	32/125/134a	109,6	4,4	-47,6	76		
R 407C	32/125/134a	95	7,2	-44,0	86,79	4600	506,8
R 408A	22/125/143a	87	0,7	-44,4	83,5	4340	493
R 409A	22/124/142b	101,1	8,5	-34,2			
R 410A	32/125	86	<0,1	-52,7	73,0		
R 500	12/152a	99,31	-	-33,5	105,5	4423	496
R 502	22/115	111,64	-	-45,4	82,2	4075	560,2
R 503	23/13	87,5	-	-88,7	19,5	4182	491,4
R 504	32/115	79,2	-	-57,4	66,4	4760	494,5
R 507	125/143a	102	-	-46,7	70,9		
R 508	116/23	111,5	-	-85,7		4060	565