

Екол. Зашт. Живот. Сред.	Том 3	Број 1-2	стр. 57-64	Скопје 1995
Ekol. Zašt. Život. Sred.	Vol.	No.	p.p.	Skopje

Примено во редакција
21 ноември 1995

ISSN 0354-2491
UDC 504.3.056:621.564
стручен труд

СФС ФЛУИДИ И НИВНОТО ШТЕТНО ДЕЈСТВО

Ристо ЦИЦОНКОВ

Машински факултет, Скопје, Македонија

ИЗВОД

Цицонков, Р. (1995). CFC флуиди и нивното штетно дејство. Екол. Зашт. Жив. Сред. Том 3, Бр. 1-2, Скопје.

Примена на ладилните флуиди кај првите парни компресорски ладилни машини и натамошниот развој. Појава на CFC ладилни флуиди и нивна експанзија во примената во ладилната техника и во други области. Сознанија за штетното влијание на CFC на озонскиот слој и за ефектот „стаклена градина“, активности на меѓународните асоцијации за смалување и отстранување на CFC (и HCFC) од употреба.

Клучни зборови: CFC флуиди, озонски слој, ефект "стаклена градина"

ABSTRACT

Ciconkov, R. (1995). CFC fluids and their harmful influence. Ecol. Zašt. Život. Sred., Vol. 3, No 1-2, Skopje.

Refrigerants in the first vapor compression refrigeration systems and progressive evolution. An appearance of CFC refrigerants and enlargen expanding its use in refrigeration systems and other applications. First informations about the harmful influence of the CFC fluids on the ozone layer and the "greenhouse effect".

International associations activities for reduction and phase out of CFCs and HCFCs.

Key words: CFC fluids, ozone layer, "greenhouse" effect

ВОВЕД

Последниве десетина години во светската јавност се водат многу полемики околу промените на климата на глобално ниво. Со многубројни истражувања и факти е докажано дека причините за голем дел од тие климатски промени е човечкиот фактор. Како резултат на тоа се јавуваат штетни последици, како што се: разорување на озонскиот слој во земјината атмосфера предизвикано од CFC флуидите и ефектот "стаклена градина" што го создаваат CO₂, CFC флуидите, азотните оксиди и др.

CFC флуидите се соединенија кои во својот хемиски состав содржат хлор (C1), флуор (F) и јаглерод (C). Почетокот на нивната употреба датира од 1930 година и тоа како флуиди во ладилните системи, а како најприменувани се CFC-12, CFC-502, CFC-11 и CFC-113. Тие се неотровни, неза-

паливи, хемиски стабилни, компатибилни скоро на сите конструктивни материјали и со одлични термодинамички особини за ладилните системи. Овие карактеристики допринесоа CFC флуидите да се применуваат и во други области: за аеросоли (спрејови), за производство на пенести материјали (изолации), за чистење и неутрализирање во електронската индустрија и за други намени.

Во осумдесетите години беа објавени повеќе информации според кои CFC флуидите го општетуваат озонскиот слој од земјината атмосфера и имаат големо влијание врз ефектот на "стаклена градина" со што глобално се зголемува температурата на воздухот над земјината површина. Од тие причини во 1987 година повеќе земји, претежно развиени, го потпишаа т.н. Монреал-

ски протокол со кој се обврзуваат постепено да ги отстранат од употреба овие флуиди до 2030 година. Во меѓувреме се одржаа и други собири и донесени се построги прописи, така што од 1.1.1996 се забранува производството на CFC флуидите, и уште повеќе, постепено да се отстранува употребата на HCFC меѓу кои спаѓа и многу употребуваниот HCFC-22. Ова претставува голем потрес во индустри-

јата за ладење и климатизација. Како да се дојде до нови соодветни ладилни флуиди? Ова прашање било постојано присутно и пред да бидат пронајдени CFC флуидите. Во еден од наредните броеви на ова списание ќе биде прикажан преглед со анализа на најновите алтернативни решенија за CFC флуидите.

ПРВИТЕ КОМПРЕСОРСКИ ЛАДИЛНИ МАШИНИ И ПРОБЛЕМИТЕ СО ЛАДИЛНИТЕ ФЛУИДИ

Во 1834 година е патентирана првата парна компресорска ладилна машина од Jacob Perkins со етил-етер како ладилен флуид. Бидејќи овој флуид бил многу експлозивен, веднаш се пристапило кон изнаоѓање на нови ладилни флуиди. Така, се појавиле првите примени на јаглерод диоксид, амонијак и сулфур диоксид. Употребата на амонијакот се ширела многу споро поради релативно високите притисоци за тоа време (несоодветни конструкции на компресорите), неговата токсичност (слаба заптивност) и запаливост над одредена концентрација во воздухот. Но постепено, а почнувајќи од почетокот на XX век, амонијакот се применувал се повеќе, а неговата примена денес е многу голема.

Меѓутоа овој ладилен флуид е несоодветен за малите и комерцијаните системи, така што за нив се употребувале најмногу сулфур диоксид и метил хлорид. Нивната примена исто таа била пропратена со проблеми. Сулфур диоксидот хемиски реагира со влагата во системот со што се создава сулфурна киселина. Покрај тоа, овој флуид е многу токсичен и со многу јак мирис којшто човечкиот организам не може да го поднесе. Сепак, сулфур диоксидот имал голема примена бидејќи со масовната појава на домашните фрижидери по 1920 година тој бил најпогоден ладилен флуид и се применувал се до 1950 година. Метил хлоридот се применувал до 1960 година, но познато е дека тој предизвикал смрт во многу случаи.

ПРОНАОГАЊЕ НА CFC ФЛУИДИТЕ И ШИРЕЊЕ НА НИВНАТА ПРИМЕНА

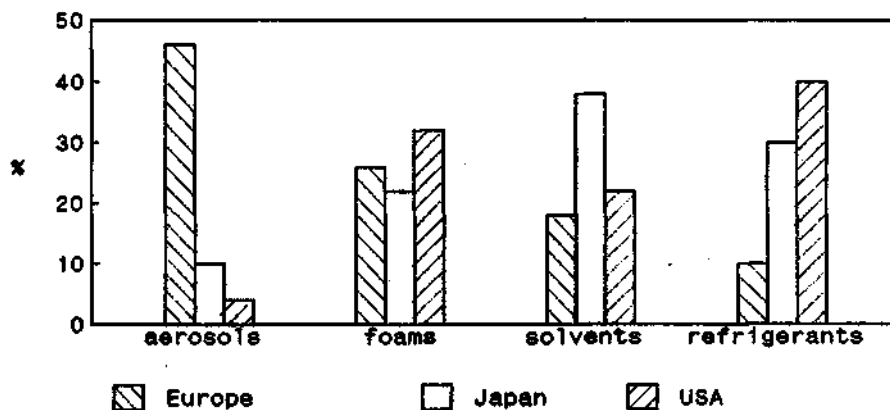
Во првите децении на XX век почнува се" помасовна употреба на домашните фрижидери, но тогаш постоечките ладилни флуиди создавале многубројни проблеми од кои најголеми биле нивната експлозивност и токсичност. Од тие причини американската компанија Frigidaire побарала од General Motors во неговата истражувачка лабораторија да пронајде нов погоден ладилен флуид за домашните фрижидери и малите системи. Истражувачкиот тим под раководство на Thomas Midgley за многу кратко време успеал да развие првин CFC-21, а потоа и CFC-12 со комерцијално име "фреон". Веќе во 1930 година General Motors и DuPont de Nemours се договориле за производство и дистрибуција на CFC флуидите. Иако CFC-12 бил погоден и многу безбеден во однос

на останатите, неговото влегување во употреба одело многу споро. Главна причина за тоа биле конкурентските фирми кои ја штителе својата позиција преферирајќи го метил хлоридот и сулфур диоксидот. Од друга страна, фирмите кои почнале да употребуваат CFC имале технички проблеми: протекување низ споевите и порозните лиени куќишта, невозможна детекција, замрзнување на водената влага и др. Со текот на времето овие проблеми почнуваат да се елиминираат: пронајдени се ефикасни зативни елементи, филтри дехидратори, поусовршени конструкции на компресорите. Веднаш по II Светска војна почнува масовната употреба на CFC (и HCFC) во ладилните системи, а најприменети се CFC-12, HCFC-22, CFC-505, CFC-11, CFC-113 и CFC-114.

Покрај примената на CFC како ладилни флуиди во системите за ладење и климатизација, тие масовно почнале да се употребуваат и во други области поради нивната безбедност, нетоксичност, неутралност и стабилност. Главно, тие области се:

- Аеросоли,
- Пенести материјали (изолации и сл.),
- Агенси за растворање и чистење,
- Ладилни флуиди.

На сл. 1 (Kruse, 1990) се прикажани процентуалните учества на CFC во тие области кај најголемите потрошувачи регистрирано во 1988 година. Во Европа CFC најмногу се употребувале како аеросоли (спрејови), во САД како ладилни флуиди, во Јапонија како агенси за растворање и чистење, а примената за пенести материјали била релативно подеднакво застапена кај сите.



Сл. 1 Учество на CFC во разни области на примена
Fig.1 CFC contribution in different areas of application

Како ладилни флуиди најмногу се користеле CFC-12, HCFC-22, CFC-502 и CFC-11. Во производството на пенестите материјали (тврда полиуретанска пена, односно изолациони панели) најмногу се користел CFC-11 со кој се распенува изоци-

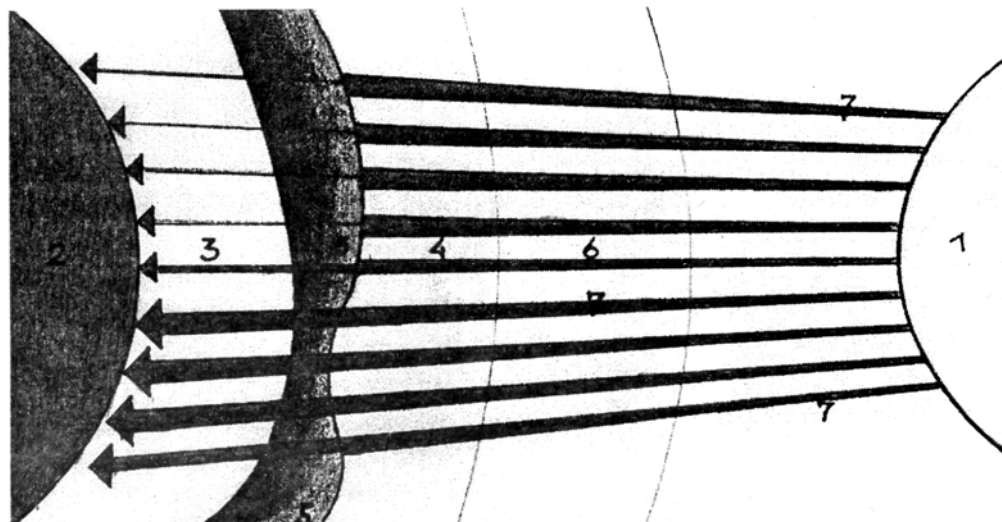
јанит и полиол. Како агенс за растворање и чистење најприменуван бил CFC-113, и тоа најизразено во Јапонија во електронската индустрија и во САД во електронската и воената индустрија.

CFC И ОШТЕТУВАЊЕ НА ОЗОНСКИОТ СЛОЈ

Земјината атмосфера се состои од три слоја: тропосфера (слој над земјината површина), стратосфера и месосфера. Во стратосферата се наоѓа озонски слој (15 до 40 km над земјината површина) кој во поголем дел ги апсорбира ултравиолетовите зраци со што се заштитува севкупниот жив свет на земјината површина од нивното штетно дејство.

Во 1974 година американските хемичари Rowland и Molina прв пат објавиле стручна информација дека CFC флуидите е можно да делуваат на разорување на озонскиот слој во стратосферата. Оваа информација во прво време не била сфатена до-

волно сериозно во светот, а ја прочитале ограничен број на луѓе од една стручна област. Затоа пак, во 1985 година британски истражувачки тим на Антарктикот јасно и со факти, врз база на мерењата вршени од 1957 година, докажал дека озонскиот слој е прилично оштетен. CFC флуидите го разоруваат озонскиот слој на тој начин што ултравиолетовите зраци ги одвојуваат атомите на хлорот од CFC молекулите во стратосферата. Секој ослободен атом на хлорот реагира, односно разградува приближно 10.000 озонски молекули со што се намалува дебелината на озонскиот слој.



Сл. 2 Продор на ултравиолетовите зраци низ оштетениот озонски слој: 1-Сонце, 2-Земја, 3-Тропосфера, 4-Стратосфера, 5-Озонски слој, 6-Месосфера, 7-Ултравиолетови зраци.
Fig.2 Ultraviolet moves through the damaged ozone layer

CFC флуидите се многу стабилни хемиски соединенија. Тоа беше една од главните позитивни особини за нивната големата употреба, но таа стабилност сега се враќа како бумеранг. Сега, кога се знае за нивното штетно дејство и се прават напори што помалку да ги има, нивната стабилност допринесува тие да опстојуваат во атмосферата стотина и повеќе години. На пример, трајноста на CFC-12 во атмосферата (т) изнесува 116 години (таб. 1). CFC гасовите патуваат постепено со текот на времето кон стратосферата каде што се наоѓа озонскиот слој и го разоруваат. Тоа значи дека CFC флуидите испуштени во атмосферата во

минатиот период ќе го оштетуваат озонскиот слој и во иднината, а се оценува дека најлошиот период ќе биде околу 2020 година. Голема примена во ладилните системи, особено во системите за климатизација (air condition), има флуидот HCFC-22 кој во својот хемиски состав, освен хлор, флуор и јаглерод, има и атом на водород. Присутството на водородниот атом допринесува HCFC флуидите хемиски поактивно да реагираат во атмосферата, така што нивната трајност во атмосферата е многу помала во однос на CFC флуидите и сосема мал дел се искачува до височината на озонскиот слој.

АКТИВНОСТИ НА МЕЃУНАРОДНИ ОРГАНИЗАЦИИ ЗА НАМАЛУВАЊЕ И СПРЕЧУВАЊЕ НА УПОТРЕБАТА НА CFC ФЛУИДИТЕ

Непобитните факти за штетното влијание на CFC флуидите беше повод во 1987 година претставници на 43 земји, претжно развиени, потпишаа документ т.н. Монреалски протокол со кој се обврзуваат да го намалат производството и употребата на CFC флуидите, и тоа:

- во 1989 година еднакво на количеството од 1986,
- во 1993 година намалување за 20% во однос на 1986,
- во 1999 година намалување за 50% во однос на 1986,

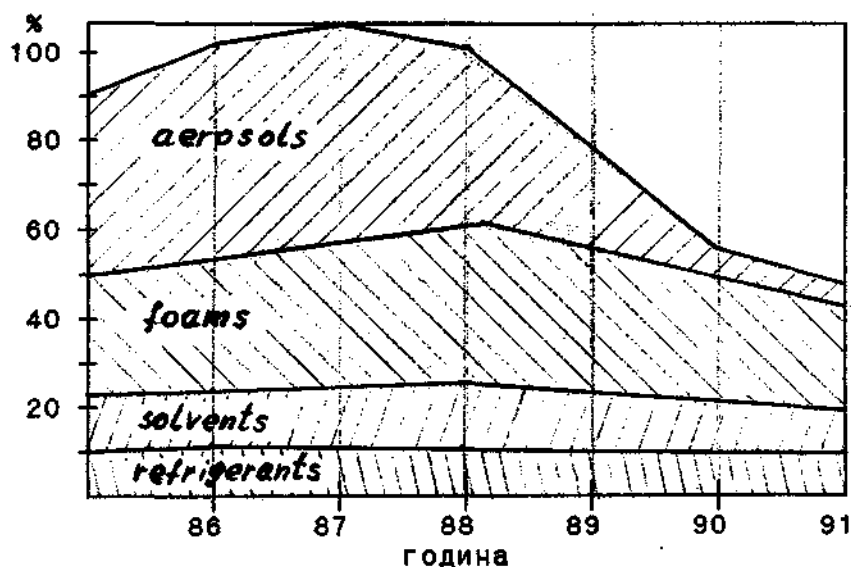
Со овој документ се опфатени и трговските односи со земјите непотписнички според кој во 1994 година се забранува увоз на CFC флуиди и производи од тие земји за чија изработка се користат тие флуиди. Во годините што следуваа овој протокол го потпишуваа се повеќе земји така што денес е прифатен скоро од сите земји.

Поради се поголемите сознанија за штетноста на CFC врз озонскиот слој и зголемениот притисок од пошироката јавност, беа организирани повеќе собири со цел да се забрза нивното отстранување. Така, во

1990 година е одржана Лондонска конференција на која се донесени амандмани кои во 1991 година повеќе ги заостри и ги усвои Европската заедница. Со нив е предвидено одстранување на CFC до 1.07.1997 година, а за прв пат станало збор за контрола и рестрикции на HCFC. Во 1992 година на соборот во Копенхаген донесени се нови амандмани врз чија основа Европската заедница донесе одлука за одстранување на CFC до 1.01.1995 година. Во меѓувреме UNEP (Обединетите нации, одделение за еколошка програма) одлучи за сите земји на светот забраната да важи од 1.01.1996 година.

Во првите две до три години од донесувањето на Монреалскиот протокол употребата на CFC флуидите драстично се намали во следниве области: аеросоли (спрејови), за растворање и чистење, и во производството на полиуретански панели. Меѓутоа, намалувањето на употребата во машините за ладење и климатизација се одвива со побавно темпо поради нивната комплексност и специфичност.

На Сл. 3. е прикажано намалувањето на употребата на CFC флуидите од 1986 до 1991 година (Kruse, 1994).



Сл. 3 Намалување на употребата на ЦФЦ флуидите до 1991 година.

Fig.3 Decreasing on use of CFC fluide until 1991

Штетното влијание на CFC флуидите на озонскиот слој во меѓународните стручни кругови се одредува со факторот ODP (Ozon Depletion Potential) и тоа во однос на CFC-

11 за кој е земена вредност ODP=1. Вредностите на овој фактор за неколку CFC флуиди се дадени во таб. 1.

Таб. 1 Вредности на τ , ODP и GWP за CFC флуидите
Tab. 1 Values of τ , ODP and GWP for CFC fluids

	хем. формула	τ , год	ODP	GWP
CFC-11	CFCl_3	55	1,00	1,00
CFC-12	CF_2Cl_2	116	1,00	3,00
HCFC-22	CHF_2Cl	16	0,05	0,36
CFC-113	$\text{CF}_3\text{-CCl}_3$	110	1,07	1,40
CFC-114	$\text{CF}_3\text{Cl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	220	0,80	3,90
CFC-502	$\text{CHF}_2\text{Cl} + \text{CF}_3\text{Cl} + \text{CF}_4$	-	0,23	3,75

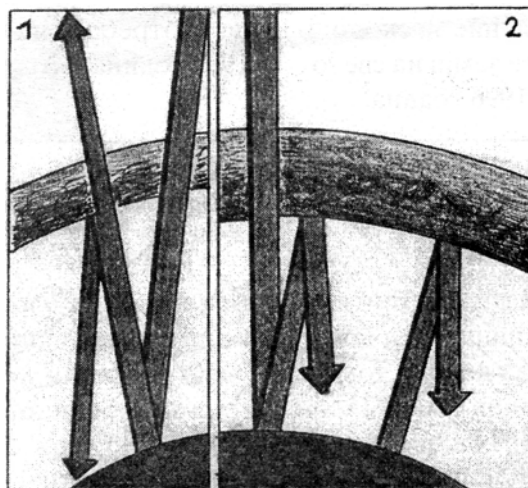
CFC И ЕФЕКТОТНА "СТАКЛЕНА ГРАДИНА"

Во осумдесетите години голем број на еколошки движења и институции укажуваа на уште една штетна појава на земјината

површина, тоа е ефектот на "стаклена градина" (greenhouse effect). Имено, се поголемата емисија и концентрација на јаглерод

диоксид (CO_2) и други отпадни гасови во атмосферата делуваат како стаклен покрив. Така, инфрацрвените зраци, кои доаѓаат од сонцето и во добар дел се одбиваат од земјината површина, се спречени да поминат назад во вселената, значи остануваат заробени близу до Земјината површина со што се зголемува нејзината температура, односно доаѓа до нејзино глобално загревање. Ова предизвикува топење на ледените маси од се-

верниот и Јужниот пол со што се покачува нивото на океаните и морињата, што значи губење на ниски делови од копното. CFC гасовите имаат учество и во овој ефект и според разни извори на информации, тоа е меѓу 20 до 25% во однос на вкупниот ефект. Иако концентрацијата на CFC во атмосферата е мала; нивното дејство на ефектот „стаклена градина“ по молекула е 5.000 до 10.000 пати поголемо во однос на CO_2 .



Сл. 4 Ефект на "стаклена градина". 1-природна состојба, 2-со ефект на "стаклена градина"
Fig. 4 "Green house effect". 1-Natural condition, 2-With "Green house effect"

Инаку, ефектот на "стаклена градина" е природен феномен кој се создава од водената пареа, јаглероден гас, метан, азотен оксид, озон, CFC гасови и др. Во природна рамнотежа тие допринесуваат средната температура на Земјата да биде $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, а без нив би била околу $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Но неоспорен е фактот дека човекот ја нарушува оваа рамнотежа. Докажано е дека, почнувајќи од индустрискиот период, концентрациите на CO_2 , CFC и други гасови се зголемени. Во 1850 година концентрацијата на CO_2 во атмосферата била 280 ррт (делови од милион), а денес е 350 ррт (ASHRAE, 5/95). Зголемената концентрација на CFC гасовите е исто така непобитен факт. Како резултат на овој ефект глобалната температура на Земјата е покачена за $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ако се продолжи со сегашниот тренд на развој, се прогнозира дека во 2050 година ова покачување ќе биде $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ или повеќе степени што ќе има катастрофални последици по биосферата. Од тие причини поедини земји денес воспоставуваат механизми на нацио-

нално ниво за следење и намалување на количествата на CO_2 . А веќе е формирана асоцијација на повеќе островски земји за взаемно делување бидејќи тие се најзагрозени (од можното губење делови од копното).

Штетното влијание на CFC гасовите врз ефектот "стаклена градина" се оценува со факторот GWP (Global Warming Potential). Овој фактор може да се изрази преку CFC-11 за кој се зема референтна вредност $\text{GWP}=1$ или преку CO_2 во временски хоризонт од 100 или 500 години. Во Таб. 1 се прикажани вредности за GWP за најприменуваните CFC флуиди. Пореална вредност за оценка на ефектот "стаклена градина" може да се даде со факторот TEWI (Total Equivalent Warming Impact), подетално опишан во (Дрнда, 1993), кој го зема предвид и директното влијание преку GWP и индиректното преку енергетската ефикасност на ладилната машина, односно потрошувачката на електрична енергија која најчесто се добива со согорување на фосилни горива.

ЗАКЛУЧОЦИ

CFC флуидите се појавиле како резултат на истражувањата за изнаоѓање на погоден флуид за ладилните системи. Овие флуиди се безбедни, нетоксични, стабилни и неутрални, па тоа било причина да се јави експанзија на нивна употреба: за аеросоли, за пенести материјали (полиуретан), за растрворање и чистење во разни индустрии и др. Откако се појавила информација за штетното дејство на CFC флуидите врз озонскиот слој на атмосферата, се донесе Монреалскиот протокол според кој употребата на овие флуиди треба постепено да се намалува. Подоцна овој документ е дополнет со нови амандмани со кои се забранува нивното производство од 1.01.1996 година. Покрај тоа, докажано е дека CFC флуидите имаат големо учество и во создавањето на ефектот "стаклена градина". Воведени се фактори со кои може да се оценат големините на овие

штетни влијанија. Во меѓувреме на светскиот пазар се нудат алтернативни решенија и тоа најчесто се HFC флуиди кои не се штетни за озонскиот слој, но не се докрај испитани дали може во иднина и тие да создаваат некои штетни ефекти. Еколошката јавност во светот има негативен став кон овие нови флуиди, а ги посочува флуидите од природно потекло како трајно решение што на поголемиот дел од индустриските субјекти во оваа област не им одговара. Кон ова треба да се додаде дека скоро секоја држава има донесено и свои национални прописи во оваа област, а ова треба што поскоро да го регулира и нашата земја.

Во еден од наредните броеви на ова списание авторот на овој труд предвидува да ја опише ситуацијата околу новите алтернативни флуиди и полемиките меѓу разните интересни сфери.

РЕФЕРЕНЦИ

- Billiard, F. (1995). Le froid dans les I.A.A. au regard de l'environnement, *Revue Generale du Froid*, No. 951, France.
- Brian, C. (1990). Revision du protocole de Montreal conference de Londres, *Revue Generale du Froid*, No. 5, France.
- Campbell, N. (1994). The road to phase-out, *Refrigeration and Air Conditioning*, November, England.
- Дрнда, X. (1993). Нови производи во греењето, ладењето и кондиционирањето на воздухот, IV советување на термичарите на Македонија, Охрид, Македонија.
- Fevre, M. (1994). Les isolants a base de polyurethane et les remplacement des CFC, *Revue Generale du Froid*, No. 4, France.
- Фролов, И. (1995). Петрофит оборудованија, на хладагентите R12 и R502, *Холодильная техника*, No. 2, Русија.
- Kruse, H. (1990). CFC research programmes in Western Europe, *Int. Journal of Refrigeration*, No. 2, IIR, France.
- Kruse, H. (1994). European research concerning CFC and HCFC substitution, *Int. Journal of Refrigeration*, No. 3, IIR, France.
- Kuijpers, L. (1990). UNEP assessment of the Montreal Protocol: Refrigeration within the framework of the technology review, *Int. Journal of Refrigeration*, No. 2, IIR, France.
- Lorentzen, G. (1990). Les CFC, une strategie pour reduire les pertes dans l'atmosphere, *Revue Generale du Froid*, No. 5, France.
- McLinden, M., Didion, D. (1987). Quest for alternatives, *ASHRAE Journal*, No. 12, USA.
- Muir, E. (1990). Commercial refrigeration and CFCs, *Int. Journal of Refrigeration*, No. 2, IIR, France.
- Nagengast, B. (1995). Refrigerants: 160 Years of Change, *ASHRAE Journal*, No. 3, USA.
- Spauschus, H. (1990). Compatibility requirements for CFC alternatives, *International Journal of Refrigeration*, No. 2, IIR, France.
- Ushimaru, K. (1990). Impact of CFC curtailment on refrigeration and mitigation research in Japan, *Int. Journal of Refrigeration*, No. 2, IIR, France.

- Vrinat, G. (1994). Consequences pratiques de l'interdiction des CFC dans les entrepôts frigorifiques, *Revue Generale du Froid*, No. 3, France.
- *** (1992). The steps to a CFC-free future, Technical information, January, Hoechst, Germany.
- *** (1992). Refrigeration without CFCs. Hoechst takes the logical path: System Reclin, January, Hoechst, Germany.
- *** (1993). Dehon contact, *Le journal des specialistes du froid*, No. 9, Dehon, France.
- *** (1994). Hoechst and CFC substitutes, Technical information, June, Hoechst, Germany.
- *** (1995). Industry new Global Climate Change from CO₂ and CFCs, *ASHRAE Journal*, No. 5, USA.
- *** (1995). ICI Klea Solutions, ICI Technical informations, England.

CFC FLUIDS AND THEIR HARMFUL INFLUENCE

Risto CICONKOV

Faculty of Mechanical Engineering, University "Sv. Kiril i Metodij",
P.O. Box 464, 91000 Skopje, Republic of Macedonia

SUMMARY

A history background of the first vapor compression refrigeration systems and the problems with the used refrigerants is discussed. A research on new refrigerants to be nontoxic, nonflammable, stable and inert. The result was the appearance of CFC fluids. The excellent characteristics of CFC was a good reason for an enlarged expanding use in other applications, such as aerosols, polyurethane foam, solvent etc.

The American chemists Rowland and Molina at 1974 pointed out for the first time in a technical journal that CFCs might damage the protective ozone layer in the stratosphere. Montreal Protocol (1987) foresees a cutback in the production and use of CFCs by 50% in stages by 1998. The phase out in the production for aerosols, foams and solvents is very effective and fast, but in the refrigeration systems is very slow because of their complex requirements and conflict of interests. The newest regulations from UNEP are: the ban in the production and use of CFCs from 01.01.1996. They take in consideration and the reduction of HCFCs step by step.

The long life of CFCs in the atmosphere contributes to the greenhouse effect, an increase in the average temperature on earth. This effect is mainly caused by carbon dioxide emissions (50%), and the contribution of CFCs is about 20 to 25 %.

The well-known companies offer on the market new alternative fluids for the refrigeration systems, mainly HFC fluids, but their influence to the environment is still not proved. We already have the lessons of history.