

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Aspekty prawne i techniczne stosowania czynnika CO₂ w instalacjach chłodniczych

ADAM SZELĄGOWSKI

INSTYTUT TECHNIKI CIEPLNEJ, WYDZIAŁ MECHANICZNY ENERGETYKI I LOTNICTWA,
POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Słowa kluczowe: czynniki chłodnicze, potencjał tworzenia efektu cieplarnianego, chłodnictwo, klimatyzacja, bezpieczeństwo instalacji chłodniczych

STRESZCZENIE:

Czynniki chłodnicze stosowane w instalacjach chłodniczych, klimatyzacyjnych oraz pompach ciepła ze względu na negatywny wpływ na środowisko naturalne od kilku dekad podlegają coraz ostrzejszym regulacjom prawnym. Zgodnie z traktatami międzynarodowymi dotyczącymi ochrony klimatu w pierwszej kolejności zakazano stosowania czynników z grupy HCFC, które bezpośrednio wpływały na degradację warstwy ozonowej. W ich miejsce na szeroką skalę zaczęto stosować czynniki z grupy HFC, które nie mają negatywnego wpływu na warstwę ozonową Ziemi, jednak należą do tzw. f-gazów, czyli substancji zawierających fluor i mających istotny wpływ na występowanie efektu cieplarnianego. Alternatywą dla tych substancji są czynniki naturalne na bazie węglowodorów (HC) oraz czynniki nieorganiczne, do których należą amoniak, woda i dwutlenek węgla. Wpływ tych czynników na efekt cieplarniany jest niewielki, natomiast stosowanie tych substancji niesie ze sobą pewne trudności techniczne. Publikacja ma za zadanie przedstawić aspekty prawne i techniczne stosowania dwutlenku węgla w instalacjach chłodniczych.

Legal and technical aspects of the use of CO₂ as refrigerant

Keywords: refrigerants, greenhouse effect, refrigeration, air conditioning, safety of refrigeration system

ABSTRACT:

The refrigerants used in refrigeration, air-conditioning and heat pumps have been subject to legal regulations for several decades. According to the international treaties on climate protection, the use of HCFCs, which directly affected the degradation of the ozone layer, was banned in the first phase. They were replaced by HFCs which have been used on a large scale. HFCs do not have a negative impact on the Earth's ozone layer, but they belong to the so-called f-gases, substances that are fluorine compounds, and having a significant effect on the greenhouse effect. Alternatives to these substances are hydrocarbon-based natural agents (HC) and inorganic agents which include ammonia, water and carbon dioxide. Their impact on the greenhouse effect of these substances is small, but the use of these substances has some technical difficulties. The publication aims at presenting the legal and technical aspects of the use of carbon dioxide in refrigeration installations.

1. WSTĘP

Chłodnictwo wraz z klimatyzacją stanowią bardzo ważną gałąź techniki. Procesy chłodnicze niezbędne są przy przechowywaniu i produkcji żywności, klimatyzacji komfortu oraz w wielu procesach produkcyjnych przemysłu. Zapotrzebowanie na chłód, a w zasadzie na odbiór ciepła, pierwotnie zaspokajane było poprzez wykorzystywanie lodu naturalnego. Lód naturalny pozyskiwany był zimą z zamrzniętych jezior i rzek, a następnie składowany i wykorzystywany, dopóki jego zapasy się nie wyczerpały. Z czasem składowanie lodu i handel nim realizowane były na dużą skalę, co pozwalało na rozwinięcie się światowego rynku lodu. Dzięki temu lód stał się dostępny również w rejonach świata, gdzie naturalnie nie występował [1]. Powstanie zapotrzebowania na lód oraz rozwój nauki i techniki sprawiły, że zaczęto konstruować pierwsze urządzenia do sztucznego obniżania temperatury, określane dziś mianem urządzeń chłodniczych. To dzięki powstaniu urządzeń technicznych umożliwiających osiągnięcie temperatur niższych od otoczenia możliwy był dalszy rozwój chłodnictwa. Początkowo urządzenia chłodnicze wykorzystywane były przez przedsiębiorców do produkcji lodu wodnego, którym handlowali. Wraz z rozwojem urządzeń, a przede wszystkim zmniejszeniem ich gabarytów, zaczęto budować chłodziarki, w których powietrze wewnątrz komór było chłodzone za pomocą wymienników ciepła. Dzięki temu można było zrezygnować z wykorzystywania lodu jako nośnika chłodu i bezpośrednio chłodzić oraz zamrażać produkty w chłodziarkach i zamrażarkach.

Pierwsze mechaniczne urządzenia chłodnicze jako czynniki robocze wykorzystywały substancje naturalne, głównie: eter etylowy, dwutlenek węgla, amoniak, dwutlenek siarki. W latach 30. XX wieku firmy chemiczne zaczęły produkować syntetyczne czynniki będące chloro- i fluoropochodnymi węglowodorów alifatycznych, nazywanych potocznie, od ich nazw handlowych, freonami [2]. Dobre właściwości termodynamiczne „freonów” sprawiły, że niemal całkowicie wyparty czynniki naturalne ze stosowania w urządzeniach chłodniczych. Mimo wielu zalet, którymi cechują się czynniki z grupy chloropochodnych węglowodorów (CFC i HCFC), nie są one pozbawione wad. W wyniku emisji tych substancji do atmosfery w jej górnych warstwach dochodzi do rozpadu tych związków. Uwalniany jest wtedy chlor, który reaguje z ozonem, rozbijając jego cząsteczki. Prowadzi to do powstawania tzw. dziury ozonowej, czyli spadku stężenia ozonu w stratosferze. Ozon stratosferyczny pochłania część promieniowania ultrafioletowego docierającego do Ziemi ze Słońca. Niektóre rodzaje promieniowania ultrafioletowego są szkodliwe dla organizmów żywych, ponieważ mogą bezpośrednio uszkadzać komórki, wywołując oparzenia, oraz mogą uszkadzać materiał genetyczny komórek i prowadzić do powstawania nowotworów, zarówno u ludzi, jak i u zwierząt. Degradację warstwy ozonowej stwierdzono w latach 80. XX wieku. W związku z niebezpieczeństwem, jakie niesie ze sobą zmniejszenie się ilości ozonu stratosferycznego, w ramach umów i traktatów międzynarodowych postanowiono wycofywać z użycia substancje o negatywnym wpływie na warstwę ozonową.

2. PRAWODAWSTWO MIĘDZYNARODOWE

Jednym z ważniejszych dokumentów dotyczących wykorzystywania czynników chłodniczych jest „Konwencja Wiedeńska o ochronie warstwy ozonowej”, podpisana w 1985 r. Jest to pierwszy międzynarodowy dokument odnoszący się do stosowania czynników chłodniczych. Głównym celem konwencji jest ochrona zdrowia ludzkiego i środowiska przed negatywnymi skutkami wynikającymi z działalności zmieniającej lub mogącej zmienić warstwę ozonową. Sygnatariusze traktatu zgodzili się na dzielenie się danymi dotyczącymi światowej produkcji substancji zubożających warstwę ozonową (SZWO) i ich emisji, wdrażanie przedsięwzięć dotyczących kontroli emisji SZWO oraz współpracę w zakresie badań naukowych w celu lepszego zrozumienia procesów zachodzących w atmosferze ziemskiej [3]. Polska ratyfikowała traktat w 1990 r. [4].

Kolejnym istotnym aktem prawnym jest „Protokół Montrealski w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową”. Protokół stanowi międzynarodowe porozumienie dotyczące przeciwdziałania dziurze ozonowej [5]. Protokół został podpisany w Montrealu 16 września 1987 roku i był stopniowo rozwijany i uzupełniany w przeciągu lat 1987-2000. Najważniejsze poprawki uchwalone zostały podczas spotkań w Londynie (1990), Kopenhadze (1992), Wiedniu (1995) oraz Montrealu (1997) [6]. Na mocy postanowień traktatu państwa sygnatariusze zobowiązały się do wyeliminowania z użycia substancji zubożających warstwę ozonową. Substancje, które podlegają kontroli, wymieniono w załącznikach do traktatu. Wśród substancji tych znalazły się czynniki chłodnicze z grupy chlorofluorowęglowodorów (CFC i HCFC). Protokół z Montrealu stał się porozumieniem globalnym – przystąpiło do niego ponad 160 państw.

Innym dokumentem wpływającym na rozwój chłodnictwa jest „Protokół z Kioto”, który stanowi międzynarodowe porozumienie dotyczące przeciwdziałania globalnemu ociepleniu. Warunki protokołu wynegocjowane zostały na konferencji w Kioto w grudniu 1997 roku. Traktat ten funkcjonował od 16 lutego 2005 i wygasł z dniem 31 grudnia 2012 roku. Stanowił on uzupełnienie do „Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu” (1992, Rio de Janeiro). „Protokół z Kioto” w swojej treści zobowiązywał kraje do redukcji emisji gazów cieplarnianych,

w tym również fluorowęglowodorów – substancji wykorzystywanych jako czynniki chłodnicze (HFC). W ramach traktatów wprowadzono różne współczynniki w celu oceny wpływu na środowisko poszczególnych substancji. Do najważniejszych z nich należą współczynniki ODP oraz GWP. ODP (Ozone Depletion Potential) określa potencjał niszczenia ozonu stratosferycznego. Czynnikiem odniesienia jest freon R11, dla którego ODP = 1. GWP (Global Warming Potential) określa globalny potencjał efektu cieplarnianego. Czynnikiem odniesienia jest CO₂, dla którego GWP = 1. W ciągu lat poszczególne protokoły stopniowo wzmacniano co w rezultacie przekłada się na coraz bardziej restrykcyjne ograniczenia i zakazy stosowania wybranych substancji, w tym również czynników roboczych chłodnictwa. Duży wpływ na kierunki obierane w przeciwdziałaniu zmianom klimatu ma wewnętrzne prawodawstwo Unii Europejskiej. W bezpośrednim odniesieniu do chłodnictwa najważniejszym obecnie dokumentem w Unii Europejskiej jest rozporządzenie UE nr 517/2014 w sprawie F-gazów, które weszło w życie w 2015 roku i zastąpiło dotychczas obowiązujące rozporządzenie 842/2006. Nowa dyrektywa w znaczny sposób ogranicza stosowanie obecnie wykorzystywanych czynników chłodniczych o wysokim współczynniku GWP, a w niektórych przypadkach całkowicie ich zakazuje.

Tabela 1 Bezpośrednie zakazy stosowania czynników dla nowych instalacji, na podstawie [7]

| Data wejścia zakazu | Dotyczy | Maksymalna dopuszczona wartość GWP |
|---------------------|--|------------------------------------|
| 01.01.2015 | Urządzenia chłodnicze w gospodarstwach domowych | 150 |
| 01.01.2020 | Przemysłowe szafy chłodnicze, chłodziarki i zamrażarki skrzyniowe | 2500 |
| 01.01.2022 | Przemysłowe szafy chłodnicze, chłodziarki i zamrażarki skrzyniowe | 150 |
| 01.01.2020 | Stacjonarne urządzenia chłodnicze, np. systemy chłodnicze w supermarketach lub chłodnie | 2500 |
| 01.01.2020 | Przenośne urządzenia chłodnicze | 150 |
| 01.01.2022 | Wieloczęściowe urządzenia chłodnicze o mocy znamionowej 40 kW, lub większej, np. instalacje w supermarketach | 150 |

Wprowadzane w najbliższych latach zakazy stosowania czynników chłodniczych w poszczególnych grupach urządzeń sprawiają, że stosowanie obecnie wykorzystywanych czynników chłodniczych nie będzie możliwe. W świetle braku syntetycznych czynników zastępczych w miejsce wycofywanych oczywiste jest, że coraz częściej rynek chłodniczy sięga po czynniki naturalne. Do najczęściej wymienianych należą: propan (R290), izobutan (R600a), amoniak (R717) i dwutlenek węgla (R744) [8, 9]. Zastosowanie propanu i izobutanu ograniczają ich właściwości wybuchowe. Stosowanie amoniaku, zwłaszcza w instalacjach o mniejszej mocy, jest ograniczone z powodu jego toksyczności. Głównym problemem w przypadku systemów chłodniczych wykorzystujących CO₂, jest wysokie ciśnienie pracy [10], co bezpośrednio wpływa na wyższe wymagania techniczne instalacji.

3. WYKORZYSTANIE CO₂ W CHŁODNICTWIE

Pierwsze propozycje wykorzystania CO₂ w urządzeniach chłodniczych sięgają już roku 1784, kiedy to William Cullen zaproponował system chłodniczy oparty na dwutlenku węgla. Jednak rozkwit i dalsze wykorzystywanie tego czynnika przyniósł dopiero wiek dziewiętnasty, kiedy to w 1886 roku Franz Windhausen skonstruował sprężarkę do CO₂ [11]. Umożliwiło to praktyczne stosowanie dwutlenku węgla w obiegach chłodniczych. CO₂ stosuje się w urządzeniach handlowych, pompach ciepła oraz meblach chłodniczych. Obecnie czynnik R744 stosowany jest w kilkunastu tysiącach instalacji handlowych i przemysłowych na całym świecie.

R744, czyli dwutlenek węgla stosowany w chłodnictwie, jest gazem czystym i suchym, charakteryzującym się czystością rzędu 99,9% i zawierającym poniżej 5 ppm wagowo wilgoci [12]. Są to znacznie wyższe wymagania niż wobec CO₂ stosowanego jako gaz techniczny (ok. 99,5% czystości, poziom wilgoci nie jest określany). Do zalet stosowania CO₂ jako czynnika roboczego w urządzeniach chłodniczych zalicza się głównie jego nieszkodliwość dla środowiska (ODP=0, GWP=1) oraz niski koszt wytworzenia. Ponieważ jest gazem naturalnym i nieszkodliwym, nie jest wymagane jego odzyskiwanie podczas wykonywania czynności serwisowych. Jest obojętny chemicznie i kompatybilny z większością powszechnie stosowanych materiałów w konstrukcjach instalacji

chłodniczych i urządzeń chłodniczych [13]. Czynnik ten cechuje dość wysokie ciepło parowania co pozytywnie wpływa na wydajność chłodniczą budowanych układów oraz umożliwia zastosowanie sprężarek o mniejszej wydajności objętościowej i wykonywanie rurociągów o mniejszych średnicach. Ciśnienia pracy uwarunkowane są realizowanym obiegiem. W obiegu nadkrytycznym ciśnienie pracy przekracza 100 bar (maksymalnie do 130 bar), co wymusza stosowanie w instalacji zaworów bezpieczeństwa. Również ciśnienie podczas postoju instalacji jest wysokie, z czego wynika konieczność chłodzenia zbiornika CO₂ podczas postoju instalacji, aby nie doszło w nim do nadmiernego wzrostu ciśnienia. Dwutlenek węgla jest substancją niepalną i niewybuchową. Jest jednym z najmniej trujących spośród naturalnych czynników chłodniczych. Naturalne stężenie dwutlenku węgla w powietrzu atmosferycznym wynosi 0,04%. Stężenie na tym poziomie nie jest szkodliwe dla organizmu ludzkiego. Jednak w przypadku instalacji chłodniczych, w których czynnikiem roboczym jest dwutlenek węgla, na skutek nieszczelności może dojść do lokalnego wzrostu stężenia CO₂ w atmosferze pomieszczeń. W powiązaniu z brakiem zapachu, nieszczelność instalacji grozi uduszeniem wskutek wypierania powietrza u dołu maszynowni. Wskazane jest stosowanie odpowiednich czujników nieszczelności, jak również konieczne jest wykonanie wentylacji alarmowej. Wskaźnik TLV określający maksymalne stężenie par czynnika w powietrzu dla 8-godzinnego dnia pracy i 40-godzinnego tygodnia pracy dla CO₂ wynosi TLV=5000 ppm (0,5%) [14, 15].

4. OBIEGI CHŁODNICZE CO₂

Dwutlenek węgla można wykorzystać do pracy w dwóch teoretycznych obiegach chłodniczych: podkrytycznym i transkrytycznym.

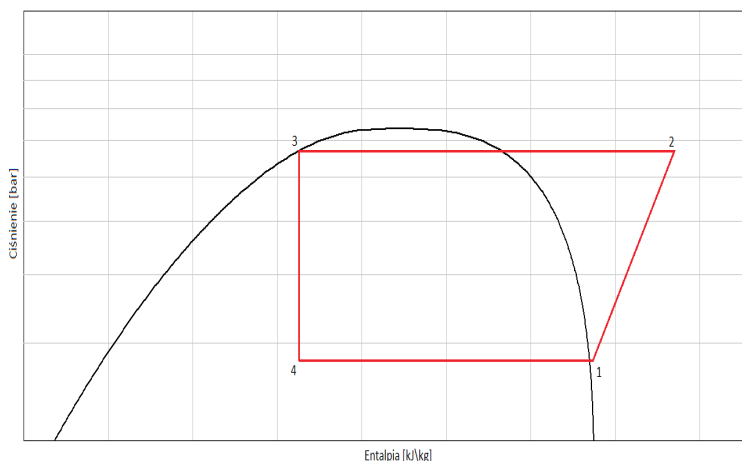
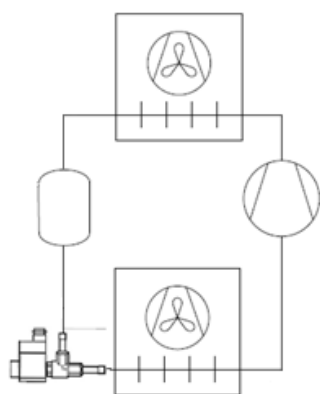
W obiegu chłodniczym podkrytycznym zakres pracy mieści się poniżej punktu krytycznego. Dla CO₂ jest to zakres ciśnień od 5,7 bar do 73 bar. Odpowiada to przedziałowi temperatur od -55°C do 30°C. System składa się z czterech podstawowych elementów: sprężarki, skraplacza, zaworu rozprężnego i parownika. Pomiędzy skraplaczem a zaworem rozprężnym znajduje się zbiornik magazynujący ciekły czynnik. Sprężarka w układzie chłodniczym wytwarza niezbędną do pracy różnicę ciśnień, tym samym wymuszając przepływ czynnika w układzie. Kolejnym elementem jest skra-

placz. W skraplaczu następuje odbiór ciepła od sprężonego czynnika chłodniczego, w wyniku czego jego entalpia się zmniejsza i czynnik się skrapla. Skroplone CO₂ przepływa do zbiornika ciekłego czynnika. Dalej w układzie czynnik przepływa przez zawór rozprężny, w którym następuje gwałtowne obniżenie jego ciśnienia. Czynnik wpływa do parownika, w którym odparowuje, odbierając przy tym ciepło od otoczenia. Następnie para czynnika zasysana jest przez sprężarkę i cykl się zamyka.

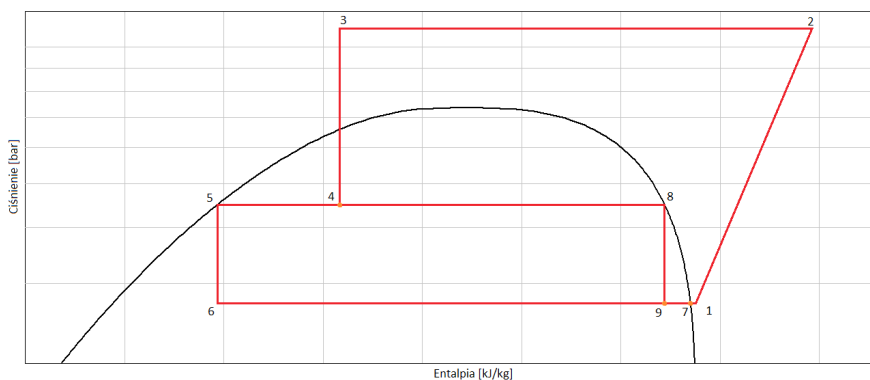
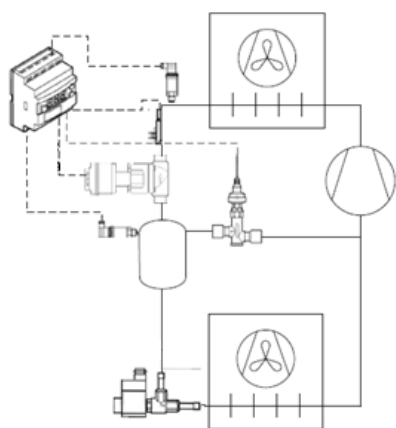
Systemy podkrytyczne CO₂ stosowane były niemal od początku chłodnictwa sprężarkowego i znalazły szerokie zastosowanie. Ograniczeniem stosowania jest stosunkowo nisko położony punkt krytyczny, który zawęża możliwość stosowania, gdyż narzuca skraplanie w temperaturze poniżej 30°C. Ze względu na swoje ograniczenia układy chłodnicze na CO₂ w systemie podkrytycznym wykorzystywane są w krajach o stosunkowo niskich temperaturach zewnętrznych. Używa się ich również w układach chłodniczych na stat-

kach, gdzie skraplacz chłodzony jest wodą morską. Oprócz wyżej wymienionych rozwiązań, CO₂ w obiegu podkrytycznym jest stosowany ze względu na swoje właściwości w układach kaskadowych w pierwszym stopniu kaskady.

Układ kaskadowy jest połączeniem przynajmniej dwóch oddzielnych obiegów chłodniczych, przy czym skraplacz pierwszego stopnia jest w nich jednocześnie parownikiem kolejnego stopnia. Ciepło odbierane w parowniku z przestrzeni chłodzonej jest przekazywane do otoczenia za pośrednictwem kolejnego obiegu, stanowiącego następny stopień kaskady. Najczęściej budowane układy kaskadowe ograniczają się do dwóch stopni. Ze względu na właściwości termodynamiczne CO₂ wykorzystywany jest w układzie niskotemperaturowym (I stopnia), natomiast w układzie wysokotemperaturowym (II stopnia) wykorzystywany jest inny czynnik chłodniczy, który przy temperaturach otoczenia będzie pracował w parametrach podkrytycznych. Czynnikami często stosowanymi w II stopniu są NH₃ lub R134a.



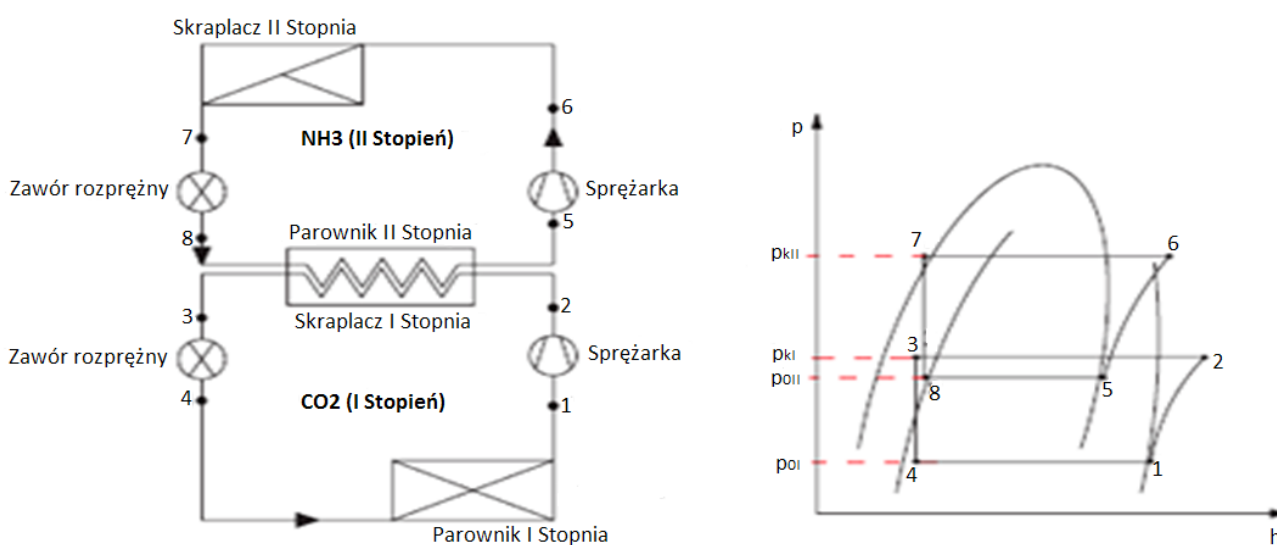
Rysunek 1 Schemat ideowy układu chłodniczego jednostopniowego podkrytycznego oraz przemiany zachodzące na wykresie p-h



Rysunek 2 Schemat ideowy kaskadowego układu chłodniczego pracującego z CO₂/NH₃ oraz przemiany zachodzące na wykresie p-h [16]

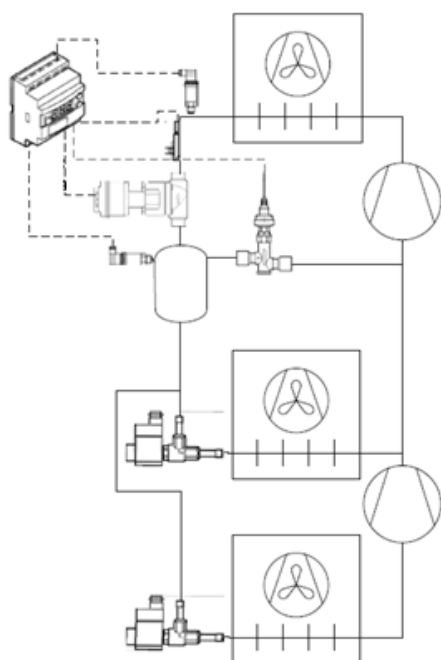
Dzięki zastosowaniu układów kaskadowych unika się transkrytycznej pracy układu chłodniczego. W obiegu chłodniczym transkrytycznym czynnik roboczy jest sprężany do ciśnień przekraczających wartość ciśnienia punktu krytycznego. Ponieważ powyżej punktu krytycznego niemożliwe jest skroplenie czynnika, w obiegu takim zamiast skraplacza stosowana jest chłodnica gazu. Po ochłodzeniu gazu jest on rozprężany w zaworze wysokiego ciśnienia do ciśnienia poniżej punktu krytycznego. W wyniku rozprężania następuje częściowe skroplenie się czynnika, który kierowany jest do zbiornika magazynującego. Skroplony czynnik po oddzieleniu od gazu wpływa na zawór rozprężny niskiego ciśnienia, w którym rozprężany jest do ciśnienia parowania i następnie kierowany jest do parownika. Nieskroplony czynnik ze zbiornika kierowany jest poprzez zawór obejściowy na stronę ssawną sprężarki. Czynnik z parownika i zaworu obejściowego zasysany jest przez sprężarkę i cykl pracy urządzenia się zamyka. Obieg transkrytyczny, w okresach niższych temperatur, może pracować jako podkrytyczny. Jest to możliwe jedynie przy zastosowaniu przeznaczonej do tego automatyki sterującej pracą urządzenia. Schładzacz gazu działa wtedy jako tradycyjny skraplacz. Najbardziej zaawansowanymi pod względem technicznym układami pracującymi z CO_2 są układy nadkrytyczne typu „booster”. W układzie booster realizowane jest dwustopniowe sprężanie gazu oraz parowanie czynnika przy dwóch poziomach

temperatur. W skład układu wchodzi dwie sprężarki o różnym zakresie pracy oraz dwa parowniki, w których dwutlenek węgla paruje przy różnych temperaturach. Każdy parownik wyposażony jest w indywidualny zawór rozprężny, dzięki czemu w układzie realizowane są dwa obiegi chłodnicze, nieoddzielone od siebie. Sprężarki realizujące dany obieg dobierane są według parametrów właściwych wymaganym warunkom. Obieg czynnika chłodniczego, zaczynając od strony ssawnej sprężarki wysokociśnieniowej, jest następujący. Czynnik sprężany znajduje się w sprężarce wysokiego ciśnienia (do ok. 90-100 bar) i kierowany jest do schładzacza gazu. Schłodzony gaz przepływa do zaworu rozprężnego wysokiego ciśnienia, w którym następuje jego zdławienie do ciśnienia panującego w zbiorniku (ok. 30-32 bar). W wyniku rozprężania występuje częściowe skroplenie CO_2 . W zbiorniku cieczy, który pełni jednocześnie funkcję separatora, następuje oddzielenie cieczy od gazu (zawartość gazu wynosi ok. 55% przepływu). Ciśnienie w zbiorniku kontrolowane jest przez zawór obejściowy. Ciekły czynnik chłodniczy przepływa do parowników (nisko- i średniotemperaturowego), a pary z nad cieczy znajdującej się w zbiorniku przepływają na ssanie sprężarki wysokiego ciśnienia (przez zawór obejściowy). Ciekły czynnik rozpręża się w zaworach rozprężnych i odparowuje w parownikach. Odparowanie czynnika odbywa się w dwóch wartościach ciśnień; może to być np. 26 bar dla parownika średniotemperaturowego, co odpowiada tempe-



Rysunek 3 Schemat ideowy układu chłodniczego jednostopniowego nadkrytycznego z zaworem rozprężnym wysokiego ciśnienia i zaworem na by-passie oraz przemiany zachodzące na wykresie p-h

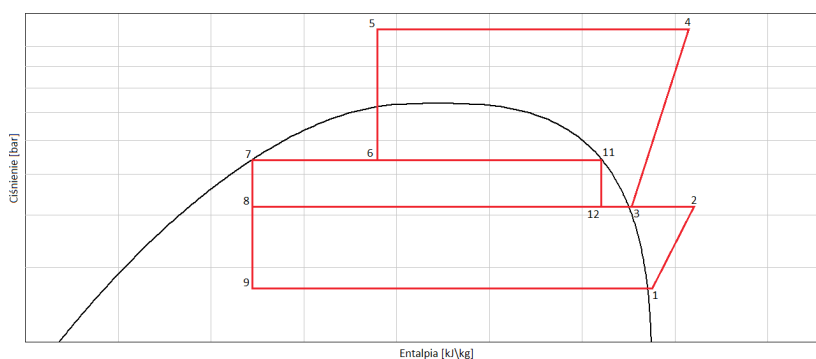
raturze parowania równej -10°C , oraz 14 bar dla parownika niskotemperaturowego, co odpowiada temperaturze parowania równej -30°C . Pary z układu niskotemperaturowego zasysane są przez sprężarkę niskociśnieniową. Po wyjściu ze sprężarki niskociśnieniowej pary ze sprężarki mieszają się z parami z układu średniotemperaturowego oraz parami z zaworu obejściowego. Dzięki mieszanemu się, temperatura par czynnika z układu średniotemperaturowego jest obniżona. Dalej czynnik chłodniczy trafia na ssanie sprężarki wysokociśnieniowej i obieg czynnika jest zamknięty. Układy booster cechują się wysoką efektywnością, posiadają natomiast najbardziej rozbudowaną automatykę. Świetnie nadają się do aplikacji, gdzie wymagane jest chłodzenie w dwóch zakresach temperatur, np. -20 i 0°C .



Rysunek 4 Schemat ideowy układu chłodniczego booster CO_2 oraz przemiany zachodzące na wykresie p-h

5. PODSUMOWANIE

Dwutlenek węgla jako czynnik chłodniczy cechuje się wieloma zaletami. Współczynniki efektywności pracy układów chłodniczych wykorzystujących CO_2 są porównywalne dla obecnie stosowanych układów wykorzystujących czynniki syntetyczne. Jego stosowanie nie jest rozpowszechnione, zwłaszcza w układach o mniejszych mocach chłodniczych. Jest to głównie spowodowane ciągle jeszcze wyższym kosztem inwestycyjnym instalacji wykorzystujących CO_2 w porównaniu do instalacji współpracujących z syntetycznymi czynnikami chłodniczymi. W wyniku wprowadzanych regulacji prawnych, dotyczących stosowania czynników chłodniczych, znaczenie i wykorzystywanie dwutlenku węgla jako czynnika chłodniczego będą rosły.



LITERATURA

- [1] Briley, G. C., A history of refrigeration, ASHRAE J., November, pp. 31-34, 2004.
- [2] Chlorofluorocarbon. [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorofluorocarbon>. [Accessed: 30-Oct-2017].
- [3] Konwencja Wiedeńska o ochronie warstwy ozonowej. Poland: Dz.U.92.98.488.
- [4] Konwencja Wiedeńska o ochronie warstwy ozonowej." [Online]. Available: www.mos.gov.pl. [Accessed: 11-Sep-2017].

- [5] Protokół Montrealski w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową. Dz.U.92.98.490.
- [6] Konwencja wiedeńska i protokół montrealski. [Online]. Available: www.mos.gov.pl. [Accessed: 30-Oct-2017].
- [7] Rozporządzenie w sprawie fluorowanych gazów cieplarnianych i uchylenia rozporządzenia (WE) nr 842/2006. (UE) NR 517/2014.
- [8] A. Grzebielec and A. Rusowicz, Kierunki rozwoju syntetycznych czynników chłodniczych w Europie, *Pol. Energ. Słoneczna*, no. 1-4, pp. 45-49, 2012.
- [9] A. Rusowicz and A. Grzebielec, Aspekty prawne i techniczne zamiany czynników chłodniczych w instalacjach chłodniczych i klimatyzacyjnych, *Czas. Inżynierii Lądowej, Środowiska i Archit.*, vol. 62, no. 1, pp. 359-367, 2015.
- [10] T. Bohdal, H. Charun, and M. Sikora, Wybrane aspekty prawno-techniczne i ekologiczne stosowania sprężarkowych pomp ciepła, *Rocz. Ochr. Śr.*, vol. 17, no. 1, pp. 261-284, 2015.
- [11] Wady i zalety CO₂ jako czynnika chłodzącego. [Online]. Available: <http://www.portalchlodniczy.pl>. [Accessed: 14-Oct-2017].
- [12] R744. [Online]. Available: <http://www.schiessl.pl>. [Accessed: 18-Oct-2017].
- [13] A. Grzebielec, Z. Pluta, A. Ruciński, and A. Rusowicz, *Czynniki chłodnicze i nośniki energii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2011.
- [14] Instalacje ziębnicze i pompy ciepła. Wymagania dotyczące bezpieczeństwa i ochrony środowiska. PN-EN378:2002.
- [15] D. Bagiński and Z. Bonca, Dwutlenek węgla jako płyn roboczy na tle innych czynników chłodniczych, *Tech. chłodnicza i klimatyzacyjna*, no. 6-7, pp. 254-262, 2007.
- [16] Podstawowe obiegi chłodnicze. [Online]. Available: <http://www.portalchlodniczy.pl>. [Accessed: 30-Oct-2017].