

Ultimo aggiornamento scientifico sui refrigeranti

È stato redatto recentemente un aggiornamento esaustivo sui refrigeranti da parte di uno dei maggiori esperti americani del ramo, J. M. Calm, che è anche membro autorevole del UNEP (United Nations Environment Programme). Il lavoro riassume i dati fondamentali di carattere fisico, ambientale e di sicurezza di tutti i refrigeranti attualmente esistenti. Esso copre la loro storia, il momento in cui ebbe inizio il loro impiego, la loro utilizzazione attuale ed i candidati che potranno essere presi in considerazione nel prossimo futuro. In particolare, sono stati aggiornati i valori relativi agli indici DOP e GWP che interessano il Protocollo di Montreal e quello di Kyoto

La storia dei refrigeranti, a partire dalla introduzione della refrigerazione meccanica a compressione di vapore avvenuta nel 1830, comprende quattro distinti periodi caratterizzati da criteri di scelte dominanti al di là della loro adattabilità di base.

La Figura 1 riassume le quattro distinte generazioni e identifica i più importanti gruppi di refrigeranti ed i criteri seguiti.

La maggior parte dei refrigeranti della prima generazione, che copre un periodo di circa 100 anni, era costituita da solventi, combustibili o altri fluidi volatili conosciuti e impiegati a quell'epoca dai primi sperimentatori per altri usi, adottati essenzialmente con il principio che qualunque cosa andava bene, purché idonea allo scopo.

La improvvisa ed estesa immissione sul mercato negli anni '20 dei frigoriferi domestici, diede un forte impulso alla creazione dei refrigeranti della seconda generazione.

Essa differiva nettamente dalla prima per l'attenzione che bisognava dare a fattori quali la sicurezza e la durabilità, che portò quindi all'avvento dei refrigeranti fluorochimici.

Successivamente, la risposta internazionale per la protezione dello strato di ozono stratosferico obbligò

ad intraprendere la eliminazione graduale di quei refrigeranti nocivi per l'ozono, fra i quali i clorofluorocarburi (CFC), come l'R-12, ed anche gli idroclorofluorocarburi (HCFC), come l'R-22.

Queste misure furono adottate anche per le sostanze chimiche similari presenti in altre applicazioni, fra cui i largamente usati propellenti ad aerosol, gli agenti schiumogeni, gli agenti antincendio (soprattutto haloni) ed i solventi.

Lo spostamento della terza generazione verso gli idrofluorocarburi (HFC) e altri refrigeranti per "scopo protettivo dell'ozono" era stata percepita, in un primo tempo, come soluzione a lungo termine ma, con la crescente consapevolezza dei cambiamenti climatici come un fattore ambientale che sta assumendo proporzioni sempre più significative, o almeno molto più problematiche, si sta ora affacciando una quarta generazione di refrigeranti che è prevista per affrontare il "riscaldamento globale". Questo termine, in realtà, è un po' fuorviante poiché gli impatti dei cambiamenti climatici comprendono il riscaldamento nella maggior parte delle regioni ma anche il raffreddamento in altre (per esempio, in alcune parti dell'Europa).

Esso comprende anche l'innalzamento del livello dei mari con conseguente

perdita di fasce costiere, popolate o meno, oltre a modificazioni delle stagioni, di coltivazioni dei prodotti agroalimentari e delle ritenzioni di umidità nei terreni (quindi stagioni di raccolta) e, in più, la ridiffusione di malattie quali la malaria che attualmente è quasi del tutto confinata nelle regioni equatoriali.

In breve, il cambiamento climatico globale può avere un impatto virtualmente su tutti gli aspetti della vita e fa nascere notevoli problemi di equità internazionale e intergenerazionale.

È interessante notare che, alcuni dei fluidi considerati ora come "refrigeranti naturali" (principalmente ammoniac, anidride carbonica, idrocarburi e acqua) della prima generazione, sono stati ora riesaminati per sostituire i refrigeranti sintetici (principalmente le sostanze fluoro chimiche) a causa dei problemi ambientali. È altresì vero che molte delle lamentele e contro-lamentele riguardanti questi fluidi sono fondate più su base emotiva o di marketing che non su quella tecnica.

La maggior parte dei problemi riguardanti la sicurezza, la durabilità e le prestazioni che hanno causato le prime sostituzioni dei refrigeranti, sono ancora attuali e sono complicati dall'attenzione ora rivolta al basso potenziale di degrado dell'ozono (ODP), al basso potenziale di

riscaldamento globale (GWP), alla breve durata di vita atmosferica (τ_{atm}) e, forse, al fattore più importante di tutti, ovvero ad una elevata efficienza. Vi sono senz'altro dei legami che richiedono dei compromessi fra questi criteri, ma nessuno di loro può essere ignorato.

I produttori di refrigeranti hanno messo in commercio nell'ultima decade più di 30 nuovi tipi e stanno esaminando dei candidati aggiuntivi. La maggior parte di questi nuovi refrigeranti è costituita da miscele poiché le opzioni di idonei refrigeranti a composto singolo sono molto più limitate e, nella maggior parte, già sfruttate.

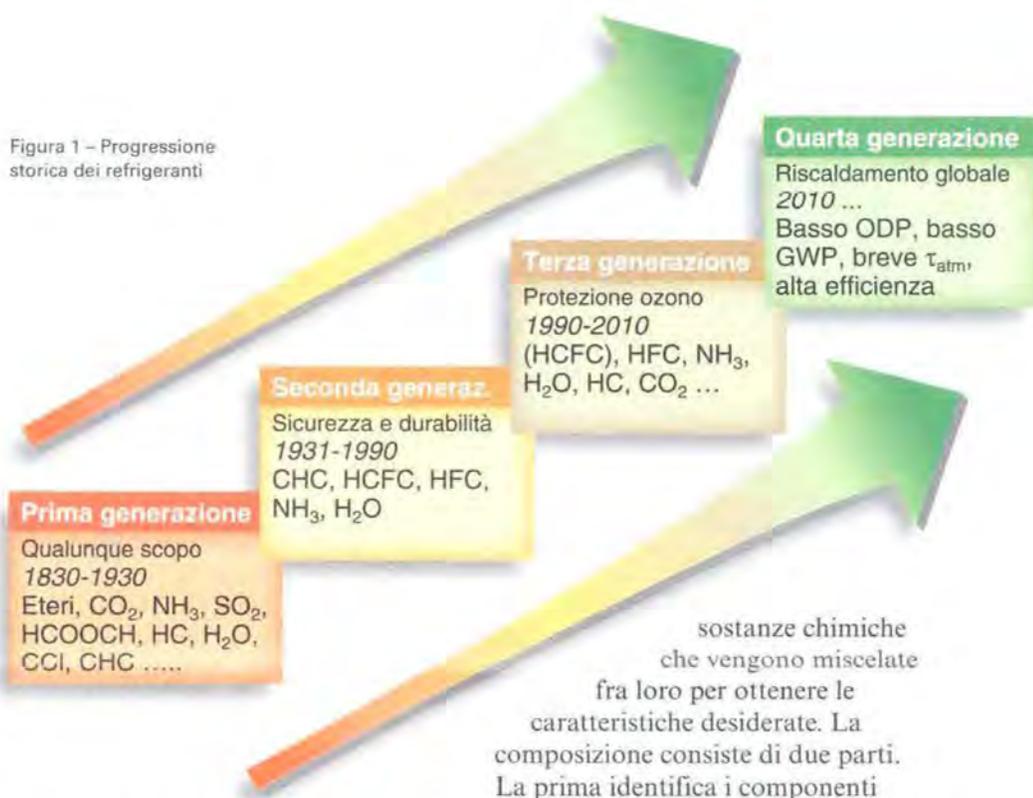
Gli utilizzatori dovranno aspettarsi di dover ricorrere ad un certo numero di fluidi aggiuntivi ora che sta realizzandosi la definitiva eliminazione dell'R-22, che è stato fino a poco tempo fa il refrigerante più impiegato. Una simile ondata di fluidi sostitutivi si ebbe già dieci anni fa, con la eliminazione del R-12 (allora il refrigerante più impiegato) e del R-502.

Nel frattempo continua l'affinazione dei dati scientifici riguardanti sia i nuovi come i vecchi refrigeranti mediante il miglioramento dei metodi di misurazione, di studi ulteriori e di nuove indagini, specialmente sugli impatti ambientali.

Tabella dei dati sui refrigeranti

Il presente lavoro è stato completato con una estesa tabella che aggiorna ed espande determinati dati fisici, ambientali e di sicurezza dei refrigeranti più comuni (sia quelli ritirati che quelli attuali) e di quelli che sono candidati per il prossimo futuro. La tabella, di cui presentiamo in questa sede solamente un campione (Figura 2) dato il grande numero di refrigeranti coinvolti (156 !) è disposta in base alla designazione standard del refrigerante. È stata approntata anche una ulteriore tabella disposta secondo il punto di ebollizione del refrigerante per lo stesso numero di refrigeranti.

Figura 1 – Progressione storica dei refrigeranti



La tabella qui presentata permette di ottenere dati informativi completi su ogni specifico refrigerante. Coloro che fossero interessati a recepire l'intera serie delle tabelle possono rivolgersi al sito: www.JamesMCalm.com.

Identificazione

Il "numero" indicato è la designazione standard basata su quelle assegnate, o raccomandate per essere assegnate, dallo Standard ANSI/ASHRAE 34-2004 "Designation and Safety Classification of Refrigerants", con le aggiunte consistenti anticipate per il futuro Standard 34-2007, una volta pubblicato. Queste designazioni, oramai diventate a noi familiari, sono usate quasi universalmente, precedute di solito dalla lettera R (per "refrigerante") con eventuali prefissi riguardanti la loro composizione (per esempio, CFC, HCFC, HFC e HC) oppure con il marchio di fabbrica del produttore.

La "formula chimica" indica la presenza molecolare del refrigerante puro, cioè di quello che consiste solamente di un'unica sostanza. La "composizione della miscela" si riferisce alle miscele frigorifere, che sono composte da due o più

sostanze chimiche che vengono miscelate fra loro per ottenere le caratteristiche desiderate. La composizione consiste di due parti. La prima identifica i componenti secondo l'ordine crescente del punto normale di ebollizione, separati da barre. La seconda parte, racchiusa fra parentesi, indica le frazioni massiche (in percentuale) di questi componenti, nello stesso ordine. La tabella indica anche i "nomi comuni" con cui alcuni dei refrigeranti sono frequentemente identificati.

Proprietà fisiche

La "massa molecolare" è un valore calcolato basato sui pesi atomici riconosciuti dal International Union of Pure and Applied Chemists (IUPAC). Esso indica la massa, in grammi, di una molecola di refrigerante oppure, per le miscele, la media ponderata di massa, di una molecola della miscela. Il "punto normale di ebollizione (NBP)" è la temperatura a cui il refrigerante liquido entra in ebollizione alla pressione standard atmosferica, ovvero 101, 325 kPa. Il NBP e la maggior parte delle unità dimensionali della tabella sono indicate sia in unità di misura metriche (SI) che in pollici-libbra (IP). La temperatura del punto di sublimazione è indicata per i refrigeranti che sublimano, quali il R-744 (anidride carbonica). La temperatura del punto di bolla, in cui

appare all'inizio una bolla e quindi comincia l'ebollizione, è indicata come NBP per le miscele. Al contrario dei refrigeranti puri, che bollono ad un'unica temperatura per una data pressione, le diverse volatilità dei componenti di una miscela provocano la sua ebollizione in un campo che va dal punto di bolla a quello di rugiada. Il punto di rugiada è così chiamato poiché esso è la condizione in cui ha inizio la condensazione durante il raffreddamento della miscela.

La "temperatura critica (T_c)" è la temperatura del punto critico del refrigerante, ovvero dove le proprietà della fase liquido e vapore sono identiche. A meno di essere determinati effettivamente, i valori T_c , indicati per le miscele sono medie massiche ponderali del componente T_c , a volte riferito come la "temperatura pseudo-critica".

La "pressione critica (P_c)" è la pressione al punto critico.

Il NBP e le proprietà critiche suggeriscono il campo di applicazione in cui il singolo refrigerante può essere più idoneo. Quelli che hanno un NBP molto basso si prestano per impiego nella refrigerazione a temperature molto basse, incluse le applicazioni criogeniche.

Quelli con NBP elevato, sono limitati, in genere, alle applicazioni ad alta temperatura come gruppi refrigeratori d'acqua e pompe di calore industriali. Sia la capacità che l'efficienza diminuiscono quando la temperatura di condensazione si avvicina al T_c , in un tipico ciclo a compressione di vapore (Rankine inverso), come è quello più comunemente impiegato. La P_c sarà sempre maggiore della pressione operativa con l'eccezione

dei cicli transcritici, che però non sono comuni, salvo il caso di R-744 (anidride carbonica). È utile confrontare le relative pressioni operative perché i cicli usati in pratica sono solitamente previsti per condensazione al 70-90% della T_c (su base assoluta) e, quindi, con corrispondenti frazioni della P_c .

Dati di sicurezza

La prima colonna di questo settore della tabella riporta il "limite di esposizione occupazionale (OEL)". Esso è una indicazione della tossicità cronica (esposizione ripetuta, a lungo termine) del refrigerante per individui esperti suscettibili di essere esposti durante il loro lavoro sull'impianto frigorifero. I valori comuni di OEL sono stati stabiliti da vari enti mondiali. Alcuni paesi e fabbricanti li riferiscono come "Limite di Esposizione Accettabile (AEL)" oppure "Limite di Esposizione Industriale (IEL)" o "Standard di Esposizione sul posto di lavoro" o con altri simili termini.

Queste misure indicano i limiti raccomandati o adottati per esposizione sul posto di lavoro nel caso di personale esperto e per tipiche giornate o settimane lavorative. Gli OEL sono espressi normalmente in ppm per unità di volume (ppm v/v) su una media di tempo ponderale (TWA) per una normale giornata o settimana lavorativa, a meno che sia preceduta da una "C" per designare un "tetto" limite.

Il "Limite Inferiore di Infiammabilità (LFL)", è la concentrazione più bassa a cui il refrigerante brucia nell'aria in determinate condizioni di prova. Esso è una indicazione della

sua infiammabilità. Il "Calore di Combustione (HOC)" è un indicatore di quanta energia viene rilasciata dal refrigerante quando esso brucia nell'aria, ammettendo una completa reazione con i prodotti più stabili nel loro stato di vapore. I valori negativi indicano le reazioni endotermiche (quelle che richiedono calore per procedere), mentre i valori positivi indicano le reazioni esotermiche (quelle che liberano calore).

Lo Standard "ASHRAE 34 Safety Group" è una classificazione assegnata, basata su dati usati per determinare gli TLV - TWA (o misura consistente), LFL e HOC. Esso comprende una lettera (A e B) che indica la relativa tossicità, seguita da un numero (1, 2 o 3) che indica la relativa infiammabilità.

Queste classificazioni sono largamente usate nei regolamenti edilizi relativi agli impianti meccanici e antincendio per determinare i requisiti per il loro impiego in sicurezza.

La maggior parte di questi requisiti è basata sullo Standard "ASHRAE 15 Safety Standard Refrigeration Systems".

Alcune delle classificazioni qui riportate sono seguite dalla lettera "r". Essa significa che la commissione responsabile del ASHRAE 34 ha raccomandato la revisione o l'aggiunta della classificazione indicata, ma che manca ancora l'approvazione finale e/o che la sua pubblicazione è ancora in attesa. In modo simile, la lettera "d" indica la sua soppressione. Alle miscele erano state assegnate, in passato, delle classificazioni doppie, quali A1/A2, per indicare i gruppi di sicurezza sia come formulati che come peggiore caso di frazionamento.



Questa pratica è stata modificata, assegnando ad un singolo gruppo di sicurezza il peggiore caso di frazionamento per specifici scenari di perdite e di ricarica.

Dati ambientali

La "Durata di Vita Atmosferica (τ_{atm})" è una indicazione della persistenza media del refrigerante rilasciato nell'atmosfera fino al momento della sua decomposizione, reagendo con altre sostanze chimiche oppure è stato rimosso con altri mezzi.

Anche se il τ_{atm} si suddivide in parametri ambientali aggiuntivi, esso è significativo nel suo insieme. Esso, infatti, dà un'idea del potenziale di accumulo atmosferico dei refrigeranti ivi rilasciati (e di altre sostanze chimiche). Una lunga durata di vita atmosferica implica il potenziale per un lento ricupero dai problemi ambientali, sia quelli già noti sia quelli aggiuntivi che potranno verificarsi in futuro.

I valori indicati per la vita dei refrigeranti sono dei tempi di vita atmosferica composti.

I tempi di vita possono essere indicati separatamente per la zona troposferica (cioè la bassa atmosfera, dove noi viviamo), per quella stratosferica (lo strato subito al disopra, dove avviene il degrado globale dell'ozono) e per gli strati ancora più alti poiché le condizioni chimiche dominanti dell'atmosfera cambiano fra gli strati.

Il "Potenziale di Degrado dell'Ozono (ODP)" è un indicatore normalizzato, basato sul valore 1 del R-11, circa la potenzialità del refrigerante (e di altre sostanze chimiche) di distruggere le

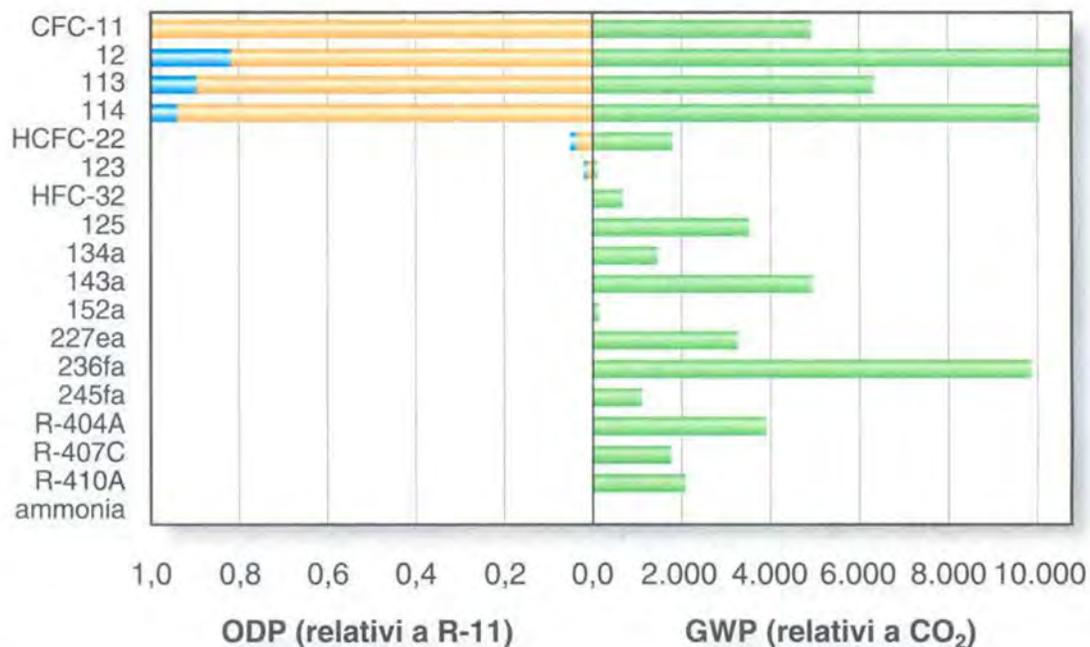


Figura 2 - Confronto fra ODP e GWP dei refrigeranti più comuni (colori bruno e arancio indicano ODP semi-empirico e modellati rispettivamente)

molecole dell'ozono stratosferico. Gli ODP indicati per le miscele sono medie massiche ponderali. L'approccio semiempirico è concettualmente più preciso rispetto ad altre misure, anche se esso è ancora in evoluzione mediante ulteriori e migliori misurazioni e conoscenze. Gli studi precedenti erano stati incentrati su valori ODP di modello, che allora (20 anni fa) sembravano essere i più indicativi degli impatti ambientali, basati su valutazioni internazionali consenzienti. Esistono ora molti altri indici ODP, che comprendono delle variazioni dipendenti dal tempo e dai regolamenti. Gli ODP dipendenti dal tempo impiegano, come riferimento, delle sostanze chimiche diverse dal R-11.

La normalizzazione dei valori verso composti di breve vita ingrandisce gli impatti a breve termine ma trascura quelli a lungo termine. Gli ODP dipendenti dal tempo non vengono spesso citati poiché il rilascio in atmosfera delle sostanze che degradano l'ozono ha già raggiunto il suo picco ed è ora già in corso il ricupero dello strato di ozono stratosferico. Il "Potenziale di Riscaldamento Globale (GWP)", è un indicatore normalizzato della potenzialità di riscaldare il pianeta da parte delle azioni dei gas ad effetto serra. I valori indicati sono relativi all'anidride carbonica (CO₂) per un periodo integrativo di 100 anni, basati anch'essi su valutazioni scientifiche consenzienti.



I GWP indicati per le miscele sono valori massici calcolati su media ponderata.

I valori GWP possono essere calcolati su un qualsiasi periodo desiderato di integrazione, riferito comunemente come orizzonte di tempo integrativo (ITH).

I periodi ITH brevi, mettono in risalto gli effetti immediati ma trascurano gli impatti susseguenti, mentre i periodi ITH lunghi, incorporano in maggior numero gli effetti posteriori.

I valori più comuni di GWP, compresi quelli citati in questa occasione, sono per un ITH di 100 anni.

Questi valori di GWP valgono solo per l'effetto diretto del refrigerante (o altre sostanze) al momento del loro rilascio come gas serra.

Una variante, presentata come GWP indiretto, misura gli impatti nell'atmosfera su altre sostanze chimiche, create o distrutte da parte dei refrigeranti rilasciati in essa.

Gli esempi comprendono i prodotti di decomposizione e di reazione catalitica che agiscono sui gas serra.

Un altro esempio è fornito dalla distruzione dell'ozono da parte dei refrigeranti rilasciati, e quindi la rimozione di un potente gas serra.

In conformità, i valori di GWP indiretti possono essere numericamente positivi o negativi.

Un GWP positivo indica una forzatura radiativa, ovvero un effetto di riscaldamento globale.

Un GWP negativo significa una forzatura radiativa negativa ovvero un effetto di raffreddamento globale.

Sommando fra loro i GWP diretti e indiretti si ottiene un valore netto di GWP che, a sua volta, potrebbe essere

TABELLA 1 – DATI REGOLAMENTARI E SCIENTIFICI CONSENSUALI SUL ODP DEI REFRIGERANTI BFC, CFC E HCFC

Refrigerante	ODP		
	Regolamento	Modellato	Semi-empirico
11	1,0	1,000	1,0
12	1,0	0,820	1,0
12B1	3,0	5,100	7,1
13	1,0	1,000	-
13B1	10,0	12,000	16
21	0,04	0,010	
22	0,055	0,034	0,05
113	0,8	0,900	1,0
114	1,0	0,850	1,0
115	0,6	0,400	0,44
123	0,02	0,012	0,02
124	0,022	0,026	0,02
142b	0,065	0,043	0,07

positivo oppure, per alcune sostanze degradanti dell'ozono, negativo. I GWP indiretti non devono essere confusi con l' "effetto indiretto" che tiene conto delle azioni delle emissioni legate all'energia, come parte del "Impatto Totale Equivalente di Riscaldamento (TEWI)" e di altre simili analisi. Con l'eccezione del R-50 (metano), i valori di GWP riportati nella tabella sono diretti piuttosto che GWP netti, secondo le valutazioni internazionali, in attesa di un affinamento dei dati indiretti di GWP. I valori di GWP indicati con "-20", come nel caso degli idrocarburi, riflettono l'incertezza nei calcoli, su cui non c'è ancora un consenso scientifico unanime. L'approssimazione indicata rimane entro i limiti ricavati dalle stime.

Ulteriori studi che impiegano modelli tridimensionali (3D) per un campo di scenari di rilascio, sono necessari per determinare i valori rappresentativi di GWP delle sostanze chimiche con tempi di vita atmosferica molto brevi, compresi gli idrocarburi saturi e non-saturi.

La durata di vita atmosferica (δ_{atm}) ha un impatto sia sul ODP che sul GWP, ma questi valori riflettono anche delle proprietà chimiche separate ed altri dati atmosferici. I valori di δ_{atm} , ODP e GWP dei refrigeranti prescelti dovrebbero essere i più bassi possibili e dovrebbero essere presi in considerazione insieme a quelli relativi alle prestazioni, sicurezza e stabilità chimica e termica.

TABELLA 2 – DATI REGOLAMENTARI E SCIENTIFICI CONSENSUALI SUL GWP DEI REFRIGERANTI HFC E PFC

Refrigerante	GWP	
	Regolamentare	Scientifici
14	6,500	7,390
23	11,700	14,760
32	650	675
116	9,200	12,200
125	2,800	3,500
134a	1,300	1,430
143a	3,800	4,470
152a	140	124
161	-	12
218	7,000	8,830
227ea	2,900	3,220
236ea	-	1,370
236fa	6,300	9,810
245fa	-	1,030
C318	8,700	10,250
744	1	1

La Figura 3 riporta gli ODP e GWP dei refrigeranti più comuni.

Non si dovrebbe trarre alcuna deduzione dal fatto che un'unità di ODP possa uguagliare un'unità di GWP; esse sono dissimili e non esiste alcun modo diretto per metterle sullo stesso piano. L'intento della figura consiste nel rendere possibile una rapida identificazione di quali refrigeranti hanno valori elevati sia di ODP che di GWP, basso in uno o l'altro, o basso in entrambi.

Dati di ODP e GWP per scopi normativi e di segnalazione

I dati di ODP e GWP presentati nella Tabella 1 riflettono le ultime

determinazioni consensuali sugli impatti potenziali.

Tuttavia, i requisiti di riduzione e le assegnazioni del Protocollo di Montreal, (e di molti altri regolamenti nazionali ad esso inerenti) usano dei valori di ODP adottati in precedenza.

I valori di ODP elencati negli Annex del Protocollo di Montreal, per esempio, non sono stati ancora aggiornati, a partire dal 1987, per i clorofluorocarburi (CFC) e, a partire dal 1992, per gli idroclorofluorocarburi (HCFC).

Una nota del Protocollo indica che i valori "sono stime basate sulle conoscenze esistenti e che saranno

riviste e revisionate periodicamente", ma ciò non risulta ancora avvenuto.

In modo simile, le segnalazioni sulle emissioni riguardanti il Protocollo di Kyoto sono basate su dati rilevati da valutazioni precedenti, piuttosto che su scoperte scientifiche più recenti.

Le Tabelle 2 e 3 mettono in confronto i valori ODP e GWP dei regolamenti (o di segnalazioni) con i dati più recenti ricavati da valutazioni con consenso internazionale e scientifico.

Mentre i dati scientifici dovrebbero logicamente prevalere su quelli regolamentari, si vede che l'ordine viene invertito poiché i dati scientifici sono stati aggiornati susseguentemente, mentre quelli regolamentari non lo sono ancora.

Differenze sui dati ambientali

I valori di τ_{atm} , ODP e GWP variano man mano che si espandono le conoscenze della scienza atmosferica e che la cinetica chimica coinvolta diventi meglio compresa.

Essi possono cambiare anche nel momento in cui sono adottati nuovi e migliori sistemi di misurazione. Questi fattori hanno comportato delle periodiche revisioni e consensi da parte della comunità scientifica.

I valori di τ_{atm} , ODP e GWP indicati nella Tabella 1 riportano i dati rilevati dalle valutazioni internazionali più recenti.

La tabella include anche i dati aggiuntivi rilevati dalle pubblicazioni scientifiche sui refrigeranti non riportati in questa occasione.

I dati indicati per le miscele sono valori calcolati basati su componenti e su formulazioni nominali. ■

