

Arsi Vainionpää

SEURAAVAN SUKUPOLVEN KYLMÄAI- NEET

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Helmikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Arsi Vainionpää: Seuraavan sukupolven kylmäaineet (Next generation refrigerants)
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma
Helmikuu 2020

Tässä kandidaatintyössä käydään läpi kylmäaineiden historiaa, käyttökohteita ja tulevaisuutta. Työssä esitellään lyhyesti kylmäaineiden historia ja tutkitaan ympäristöystävällisempien kylmäaineiden kehittämiseen vaikuttavia tekijöitä. Työssä käydään läpi käytössä olevia ja käytöstä poistuvia kylmäaineita, niiden käyttökohteita ja aineominaisuuksia. Näille kylmäaineille esitellään korvaavia kylmäaineita ja niiden aineominaisuuksia. Myös yleisimmät luonnolliset kylmäaineet esitellään. Näiden lisäksi esitellään kolme eri jäähdytysmenetelmää ja niiden toimintaperiaatteet.

Kylmäaineiden valmistusta ja käyttöä on rajoitettu erilaisilla pöytäkirjoilla ja asetuksilla, jotka on otettava huomioon niiden kehityksessä. Tulevaisuudessa voidaan joutua valitsemaan käytettäväksi luonnollisia kylmäaineita, joka lisää tutkimuksen tarvetta jäähdytystekniikan alalla.

Avainsanat: seuraavan sukupolven kylmäaine, jäähdytysmenetelmä, GWP, ODP

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. KYLMÄAINEIDEN HISTORIA	3
2.1 Ensimmäisen sukupolven kylmäaineet.....	3
2.2 Toisen sukupolven kylmäaineet	4
2.3 Kolmannen sukupolven kylmäaineet	5
2.4 Neljännen sukupolven kylmäaineet	6
3. KYLMÄAINEIDEN KÄYTTÖKOHTEET	7
3.1 Höyrynpuristusyksi	8
3.2 Kaskadijäähdytysyksi	9
3.3 Absorptiojäähdytysyksi	9
4. KYLMÄAINEIDEN TULEVAISUUS	12
4.1 Käytössä olevat ja käytöstä poistuvat kylmäaineet.....	12
4.2 Kylmäaineiden kehitys ja sen haasteet.....	14
4.3 Tulevaisuuden kylmäainevaihtoehtoja.....	16
4.4 Luonnolliset kylmäaineet.....	20
5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	23
LÄHTEET	24

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CFC	Täysin halogenoitu hiilivety, joka sisältää klooria, fluoria ja hiiltä (Chloro-Fluoro-Carbon)
GWP	Lämmityspotentiaali (Global Warming Potential)
HCFC	Osittain halogenoitu hiilivety, joka sisältää klooria, fluoria, hiiltä ja vetyä (Hydro-Chloro-Fluoro-Carbon)
HFC	Osittain halogenoitu hiilivety, joka sisältää fluoria, hiiltä ja vetyä (Hydro-Fluoro-Carbon)
ODP	Otsonituhopotentiaali (Ozone Depletion Potential)

1. JOHDANTO

Kylmäaine on seos tai aine, jota käytetään välittäjäaineena kylmäaineita hyödyntävissä laitteistoissa. Se käy läpi reversiibelin faasinmuutoksen nesteestä kaasuksi ja takaisin. Tätä faasinmuutosta käytetään hyväksi suurien lämpökuormien siirtämiseen suhteellisen pienellä massavirralla. Kylmäaineiden yleisiä käyttökohteita ovat jääkaapit, ilmastointilaitteet, lämpöpumput ja vedenlämmittimet. (Abas et al. 2018) Jokaisen kylmäaineen tulee olla sopiva sille tarkoitettuun käyttöön ja ympäröiviin olosuhteisiin. Heikosti valittu kylmäaine voi johtaa muun muassa tehottomaan lämmönsiirtoon ja kompressorin korkeaan tehonkulutukseen.

Tärkeimmät käsitteet kuvaamaan kylmäaineiden vaikutuksia ilmastoon ovat lämmityspotentiaali ja otsonituhopotentiaali. Lämmityspotentiaalia kuvataan lyhenteellä GWP (Global Warming Potential) ja otsonituhopotentiaalia lyhenteellä ODP (Ozone Depletion Potential). GWP-arvoa käytetään mittaamaan kaasun kasvihuonevaikutusta (Devecioğlu & Oruç 2015) ja sille käytetään vertailuarvona hiilidioksidia, jonka lämmityspotentiaali on 1. Lämmityspotentiaali riippuu tietyn kaasun kyvystä absorboida infrapunasäteilyä, kaasun eliniästä ilmakehässä ja valitusta aikavälistä. Samalla kaasulla voi olla siis eri GWP-arvoja riippuen siitä, mikä aikaväli sen mittaamiselle on valittu. Yleensä aikaväliksi valitaan 100 vuotta. (Wu, Hu & Mo 2013)

Suurin ympäristövaikutus kylmäaineilla on niiden otsonikerrosta tuhoava vaikutus. Otsonikerros suojaa maapalloa haitalliselta ultraviolettisäteilyltä ja sen tuhoutuminen voi vahingoittaa elämää Maassa pysyvästi. Otsonikerrosta tuhoavaa vaikutusta mitataan ODP-arvolla. R11-kylmäaineen ODP on 1 ja sitä käytetään vertailuarvona muille kylmäaineille (Devecioğlu & Oruç 2015). Tulevaisuuden kylmäaineille on tavoitteena matalat GWP-arvot ja ODP-arvo nolla.

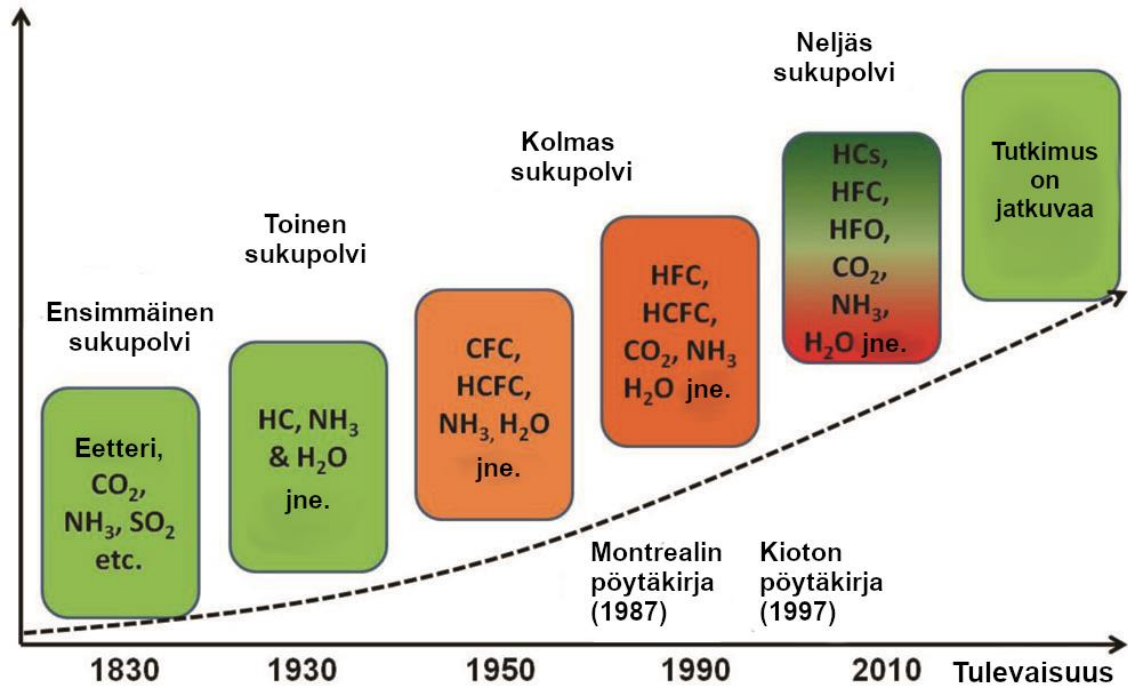
Tässä työssä käydään läpi kylmäaineiden historiaa, tulevaisuutta ja niiden käyttökohteita. Työn tavoitteena on esitellä käytössä olevia ja käytöstä poistuvia kylmäaineita sekä esitellä tulevaisuuden mahdollisia korvaajia näille kylmäaineille. Tämän lisäksi käydään läpi yleisimmät luonnolliset kylmäaineet ja esitellään kolme erilaista jäähdytysmenetelmää ja käyttökohteita, joissa kylmäaineita voidaan käyttää.

Luvussa 2 käydään lyhyesti läpi kylmäaineiden historiaa ja käydään läpi tekijöitä, jotka ovat vaikuttaneet kylmäaineiden kehitykseen. Tämän jälkeen luvussa 3 käydään läpi muutama erilainen jäähdytysmenetelmä ja niiden käyttökohteita. Luvussa 4 esitellään

yleisesti käytössä oleville kylmäaineille korvaajia ja käydään läpi niiden tärkeimpiä aineominaisuuksia. Lopuksi luvussa 5 esitetään työn yhteenveto ja johtopäätökset.

2. KYLMÄAINEIDEN HISTORIA

Kylmäaineiden historia voidaan jakaa neljään sukupolveen (kuva 1) (Arora et al. 2018). Tässä luvussa käydään lyhyesti läpi kylmäaineiden historiaa sukupolvittain, tärkeimmät kylmäaineyhdisteet ja tekijöitä, jotka käynnistivät ympäristöystävällisempien kylmäaineiden kehityksen.



Kuva 1. Kylmäaineiden kehitys sukupolvittain (muokattu lähteestä Arora et al. 2018).

Kuvassa 1 on havainnollistettu kylmäaineiden kehitystä tähän päivään asti ja siitä nähdään, että niiden kehitys on alkanut 1800-luvun alkupuolella. Kylmäaineiden kehitys on jatkuvaa, ja nykyään on kenties viidennenkin sukupolven kylmäaineita kehitteillä.

2.1 Ensimmäisen sukupolven kylmäaineet

Jäähdytysjärjestelmien kehitys alkoi 1830-luvulla, jolloin kylmäaineina käytettiin ammoniakkia, hiilidioksidia, rikkidioksidia, eettereitä, hiilivetyjä ja ilmaa. Näitä kutsuttiin ensimmäisen sukupolven kylmäaineiksi. (Arora et al. 2018) Kylmäaineiden valintakriteereinä olivat toimivuus ja saatavuus. Tyypillistä näille kylmäaineille oli, että ne olivat helposti syttyviä, myrkyllisiä tai molempia, ja jotkin myös vahvasti reaktiivisia. (Calm 2008)

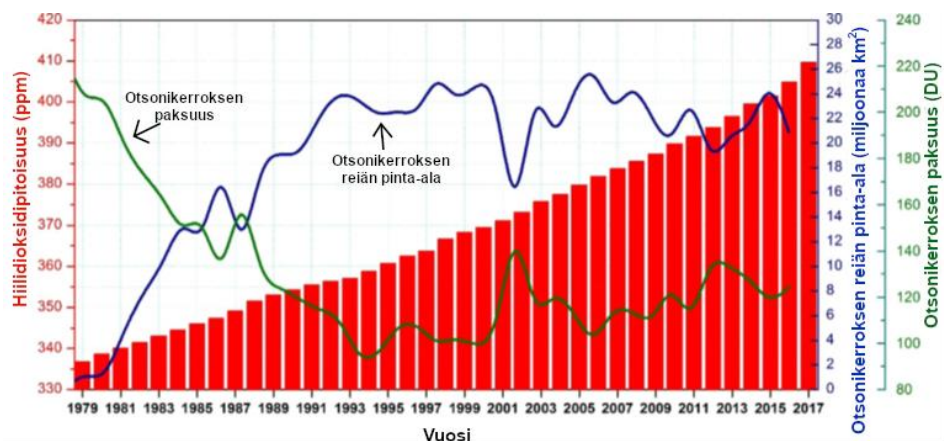
Haittavaikutusten vuoksi ensimmäisen sukupolven kylmäaineiden käyttökohteet olivat rajattuja ja niiden käyttökohteita olivat pääasiassa jäänvalmistus ja kylmävarastot

(Miyara 2018). Suurin osa näistä kylmäaineista poistui käytöstä pääasiassa myrkyllisyytensä vuoksi. Ammoniakkia käytetään kuitenkin vieläkin ruokapakastamoissa myrkyllisyydestään huolimatta sen hyvien termodynaamisten ja termisten ominaisuuksien vuoksi (Venkatarathnam & Srinivasa Murthy 2012).

2.2 Toisen sukupolven kylmäaineet

1930-luvulla markkinoille tulivat toisen sukupolven kylmäaineet, kloorifluoratut hiilivedyt CFC (Chloro-Fluoro-Carbon) ja HCFC (Hydro-Chloro-Fluoro-Carbon). Tavoitteena oli vähentää kylmäaineiden myrkyllisyyttä ja syttyvyyttä. Toisen sukupolven kylmäaineet olivat stabiileja, heikosti syttyviä ja myrkyttömiä, ja niillä oli erinomaiset termodynaamiset ominaisuudet. Tämän takia CFC- ja HCFC-yhdisteitä valmistettiin ja käytettiin runsaasti, erityisesti kehittyneissä maissa. Muita tämän sukupolven kylmäaineita olivat ammoniakki, hiilivedyt ja vesi. (Arora et al. 2018)

Jäähdytysysteemien käyttö yleistyi toisen sukupolven kylmäaineiden saatavuuden takia, ja kyseiset kylmäaineet olivat laajalti käytössä jäähdytysteollisuudessa lähes 70 vuotta. 1980-luvulla kuitenkin havaittiin otsonikerroksen heikkeneminen, mikä johtui CFC- ja HCFC-yhdisteiden sisältämästä ilmakehään joutuneesta kloorista (Miyara 2018). Brittiläiset tutkijat havaitsivat vuonna 1985 reiän otsonikerroksessa Etelämannerella (Abas et al. 2018). Vuonna 1987 Montrealin pöytäkirjassa päätettiin otsonikerroksen suojelusta. Montrealin pöytäkirja on kansainvälinen ilmastopöytäkirja, jonka tavoitteena on vähentää otsonikerrosta tuhoavien aineiden valmistusta ja käyttöä. Kuvassa 2 on havainnollistettu otsonikerroksen reiän pinta-alan, otsonikerroksen paksuuden ja hiilidioksidipitoisuuden muutoksia.



Kuva 2. Otsonikerroksen reiän pinta-alan, otsonikerroksen paksuuden ja hiilidioksidipitoisuuden muutokset välillä 1979–2017 (Abas et al. 2018).

Kuvassa on esitetty hiilidioksidipitoisuus yksikössä ppm, joka tarkoittaa miljoonasosaa (parts per million). Otsonikerroksen paksuus on ilmaistu Dobson-yksikössä (DU), joka

on otsonitutkimuksessa yleisesti käytetty yksikkö. Yksi Dobson-yksikkö vastaa 0,01 millimetrin paksuutta normaalilämpötilassa ja -paineessa. Kuvasta voidaan huomata, että Montrealin pöytäkirjan vaikutuksesta otsonikerroksessa olevan reiän kasvu ja otsonikerroksen oheneminen hidastuivat. Ilman hiilidioksidipitoisuus on silti jatkanut kasvuaan, mikä voi johtua esimerkiksi käytettävien kylmäaineiden lämmityspotentialista. CFC-yhdisteiden käyttö uusissa jäähdytysjärjestelmissä lopetettiin vuoteen 1996 mennessä. Montrealin pöytäkirja rajoittaa myös HCFC-yhdisteiden käyttöä, ja niiden poisto aloitettiin portaittain vuonna 1996, tavoitteena käytön lopettaminen kokonaan vuoteen 2030 mennessä (Calm 2008).

2.3 Kolmannen sukupolven kylmäaineet

Montrealin pöytäkirjan takia alkoi vaihtoehtoisten kylmäaineiden kehitys. Muun muassa kylmäaineiden yhteensopivuutta eri aineiden kanssa, syttyvyyttä ja myrkyllisyyttä tutkittiin tarkkaan. Kehitettiin HFC-yhdisteet (Hydro-Fluoro-Carbon), jotka ovat niin sanottuja fluorihilivetyjä. HFC-yhdisteitä kutsutaan yleisesti F-kaasuiksi (Kapanen 2017), ja niillä ei ole vaikutusta otsonikerroksen heikkenemiseen. Näitä yhdisteitä kutsutaan kolmannen sukupolven kylmäaineiksi ja niitä on käytetty korvaamaan CFC-yhdisteitä. HFC-yhdisteillä on kuitenkin ilmastovaikutuksia ja yhdessä ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvun kanssa ne aiheuttavat ilmaston lämpenemistä. Ne määriteltiin kasvihuonekaasuiksi Kioton pöytäkirjassa 1998. (Miyara 2018)

Korkeiden lämmityspotentialien vuoksi HFC-yhdisteille on asetettu rajoituksia ja kielltoja, jotka perustuvat niin sanottuun F-kaasuasetukseen. 1.1.2017 alkaen kaikkien uusien autojen ilmastointilaitteiden GWP-rajaksi asetettiin 150. Huoltokäytössä vähintään 2500 GWP:n HFC-yhdisteiden käyttö kielletään 1.1.2020 alkaen täytökooltaan vähintään 40 hiilidioksidiekvivalenttitonin jäähdytyslaitteiden huollossa tai kunnossapidossa. (Kapanen 2017)

HFC-yhdisteet lisättiin Montrealin pöytäkirjaan lokakuussa 2016 Kigalissa hyväksytyllä muutoksella. Muutos koski yhdisteiden tuotannon ja käytön vähentämistä maailmanlaajuisesti, ja se astui voimaan 1. tammikuuta 2019. Esimerkiksi kehittyneiden valtioiden pitää vähentää HFC-yhdisteiden tuottamista ja käyttöä 70 %:lla vuoteen 2029 mennessä. HFC-yhdisteiden käyttöä on tärkeää vähentää, sillä ne on yhdistetty ilmaston lämpenemiseen. (Miyara 2018)

2.4 Neljännen sukupolven kylmäaineet

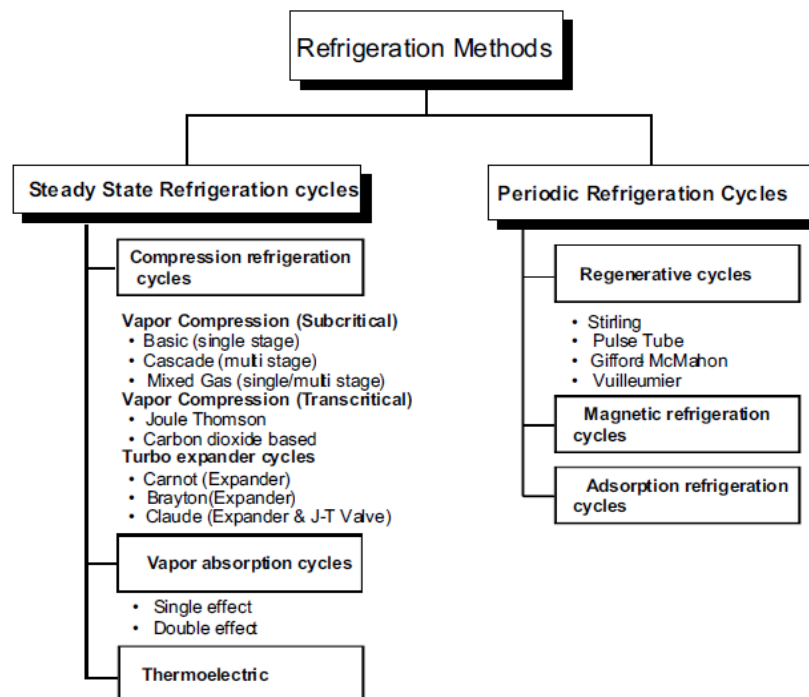
Montrealin ja Kioton pöytäkirjojen takia alettiin etsiä korvaajia HFC-yhdisteille. Kylmäaineilla ei saa olla otsonikerrosta tuhoavaa vaikutusta ja lämmityspotentiaalin tulee olla mahdollisimman matala. Neljännen sukupolven kylmäaineet sisältävät fluorattuja propeeni-isomeerejä, joilla on matala GWP. Tämän hetken todennäköisin korvaaja kolmannen sukupolven kylmäaineille on kuitenkin uusi kylmäaineiden ryhmä, hydrofluoro-olefiinit (HFO). (Arora et al. 2018) Niillä on hyvin matala lämmityspotentiaali ja niiden odotetaan korvaavan HFC-yhdisteet monissa sovelluksissa (Venkatarathnam & Srinivasa Murthy 2012).

Hydrofluoro-olefiinit ovat tyydyttymättömiä orgaanisia molekyyliä, jotka koostuvat hiilestä, vedystä ja fluorista. Ne ovat epästabiileja matalan lämmityspotentiaalin omaavia molekyyliä, joilla on kaksoissidoksen takia lyhyt elinikä ilmakehässä. HFO-yhdisteet eroavat HFC:stä siten, että ne ovat alkeenien johdannaisia, kun taas HFC-yhdisteet ovat alkaanien johdannaisia. Puhtaita HFO-yhdisteitä on kahden tyyppisiä: R1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeeni) ja R1234ze (trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeeni), jotka ovat lupaavimpia neljännen sukupolven kylmäaineita. Kylmäainetta R1234yf voidaan käyttää samanaisten ominaisuuksien vuoksi R134a:n korvikkeena autojen ilmastointisysteemeissä ja muissa jäähdytyssteemeissä. (Arora et al., 2018)

3. KYLMÄAINEIDEN KÄYTTÖKOHTEET

Nykypäivänä ihminen on hyvin riippuvainen jäähdytyksestä päivittäisissä tarpeissa. Kylmäaineita käytetään erilaisissa jäähdytyssysteemeissä. Käyttökohteita on useaan eri tarkoitukseen, joista esimerkkinä kotitalouksien jääkaapit, ilmastointijärjestelmät, ruuan käsittely, säilytys ja kuljetus. Kylmäaineita ei hyödynnetä pelkästään jäähdytyksessä, vaan niitä voidaan käyttää myös lämmityksessä, esimerkiksi lämpöpumpuissa, jotka hyödyntävät jäähdytysprosessista vapautuvaa lämpöä. Tässä luvussa tutustutaan erilaisiin jäähdytysmenetelmiin ja käydään läpi niille muutama käyttökohde.

Jäähdytyssysteemit voidaan suurin piirtein jakaa kahteen kategoriaan. Vakaa tilan jäähdytyssysteemeissä jäähdytysefekti on jatkuva. Kylmäaineen virtaus on vakaa ja se kulkee vain yhteen suuntaan. Jaksollisissa jäähdytyssysteemeissä jäähdytysefekti on säännöllinen tai epäsäännöllinen ja kylmäaineen kaksisuuntainen virtaus vaihtelee jaksollisesti. (Venkatarathnam & Srinivasa Murthy 2012) Kuvassa 3 on esitetty eri tyyppiset jäähdytyssysteemit kahteen aiemmin mainittuun kategoriaan jaettuna.

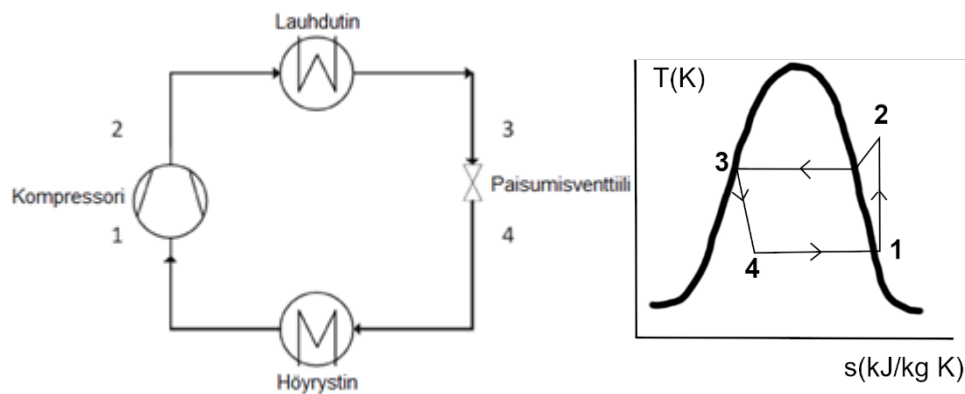


Kuva 3. Jäähdytysmenetelmien luokittelu (Venkatarathnam & Srinivasa Murthy 2012).

Kuvasta nähdään, että suurin osa käytännön jäähdytysjärjestelmistä hyödyntää höyrynpuristussykliä jäähdytyksessään. Tulevissa luvuissa käydään läpi vakaan tilan jäähdytysjärjestelmistä yksi- ja monitasoinen höyrynpuristussykli, absorptiojäähdytysjärjestelmä ja jäähdytysmenetelmille esitetään käyttökohteita.

3.1 Höyrynpuristussykli

Käytännön sovelluksissa höyrynpuristussysteemit ovat käytetyimpiä jäähdytysjärjestelmiä. Jokainen systeemi käyttää kompressoria ja höyrynpuristussyklissä tapahtuu neljä termodynaamista prosessia: höyrystyminen, puristus, lauhduminen ja laajeneminen. Kuvassa 4 on esitetty yksinkertainen kylmätekninen kiertoprosessi, joka hyödyntää höyrynpuristussykliä ja sen lämpötila-entropia-käyrä.

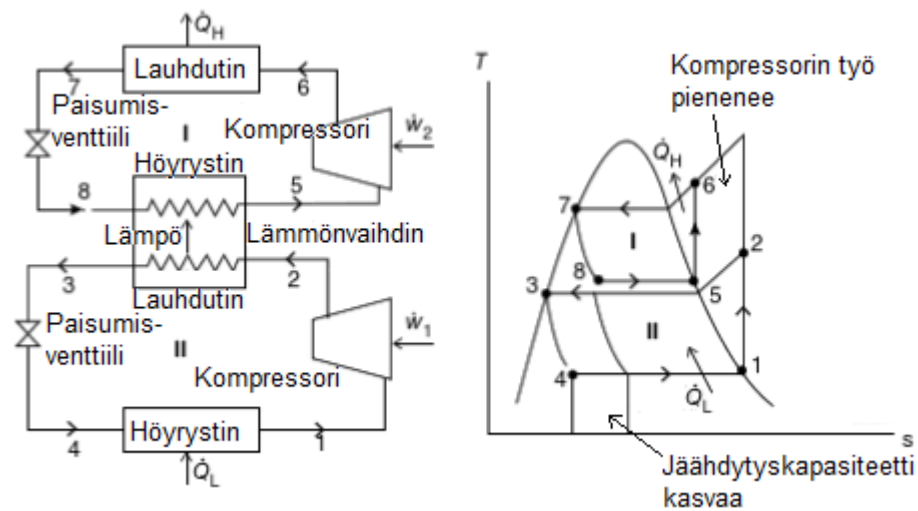


Kuva 4. Yksinkertaisen kylmäteknisen kiertoprosessin kytkentäkaavio ja sen lämpötila-entropia-käyrä (muokattu lähteistä Venkatarathnam & Srinivasa Murthy, 2012 ja Dinçer, 2017).

Kompressorissa (1-2) tapahtuu reversiibeli adiabaattinen puristus. Matalapaineinen ja kylläinen kylmäainehöyry tulee kompressoriin, jossa se puristuu. Kylmäaineen tilavuus pienenee ja lämpötila ja paine kasvavat. Lauhduttimessa (2-3) tapahtuu reversiibeli lämmön poisto vakioaineessa. Korkeapaineinen kylmäainehöyry tulee kompressorista lauhduttimeen ja nesteytyy. Paisumisventtiilissä (3-4) tapahtuu irreversiibeli laajeneminen vakioentalpiassa. Korkeapaineinen ja kylläinen kylmäaineneste tulee lauhduttimesta ja kulkee paisumisventtiilin läpi, jolloin sen paine ja lämpötila laskevat. Lopuksi höyrystimessä (4-1) tapahtuu reversiibeli lämmönlisäys vakioaineessa. Matalapaineinen kylmäaineneste tulee paisumisventtiilistä höyrystimeen. Se kiehuu höyrystimessä ja samalla prosessi absorboi lämpöä ympäristöstä, josta aiheutuu syklin jäähdytysvaikutus. (Dinçer 2017) Höyrynpuristussykliä voidaan hyödyntää jääkaapissa, jossa höyrystimessä tapahtuva prosessi absorboi jääkaapin sisällöstä lämpöä ja saa aikaan jääkaapin viilenemisen.

3.2 Kaskadijäähdytysyksi

Edellä mainittu höyrynpuristusyksi on esimerkki yksitasoisesta jäähdytysyksiestä. Jäähdytysyksiä on olemassa myös monitasoisia, joista esimerkkinä kaskadijäähdytys. Jotkin teollisuuden sovellukset vaativat kohtalaisen matalia lämpötiloja, joihin ei yksitasoisella höyrynpuristusyksillä päästä. Yksi vaihtoehto on suorittaa jäähdytys kahdessa tai useammassa tasossa, jossa jäähdytysyksi ovat sarjassa. Tällaista jäähdytysyksiä kutsutaan kaskadijäähdytysyksiiksi. Kuvassa 5 on esitetty kaksitasoisen kaskadisysteemin kytkentäkaavio ja lämpötila-entropia-käyrä.



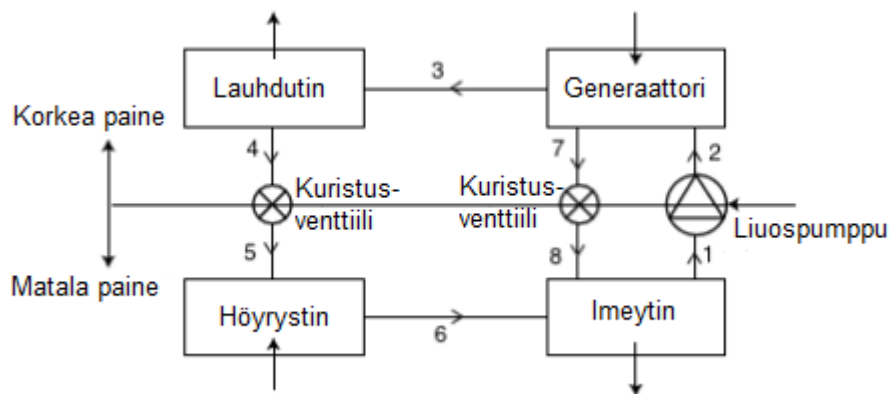
Kuva 5. Kaksitasoisen kaskadisysteemin kytkentäkaavio ja sen lämpötila-entropia-käyrä (muokattu lähteestä Dincer 2017).

Kaksitasoinen kaskadisysteemi käyttää kahta höyrynpuristusyksikköä, jotka toimivat erikseen ja käyttävät eri kylmäaineita. Yksiköt on yhdistetty siten, että yhden systeemin höyrystin toimii myös matalalämpöisemmän systeemin lauhttimena. Kaskadijärjestely mahdollistaa toisen yksikön toiminnan matalammassa lämpötilassa ja paineessa kuin saman tyyppisessä ja kokoisessa yksitasoisessa systeemissä. Se mahdollistaa myös kahden eri kylmäaineen käytön ja alle -150 °C :n lämpötilojen saavuttamisen. (Dincer 2017) Kuvan 5 lämpötila-entropia-käyrästä voidaan huomata, että kaskadisysteemissä jäähdytyskapasiteetti kasvaa ja kompressorin työ pienenee. Kaskadijäähdytysyksiä voidaan hyödyntää muun muassa erittäin matalan lämpötilan pakastimissa ja lääketieteessä näytteiden säilytyksessä.

3.3 Absorptiojäähdytysyksi

Absorptiojäähdytysyksi on prosessi, jossa jäähdytyssefetti tuotetaan käyttämällä kahta fluidia ja jonkin verran lämpöä sähkön sijasta. Systeemissä kiertää sekundäärinen fluidi

(absorbentti) ja se absorboi primääristä fluidia (kylmäaine), joka höyrystetään höyrystimessä. Prosessiin pitää valita mahdollisimman toimiva kylmäaineen ja absorbentin yhdistelmä. Käytetyimpiä yhdistelmiä ovat ammoniakki-vesi ja litiumbromidi-vesi. Litiumbromidi-vesi-parissa vesi toimii kylmäaineena ja sen takia sitä käytetään ilmastoinnissa ja jäähdytyssovelluksissa yli 4 °C:n lämpötiloissa. Ammoniakki-vesi-parissa taas ammoniakki toimii kylmäaineena ja sitä voidaan käyttää jäähdytyksessä ja pakastimissa alle 0 °C:n lämpötiloissa. Absorptiosykli käyttää lämmön mahdollistamaa konsentraatioeroa jäähdyttävien höyryjen (yleensä veden) liikuttamiseksi höyrystimestä lauhduttimeen. Syklin korkeapitoisempi puoli absorboi kylmäainehöyryä, jolloin sykli laimenee. Sen jälkeen lämpöä käyttämällä ajetaan kylmäainehöyryt pois ja saadaan syklin konsentraatio taas kasvamaan. (Dinçer 2017) Kuvassa 6 on esitetty absorptiojäähdyttimen kytkentäkaavio.



Kuva 6. Absorptiojäähdyttimen kytkentäkaavio (muokattu lähteestä Dinçer, 2017).

Absorptiojäähdytin toimii muuten samoin kuin höyryjäähdytin, mutta kompressori on korvattu kolmella elementillä: imeyttimellä, liuospumpulla ja generaattorilla. Kuvassa 6 esitetty absorptiojäähdytin koostuu höyrystimestä, lauhduttimesta, generaattorista, imeyttimestä, liuospumpusta ja kahdesta kuristusventtiilistä. Vahva kylmäainepitoinen liuos, joka koostuu kylmäaineesta ja absorbentista, lämmitetään systeemin korkeapainoisessa osassa (generaattori), joka poistaa kylmäainehöyryn liuoksesta. Kuuma kylmäainehöyry jäähdytetään lauhduttimessa, kunnes se lauhtuu. Kylmäaineneste kulkee kuristusventtiilin läpi systeemin matalapainoiseen osaan (höyrystin). Paineen aleneminen venttiilissä aiheuttaa kylmäaineen höyrystymisen, joka poistaa lämpöä ympäristöstä. Näin saadaan haluttu jäähdytyssefekti. (Dinçer 2017)

Tämän jälkeen kylmäainepitoisuudeltaan laimea liuos kulkee kuristusventtiilin kautta imeyttimeen. Höyrystimen jälkeen kylmä kylmäaine tulee imeyttimeen ja absorboituu laimealla liuoksella niiden välisen vahvan kemiallisen affiniteetin vuoksi. Vahva liuos kerätään ja pumpataan liuospumpulla generaattoriin, jossa se taas lämmitetään ja sykli alkaa uudelleen. Kiinnostus absorptiojäähdyttimien käytöstä teollisuudessa ja kotitalouksissa

on kasvanut niiden ympäristöystävällisyyden vuoksi. Absorptiojäähdyttimille on useita käyttökohteita, joista esimerkkinä ruokateollisuuden sovellukset pakastamisesta säilyttämiseen ja kylmävarastointi. (Dinçer 2017)

4. KYLMÄAINEIDEN TULEVAISUUS

4.1 Käytössä olevat ja käytöstä poistuvat kylmäaineet

R134a (1,1,1,2-tetrafluoroetaani) on ympäristölle turvallisempi kylmäaine, jonka otsonituhopotentiaali on nolla. Se kehitettiin korvaamaan CFC- ja HCFC-yhdisteet useissa ilmastointi- ja jäähdytyssovelluksissa. (Honeywell 2006) R134a:n käyttökohteita ovat muun muassa kodin kylmälaitteet ja lämpöpumput, ja sen etuja ovat alhainen puristus-paine ja hyvä kylmäkerroin (Kapanen 2017). R134a:n haittana on pieni tilavuustuotto ja suhteellisen korkea lämmityspotentiaali 1430. Sille on etsitty parempia vaihtoehtoja, joista lupaavimmilta vaikuttavat HFO-yhdisteet R1234yf ja R1234ze(E). Taulukossa 1 on esitelty R134a:n ominaisuuksia.

Taulukko 1. Kylmäaineen R134a ominaisuuksia (Honeywell 2006).

	R134a
Koostumus (massa-%)	R134a (100)
Kiehumispiste paineessa 1 atm (°C)	-25,9
Kriittinen lämpötila (°C)	101,06
Kriittinen paine (bar)	40,59
ASHRAE-turvallisuusluokitus	A1 (myrkytön ja syttymätön)
GWP	1430
ODP	0

R404A on kylmäaineseos, joka koostuu yhdisteistä R125, R134a ja R143a. Se on pseudo-atseotrooppinen seos, joka tarkoittaa, että sen kaasu- ja nestefaasien koostumukset ovat lähes samoja. R404A kehitettiin korvaamaan matala- ja keskilämpöisissä kaupallisissa jäähdytysjärjestelmissä käytettävät kylmäaineet R502 ja R22 ja sillä on erityisen hyvät kylmäaineominaisuudet. (Honeywell 2007a) Sen käyttökohteita ovat kylmälaitteet myymälöissä ja kylmä- ja pakastekoneistot. R404A:n etuja ovat alhainen tulistuminen puristuksessa ja sen laaja käyttöalue. (Kapanen 2017) Vaikka se on suosittu kylmäaine ja sen otsonituhopotentiaali on nolla, hyvin korkean lämmityspotentiaalinsa (3922) takia se on ollut tiukan tarkastelun alla ja sille on etsitty matalamman lämmityspotentiaalinsa korvaajia. F-kaasuasetus on asettanut kiellon yli 2500 GWP:n kylmäaineille, mikä tarkoittaa, että R404A:n käyttö on kielletty 1.1.2020 alkaen (Kapanen, 2017). R404A:n ominaisuuksia on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Kylmäaineen R404A:n ominaisuuksia (Honeywell 2007a).

	R404A
Koostumus (massa-%)	R125 (44), R143a (52), R134a (4)
Kiehumispiste paineessa 1 atm (°C)	-46,5
Kriittinen lämpötila (°C)	72,0
Kriittinen paine (bar)	37,3
ASHRAE-turvallisuusluokitus	A1 (myrkytön ja syttymätön)
GWP	3922
ODP	0

R22 eli klooridifluorimetaani on HCFC-yhdiste, joka on toiminut pitkään jäädytys- ja ilmastointiteollisuuden perustana. Sen ongelmana ei ole niinkään lämmityspotentiaali, vaan se, että sillä on otsonihopotentiaalia (0,055). Tämän takia sen valmistusta ja käyttöä on rajoitettu, ja se poistetaan käytöstä maailmanlaajuisesti Montrealin pöytäkirjan mukaan 2030 mennessä. HFC-yhdisteitä on käytetty pitkään R22:n korvaajina, mutta niiden korkean lämmityspotentiaalinsa takia on etsitty parempia korvaavia yhdisteitä (Allgood & Pansulla 2016). R22:n ominaisuuksia on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Kylmäaineen R22 ominaisuuksia (Allgood & Pansulla 2016).

	R22
Koostumus (massa-%)	R22 (100)
Kiehumispiste paineessa 1 atm (°C)	-40,8
Kriittinen lämpötila (°C)	96,4
Kriittinen paine (bar)	49,90
ASHRAE-turvallisuusluokitus	A1 (myrkytön ja syttymätön)
GWP	1760
ODP	0,055

R410A on Honeywellin kehittämä kylmäaineista R32 ja R125 koostuva kylmäaineseos. Se on lähes atseotrooppinen seos, mikä tarkoittaa, että sen koostumus höyrymuodossa on lähes sama kuin nestemuodossa. R410A:n etuja ovat sen laaja käyttöalue ja hyvä

tilavuustuotto, ja haittoja korkea puristusaine ja suuri tulistuminen puristuksessa. (Kapanen 2017) Sen otsonituhopotentiaali on nolla ja se on kehitetty toimimaan pitkäaikaisena ja energiatehokkaana korvaajana kylmäaineelle R22 monissa uusissa sovelluksissa. R410A:lla voidaan korvata R22 uusissa keski- ja matalalämpöisissä jäähdytysjärjestelmissä, kuten kauppojen kylmälaiteissa ja kylmäautoissa. (Honeywell 2007b) Tämän lisäksi R410A:n muita käyttökohteita ovat ilmastointilaitteet ja vedenjäähdytyskoneistot (Kapanen 2017). R410A:n ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Kylmäaineen R410A ominaisuuksia (Honeywell 2007b).

	R410A
Koostumus (massa-%)	R32 (50), R125 (50)
Kiehumispiste paineessa 1 atm (°C)	-52,7
Kriittinen lämpötila (°C)	72,5
Kriittinen paine (bar)	49,50
ASHRAE turvallisuusluokitus	A1 (myrkytön ja syttymätön)
GWP	2088
ODP	0

Edellä mainituille kylmäaineille Devecioğlu ja Oruç (2015) tutkivat mahdollisia korvaajia. Tulevissa luvuissa käydään lyhyesti läpi näiden aineiden ominaisuuksia, mitä kylmäaineita niillä voidaan korvata sekä niiden käyttökohteita.

4.2 Kylmäaineiden kehitys ja sen haasteet

Tulevaisuuden kylmäaineiden kehittämiseen liittyy monia asioita. Yhteiskunnalliset vaatimukset ympäristön lämpenemisen hallitsemiseksi ja Montrealin ja Kiiton pöytäkirjat antavat raja-arvoja yhdisteiden GWP- ja ODP-arvoille. Korvaavia yhdisteitä mietittäessä valmistajien on otettava huomioon ympäristövaikutukset, turvallisuus ja kestävyys, ja näiden suhteen valittava tasapainoisimmat yhdisteet. Kylmäaineiden valmistamisesta koituvia suoria ympäristövaikutuksia ovat niiden otsonituhopotentiaali, lämmityspotentiaali ja vuodoista ja yhdisteiden valmistamisesta aiheutuvat päästöt. Huomioon on otettava myös käyttäjien ja asentajien turvallisuus. Kylmäaineiden syttyvyyden tulisi olla matala, niiden tulisi olla myrkyttömiä ja operointipaineiden tulisi olla kohtuullisia. Tuotteen kestävyteen kuuluu kylmäaineen pitkä toimiva elinikä, kierrätettävän materiaalin maksimointi ja materiaalinkäytön minimointi. (Kujak & Schultz 2016)

Edellä mainittujen asioiden lisäksi kylmäainevalmistajille koituu haasteeksi suunnitteluvaatimuksia vastaavan kylmäaineen valinta, jotta voidaan tarjota kilpailukykyisin kylmäaine sen suunniteltuun käyttötarkoitukseen. Kylmäaineteollisuuden on investoitava huomattava määrä resursseja löytääkseen kuvassa 7 esitetyjä suunnitteluvaatimuksia ja aiemmin mainittuja ympäristövaatimuksia noudattava kylmäaine. Tämän lisäksi epävarmuutta ja haasteita tuovat lisää jatkuvasti muuttuva globaali sääntely-ympäristö (Kujak & Schultz 2016).

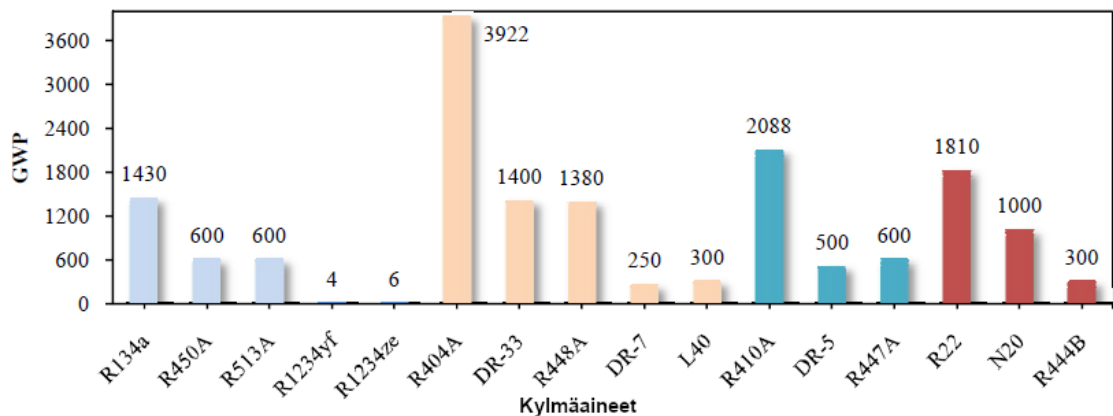


Kuva 7. Kylmäainekehityksen haasteet: ympäristövaikutusten, turvallisuuden ja kestävyys tasapainotus suunnitteluvaatimusten kanssa (muokattu lähteestä Kujak, Schultz, 2016).

Kuten kuvasta 7 huomataan, ympäristövaatimukset eivät ole ainut asia, joka vaikuttaa kylmäaineiden kehitykseen. Näiden lisäksi on otettava huomioon kylmäaineiden useat erilaiset aineominaisuudet. Tavoiteltavia ominaisuuksia ovat matala lämmityspotentiaali ja otsonituhopotentiaali, myrkyttömyys, yhteensopivuus jäähdytysjärjestelmissä käytettävien materiaalien kanssa ja hyvät termodynaamiset ja termofyysiset ominaisuudet. Ideaalisella kylmäaineella tulisi olla muun muassa seuraavat termodynaamiset ja termofyysiset ominaisuudet: matala puristussuhde korkean tehokkuuden ja matalan tehonkulutuksen saavuttamiseksi, korkea lämmönjohtavuus neste- ja höyrymuodossa lämmönsiirron parantamiseksi ja matala viskositeetti neste- ja höyrymuodossa painehäviöiden vähentämiseksi. (Venkatarathnam & Srinivasa Murthy 2012)

Devecioğlu ja Oruç (2015) vertailivat tutkimuksessaan seuraavan sukupolven kylmäaineiden aineominaisuuksia. Kylmäaineista suurin osa oli vielä koevaiheessa. Tutkimuksessa tutkittiin HFO-pohjaisia kaasuseoksia korvikkeina neljän yleisesti jäähdytys- ja ilmastointilaitteissa käytössä olevan kylmäaineen korvikkeena. R134a:n korvikkeina tutkittiin yhdisteitä R450A, R513A, R1234yf ja R1234ze(E), R404A:n korvikkeina yhdisteitä DR-33, L40, DR-7 ja R448A, R410A:n korvikkeina yhdisteitä DR-5 ja R447A, ja lopuksi R22:n korvikkeina yhdisteitä N20 ja R444B.

Tutkimuksessa kylmäaineet jaettiin neljään ryhmään ja niitä vertailtiin eri ominaisuuksien perusteella. Kuvassa 8 on havainnollistettu tutkimuksessa käytettyjen kylmäaineiden GWP-arvoja ja vertailtu niitä mahdollisten korvaavien aineiden kanssa. Siitä voidaan hyvin nähdä, kuinka paljon lämmityspotentiaalia voitaisiin laskea valitsemalla jokin korvaava aine. Esimerkiksi valitsemalla R450A R134a:n sijaan voitaisiin lämmityspotentiaali laskea alle puoleen.



Kuva 8. Tutkimuksessa käytettyjen kylmäaineiden GWP-arvoja (Devecioğlu & Oruç 2015).

Tulevissa luvuissa käydään lyhyesti läpi tutkimuksessa esiteltyjä kylmäaineita ja lopuksi kootaan niiden tärkeimmät ominaisuudet taulukkoon. Esittelemättä jätetään kehitysvaiheessa olleet DR-kylmäaineet (Developmental Refrigerant) DR-7, DR-5, sekä kylmäaineet R444B, R447A, L40 ja N20. Näistä kylmäaineista ei löytynyt tarpeeksi julkista tietoa tai niiden kehittäminen on mahdollisesti lopetettu.

4.3 Tulevaisuuden kylmäainevaihtoehtoja

R450A on R134a:n ja R1234ze:n seos, joka on suunniteltu R134a:n korvaajaksi. Se on tseotrooppinen seos, joka tarkoittaa, että sen lämpötilassa tapahtuu muutoksia höyrystymisen ja lauhtumisen aikana. Sillä on sama tehokkuus kuin R134a:lla, mutta sen läm-

mityspotentiaali on huomattavasti matalampi (547). R450A on hyvä keskinkertaisen paineen, matalan lämmityspotentiaalın ja korkean tehokkuuden kylmäaine. Se on energia- tehokas vaihtoehto korvaamaan R134a:n erilaisissa keskilämpöisissä systeemeissä, esimerkiksi lämpöpumpuissa. (Honeywell 2014b) R450A:n ominaisuuksia on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Kylmäaineen R450A ominaisuuksia (Honeywell 2014b).

	R450A
Koostumus (massa-%)	R134a (42), R1234ze (58)
Kiehumispiste paineessa 1 atm (°C)	-23,1
Kriittinen lämpötila (°C)	104,4
Kriittinen paine (bar)	38,2
ASHRAE turvallisuusluokitus	A1 (myrkytön ja syttymätön)
GWP	547
ODP	0

R513A on matalan lämmityspotentiaalın HFO-pohjainen kylmäaine, joka on R1234yf:n ja R134a:n atseotrooppinen seos. Sen otsonituhopotentiaali on nolla ja se on kehitetty korvaamaan R134a keskilämpöisissä kaupallisissa ja teollisissa sovelluksissa, esimerkiksi vedenjäähdyttimissä ja lämpöpumpuissa. R513A sopii uusiin systeemeihin, mutta sen voi myös ottaa käyttöön jälkeinpäin jo käytössä olevissa systeemeissä (Chemours 2016). R513A:n ominaisuuksia on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Kylmäaineen R513A ominaisuuksia (Chemours 2016).

	R513A
Koostumus (massa-%)	R1234yf (56), R134a (44)
Kiehumispiste paineessa 1 atm (°C)	-29,2
Kriittinen lämpötila (°C)	96,5
Kriittinen paine (bar)	37,66
ASHRAE turvallisuusluokitus	A1 (myrkytön ja syttymätön)
GWP	631
ODP	0

R1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeeni) on neljännen sukupolven kylmäaine, jonka lämmityspotentiaali on 4 ja otsonituhopotentiaali nolla. Sen ominaisuudet ovat samanlaisia R134a:n kanssa, minkä vuoksi autonvalmistajat voivat korvata sillä R134a:n jäähdytysysteemeissään ilman suurempia muutoksia itse systeemeissä. R1234yf on ympäristöystävällisempi vaihtoehto R134a:n korvaajaksi ja kaupallisen saatavuuden varmistuttua se tulee korvaamaan R134a:n. Sen käyttökohteita tulevat olemaan muun muassa autojen ilmastointisysteemit. R1234yf on hyväksytty laajalti tulevaisuuden ilmastointisysteemeihin autoissa. (Arora et al. 2018) R1234yf:n ominaisuuksia on taulukossa 7.

Taulukko 7. Kylmäaineen R1234yf ominaisuuksia (Aute et al. 2010).

	R1234yf
Koostumus (massa-%)	R1234yf (100)
Kiehumispiste paineessa 1 atm (°C)	-29,45
Kriittinen lämpötila (°C)	94,7
Kriittinen paine (bar)	33,8
ASHRAE turvallisuusluokitus	A2L (heikosti syttyvä)
GWP	4
ODP	0

R1234ze(E) (trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeeni) on R1234ze:n E-isomeeri. R1234ze:n toinen isomeeri on Z-isomeeri R1234ze(Z) (cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeeni). Z- ja E-isomeerien fyysiset ominaisuudet ovat kuitenkin hyvin erilaisia. Molemmilla on erittäin matala lämmityspotentiaali, mutta verrattuna R1234ze(E):hen, R1234ze(Z):lla on korkea kiehumispiste (9,8 °C), korkeampi kriittinen lämpötila (153,7 °C) ja sen ominaiskapasiteetti on karkeasti puolet matalampi kuin R1234ze(E):lla. Tämän takia E-isomeeri on parempi kylmäainevaihtoehto ja se voi korvata R134a:n. R1234ze(E) on energiatehokas vaihtoehto korvaamaan kylmäaine R134a erilaisissa keskilämpöisissä sovelluksissa. Se on otettu jo käyttöön sovelluksissa, joiden kapasiteetti on välillä 1 kW – 20 MW, esimerkiksi lämpöpumpuissa, jääkaapeissa ja juoma-automaateissa. (Honeywell 2015) Taulukossa 8 on esitetty R1234ze(E):n ominaisuuksia.

Taulukko 8. Kylmäaineen R1234ze(E) ominaisuuksia (Honeywell 2015).

	R1234ze(E)
Koostumus (massa-%)	R1234ze(E) (100)
Kiehumispiste (°C) (paineessa 1 atm)	-18,95
Kriittinen lämpötila (°C)	109,4
Kriittinen paine (bar)	36,36
ASHRAE turvallisuusluokitus	A2L (heikosti syttyvä)
GWP	6
ODP	0

R449A (DR-33) on seuraavan sukupolven HFO-pohjainen kylmäaine. Se on tseotrooppinen kylmäaineseos, joka sisältää yhdisteet R32, R125, R1234yf ja R134a. R449A:ssa yhdistyy hyvä jäähdytysteho, energiatehokkuus ja ympäristöystävällisyys, ja R404A:han verrattuna sen lämmityspotentiaali on noin 67 prosenttia matalampi (1400). R449A voidaan ottaa käyttöön uusissa laitteissa tai asentaa jälkeinpäin vanhoihin laitteisiin. Sen käyttökohteita ovat muun muassa supermarkettien kylmälaitteet ja kylmävarastoinnin sovellukset. (Chemours 2018) Termodynaamisen mallinnuksen ja muiden tutkimusten perusteella R449A voi korvata R404A:n lisäksi myös kylmäaineen R22 matala- ja keskilämpöisissä jäähdytyssovelluksissa (Allgood & Pansulla 2016). Taulukossa 9 on esitetty R449A:n ominaisuuksia.

Taulukko 9. Kylmäaineen R449A ominaisuuksia (Chemours 2018).

	R449A
Koostumus (massa-%)	R32 (24,3), R125 (24,7), R1234yf (25,3), R134a (25,7)
Kiehumispiste paineessa 1 atm (°C)	-46,0
Kriittinen lämpötila (°C)	81,5
Kriittinen paine (bar)	44,5
ASHRAE turvallisuusluokitus	A1 (myrkytön ja syttymätön)
GWP	1400
ODP	0

R448A on tseotrooppinen kylmäaineseos, joka sisältää yhdisteet R32, R125, R134a, R1234yf ja R1234ze(E). Se on syttymätön matalan lämmityspotentiaalinen (1380) kylmäaine, joka sopii matala- ja keskilämpöisiin kaupallisiin jäähdytysjärjestelmiin, joita ovat

esimerkiksi supermarkettien kylmälaitteet ja juoma-automaatit. R448A on suunniteltu korvaamaan kylmäaineet R22 ja R404A supermarkettien uusissa sekä vanhoissa kylmälaitteissa. (Honeywell 2014a) Taulukossa 10 on esitetty R448A:n ominaisuuksia.

Taulukko 10. Kylmäaineen R448A ominaisuuksia (Honeywell 2014a).

	R448A
Koostumus (massa-%)	R32 (26), R125 (26), R1234yf (20), R134a (21), R1234ze(E) (7)
Kiehumispiste paineessa 1 atm (°C)	-45,9
Kriittinen lämpötila (°C)	83,7
Kriittinen paine (bar)	46,6
ASHRAE turvallisuusluokitus	A1 (myrkytön ja syttymätön)
GWP	1380
ODP	0

Synteettisten seuraavan sukupolven kylmäaineiden lisäksi tulevaisuudessa voidaan joutua hyödyntämään paremmin luonnollisia kylmäaineita, joita esitellään seuraavassa luvussa.

4.4 Luonnolliset kylmäaineet

Luonnolliset kylmäaineet esiintyvät luonnon kemiallisessa ja biologisessa kierrossa ilman ihmisen väliintuloa. Niitä ovat muun muassa ammoniakki (R717), hiilidioksidi (R744), rikkidioksidi (R764), vesi (R718), ilma (R728) ja etyylietterit (R618). Luonnolliset kylmäaineet olivat lämmönsiirtoteollisuuden keskipisteenä 1800-luvulta 1930-luvulle asti, kunnes tehokkaammat synteettiset kylmäaineet kehitettiin. (Abas et al. 2018) Synteettisten kylmäaineiden suosion kasvu on johtanut kuitenkin otsonikerroksen heikkeneemiseen ja ilmaston lämpenemiseen, minkä takia luonnollisten kylmäaineiden käyttöä täytyy harkita uudestaan.

Luonnolliset kylmäaineet voidaan jakaa kahteen ryhmään. HC-kylmäaineisiin kuuluvat puhtaat hiilivedyt, esimerkiksi propaani (R290) ja butaani (R600). Epäorgaanisiin kylmäaineisiin kuuluvat puhtaat epäorgaaniset yhdisteet, esimerkiksi ammoniakki ja hiilidioksidi, jotka ovat tämän ryhmän käytetyimpiä kylmäaineita. (Kapanen 2017)

Ammoniakkia on käytetty kylmäaineena jäähdytyksessä ja ilmastoinnissa jo paljon ennen sähkön keksimistä. Sillä ei ole otsonituhopotentiaalia ja sen lämmityspotentiaali on

nolla. Tämän lisäksi ammoniakilla on erinomaiset termodynaamiset ominaisuudet ja korkea lämmönsiirtokerroin. Ammoniakkia on käytetty laajalti ruoka-, juoma- ja säilytysteollisuudessa. Luonnollisista ja saatavilla olevista kylmäaineista ammoniakilla on matalin moolimassa, minkä takia sitä käytävällä kompressorilla on matalampi iskuilavuus. Ammoniakilla on korkea höyrystymisen latenttilämpö (1313,2 kJ/kg). Sen kriittinen lämpötila on 132,25 °C ja kriittinen paine 113,33 bar ja se on tehokertoimeltaan suotuisampi höyrypuristusyhtymään kuin CFC- ja HFC-yhdisteet. (Abas et al. 2018)

Ammoniakki on helposti huomattavissa sen hajun perusteella mahdollisten vuotojen tapahtuessa jopa 5 ppm pitoisuuksina. Sen pitoisuuden ylärajaksi on asetettu 25 ppm, mutta tappava pitoisuus on vasta yli 5000 ppm. Monista haitallisista ominaisuuksistaan, kuten syttyvyydestä ja myrkyllisyydestä huolimatta ammoniakilla on käytetty ruokateollisuudessa viimeisen sadan vuoden ajan. Ammoniakin myrkyllisyys ja syttyvyys ovat kuitenkin suuria haasteita, jos sitä halutaan käyttää pienikapasiteettisissa lämpöpumppusovelluksissa. (Abas et al. 2018)

Vesi on myrkytöntä, syttymätöntä ja sitä on saatavilla lähes kaikkialla maapallolla. Sillä on korkea jäähdytysseffektivi verrattuna CFC-yhdisteisiin, mutta se vaatii kymmenen kertaa suuremman tilavuusvirran kyseiselle jäähdytyskapasiteetille (Abas et al. 2018). Tämän takia kompressorin tulee pystyä käsittelemään suuria tilavuusvirtoja ja suhteellisen korkeita painesuhteita. Vesihöyrykompressorin tulee olla turbokompressorin, jolla on suuri halkaisija ja nopeus verrattuna tavallisiin kylmäaineisiin. Korkea lavan kärkinopeus aiheuttaa kompressorin lapoihin radiaalista rasitusta. Tämä lisää kompressorin käyttöku- lujia, sillä sen lavat täytyy valmistaa vahvoista ja kalliista materiaaleista, kuten titaanista ja hiilikuidusta. Kompressorin korkeat käyttökustannukset ovat olleet huomattava este vesihöyryn hyödyntämiselle kylmäaineena merkittävällä skaalalla ilmastointisysteemeissä. (Li, Piechna & Müller 2011) Veden termodynaamiset ominaisuudet mahdollistavat hyvän tehokertoimen, mutta sen korkea kriittinen lämpötila (373,95 °C) ja paine (221 bar), korkeat kompressorin käyttökustannukset ja korkea tilavuusvirta ovat rajoittavia tekijöitä ja tekevät siitä vähemmän houkuttelevan vaihtoehdon lämpöpumppuihin. (Abas et al. 2018)

Ilma on ympäristölle suotuisa kylmäaine, sillä sen lämmitys- ja otsonituhopotentiaali on nolla, ja sillä on laaja lämpötilasoveltuvuus. Sillä on matala kriittinen paine (37,2 bar), mutta erittäin matala kriittinen lämpötila (-140,32 °C). Ilmaa käytetään kylmäaineena lentokoneissa, korkeanopeuksisten junien ilmastoinnissa ja teollisuudessa erittäin matalien lämpötilojen jäähdytysjärjestelmissä lämpötilavälillä -50 °C – -100°C. (Abas et al. 2018) Ilmaa voidaan käyttää tehokkaasti avoimessa, puoliavoimessa ja suljetussa jäähdytys- syklissä käänteistä Brayton-sykliä käyttäen, jonka tarkoitus on työn tuottamisen sijaan

siirtää lämpöä. Matala tehokerroin, korkeat kustannukset ja tarvittavan systeemin iso koko ovat kuitenkin mahdollisia haasteita, jos ilmaa halutaan hyödyntää kylmäaineena (Park, Ahn & Kim 2012).

Hiilidioksidi on vanha luonnollinen kylmäaine. Sillä ei ole otsonituhopotentiaalia ja sillä on matalin mahdollinen lämmityspotentiaali 1, koska sitä käytetään lämmityspotentiaalimäärittämisen vertailuarvona. Se on myrkytön, syttymätön ja runsaasti saatavissa ilmasta monien teollisuuden sovellusten tuotteena. Hiilidioksidia käytettiin kylmäaineena laivoissa ennen 1950-lukua, mutta se korvattiin myöhemmin synteettisillä kylmäaineilla. Hiilidioksidin korkea paine ja pieni moolimassa laskevat sen tilavuusvirtaa ja siten myös sen käyttöön tarvittavien systeemien komponenttien mittoja. Se on korvannut glykolin ja suolaliuokset sekundäärisenä kylmäaineena. Hiilidioksidilla on korkea jäähdytyskapasiteetti 0 °C:ssa (22,600 kJ/kg), joka on paljon korkeampi kuin muilla synteettisillä tai luonnollisilla kylmäaineilla. Sen käyttökohteita ovat matalalämpöiset pakastimet ja korkealämpöiset lämpöpumput. (Abas et al. 2018)

Myös hiilivetyjä voidaan käyttää kylmäaineena. Kylmäaineina käytettäviä hiilivetyjä ovat muun muassa metaani (R50), etaani (R170), propaani (R290), butaani (R600), isobutaani (R600), etyleeni (R1150) ja propyleeni (R1270). Hiilivedyillä ei ole otsonituhopotentiaalia ja niiden lämmityspotentiaali on matalampi verrattuna HFC-yhdisteisiin. Niillä on hyvä sekoituvuus synteettisten öljyjen kanssa, ja ne ovat yhteensopivia käytössä olevien jäähdytys- ja lämpöpumppusysteemien kanssa. Hiilivetyjen käyttökohteita ovat kotitalouksien jäähdytyssovellukset, kuten jääkaapit, pakastimet ja ilmastointilaitteet. Kaupallisia sovelluksia ovat muun muassa kylmäautot ja lämpöpumput. (Abas et al. 2018)

Tutkimuksessaa Choudhari ja Sapali (2017) tutkivat propaania korvaamaan kylmäaineen R22. Lopputuloksena saatiin, että propaani voi olla hyvä korvaaja R22:lle sen hyvien ympäristöllisten ja termofyysisten ominaisuuksien, ja energiatehokkaan suorituskyvyn takia. Vaikka propaanin ongelmana onkin sen syttyvyys, se ei syty spontaanisti ilmassa. Tiivis systeemi ja kunnollinen ilmanvaihto ovat perusasioita, joilla mahdollistetaan syttyvien kylmäaineiden turvallinen käyttö jäähdytyssesteemeissä. (Arora et al. 2018)

5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä on käyty läpi kylmäaineiden historiaa, käyttökohteita ja tulevaisuutta. Kylmäaineita on käytetty jo melkein 200 vuotta ja ajan myötä niiden ilmastovaikutuksista on opittu paljon uutta. Menneisyydessä on käytetty ilmastolle hyvinkin haitallisia kylmäaineita, mutta niiden käyttöä ja valmistusta on nykyään rajoitettu erilaisilla pöytäkirjoilla ja asetuksilla. Tulevaisuuden kylmäaineille tavoitellaan matalaa lämmityspotentiaalia ja nollan otsonituhopotentiaalia. Näiden lisäksi on otettava myös kylmäaineen turvallisuus, kestävyys ja aineominaisuudet huomioon.

Kylmäaineita voidaan hyödyntää useissa jäähdytysmenetelmissä, joista tässä työssä esiteltiin kolme vakaan tilan jäähdytyssysteemiä: höyrynpuristusyykli, kaskadijäähdytysyykli ja absorptiojäähdytysyykli. Jokaisella menetelmällä on omat etunsa ja käyttökohteensa, mutta esimerkiksi absorptiojäähdytysyykli on ollut kiinnostuksen kohteena sen ympäristöystävällisyyden takia.

F-kaasuasetuksen takia 1.1.2020 alkaen R404A kylmäaineen käyttö on kiellettyä, mikä vaikuttaa suuresti kaupoissa käytettäviin kylmälaitteisiin. Kylmälaitteistot tulee uusida, ellei löydetä kylmäainetta, joka voidaan ottaa käyttöön vanhoissa laitteissa. Tämä voi mahdollisesti aiheuttaa suuria kustannuksia ruokakaupoille ja muille kylmälaitteita hyödyntäville kohteille.

Jos tulevaisuudessa tulee vielä lisää rajoituksia synteettisten kylmäaineiden käytölle, voi ainut vaihtoehto olla luonnollisten kylmäaineiden suurempi hyödyntäminen. Tämä tarkoittaa, että jäähdytyssysteemeitä täytyy kehittää siten, että ne pystyvät käyttämään tehokkaasti luonnollisia kylmäaineita hyväkseen. Jäähdytystekniikan alalle tullaan siis tulevaisuudessa tarvitsemaan enemmän osajia.

LÄHTEET

- Abas, N., Kalair, A.R., Khan, N., Haider, A., Saleem, Z. & Saleem, M.S. 2018, "Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 90, pp. 557–569.
- Allgood, C., Pansulla, A. 2016, "Multi-Year Evaluation of R-449A as a Replacement for R-22 in Low Temperature and Medium Temperature Refrigeration Applications", https://www.chemours.com/Refrigerants/en_US/products/Opteon/Stationary_Refrigeration/assets/downloads/multi-year-evaluation-of-r-449a-as-a-replacement-for-r-22-in-refrig-apps-paper.pdf. Luettu 17.10.2019.
- Arora, P., Seshadri, G. & Tyagi, A.K. 2018, "Fourth-generation refrigerant: HFO 1234yf", *Current science*, vol. 115, no. 8, pp. 1497–1503.
- Aute, V., Radermacher, R. & Reasor, P. 2010, "Refrigerant R1234yf Performance Comparison Investigation", <https://docs.lib.purdue.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2084&context=iracc>. Luettu 21.10.2019.
- Calm, J.M. 2008, "The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook", *International Journal of Refrigeration*, vol. 31, no. 7, pp. 1123–1133.
- Chemours 2016, "Opteon ® XP10 (R-513A)", <https://www.chemicalife.co.uk/docs/Opteon-XP10-PIB.pdf>. Luettu 10.10.2019.
- Chemours 2018, "Opteon™ XP40", <https://www.opteon.com/en-media/files/opteon/opteon-xp40-prodinfo.pdf>. Luettu 19.10.2019.
- Choudhari, C.S. & Sapali, S.N. 2017, "Performance Investigation of Natural Refrigerant R290 as a Substitute to R22 in Refrigeration Systems", *Energy Procedia*, vol. 109, pp. 346–352.
- Dinçer, I. 2017, *Refrigeration systems and applications*, Third edn, Wiley, Chichester, England.
- Devecioğlu, A.G. & Oruç, V. 2015, "Characteristics of Some New Generation Refrigerants with Low GWP", *Energy Procedia*, vol. 75, pp. 1452–1457.
- Honeywell 2006, "Genetron ® 134a – Properties, Uses, Storage and Handling", <https://www.honeywell-refrigerants.com/india/?document=honeywell-genetron-134a-technical-specs&download=1>. Luettu 10.10.2019.
- Honeywell 2007, "Genetron ® 404A", <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/wp-content/uploads/2013/03/honeywell-genetron-404a-technical-datasheet.pdf>. Luettu 21.10.2019.

- Honeywell 2007, "Genetron ® 410A", <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/wp-content/uploads/2013/02/Honeywell-genetron-az20-technical-specs.pdf>. Luettu 21.10.2019.
- Honeywell 2014, "Solstice ® N40 (R-448A)", <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/wp-content/uploads/2015/03/Solstice-N40-TDS-141216-vF.pdf>. Luettu 21.10.2019.
- Honeywell 2014, "Solstice ® N13 (R-450A)", <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/wp-content/uploads/2015/03/Solstice-N13-TDS-141027-LR-vF.pdf>. Luettu 10.10.2019.
- Honeywell 2015, "Solstice ® ze Refrigerant (HFO-1234ze)", <https://www.honeywell-refrigerants.com/india/?document=solstice-ze-hfo-1234ze-brochure-2012&download=1>. Luettu 12.10.2019.
- Kapanen, M. 2017, "Suomen kylmäyhdistys ry: Kylmäainetilanne 2017", <http://www.skll.fi/www/att.php?type=2&id=305>. Luettu 5.12.2019.
- Kujak, S. & Schultz, K. 2016, "Insights into the next generation HVAC&R refrigerant future", *Science and Technology for the Built Environment*, vol. 22, no. 8, pp. 1226–1237.
- Li, Q., Piechna, J. & Müller, N. 2011, "Thermodynamic potential of using a counter rotating novel axial impeller to compress water vapor as refrigerant", *International Journal of Refrigeration*, vol. 34, no. 5, pp. 1286–1295.
- Miyara, A. 2018, "Developments of next generation refrigerants and heat transfer", *EDP Sciences*, pp. 4.
- Park, S.K., Ahn, J.H. & Kim, T.S. 2012, "Off-design operating characteristics of an open-cycle air refrigeration system", *International Journal of Refrigeration*, vol. 35, no. 8, pp. 2311–2320.
- Venkatarathnam, G. & Srinivasa Murthy, S. 2012, "Refrigerants for vapour compression refrigeration systems", *Resonance*, vol. 17, no. 2, pp. 139–162.
- Wu, X., Hu, S. & Mo, S. 2013, "Carbon footprint model for evaluating the global warming impact of food transport refrigeration systems", *Journal of Cleaner Production*, vol. 54, pp. 115–124.