Tampereen yliopisto

Joona Huila

HIILIDIOKSIDIN KÄYTTÖ KYLMÄAINEENA JÄÄHDYTYSPROSESSEISSA

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
5/2020

TIIVISTELMÄ

Joona Huila
Hiilidioksidin käyttö kylmäaineena jäähdytysprosesseissa (Carbon dioxide as refrigerant)
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma
Toukokuu 2020

Jäähdytysprosesseissa kylmäaineen valintaan vaikuttaa turvallisuus-, kustannus- ja ympäristötekijät. Tässä työssä tutkitaan hiilidioksidin käyttöä kylmäaineena erilaisissa jäähdytysprosesseissa. Työn tavoite on selvittää, miten hiilidioksidi eroaa muista käytössä olevista kylmäaineista, ja millaisissa sovelluksissa sen käyttö on mahdollista. Lisäksi yhtenä lähtökohtana on arvioida hiilidioksidin asemaa kylmäaineena nykypäivänä ja tulevaisuudessa. Työ tehtiin kirjallisuusselvityksenä.

Työssä selvitettiin nykyiseen kylmäainetilanteeseen johtaneita tekijöitä sekä lainsäädännön asettamia rajoituksia kylmäaineen valintaan. Tarkempi tutkimus keskittyi hiilidioksidiin ja sen aineominaisuuksiin. Erilaisten jäähdytysprosessien teoriaa ja taustalla olevia fysikaalisia ilmiöitä tutkittiin ja huomiota kiinnitettiin erityisesti hiilidioksidin asettamiin vaatimuksiin. Nykyistä kylmäainetilannetta ja tulevaisuuden kehityssuuntia pyrittiin selvittämään mahdollisimman uusien ja luotettavien lähteiden avulla.

Tutkimus osoittaa hiilidioksidin poikkeavan ominaisuuksiltaan merkittävästi muista kylmäaineista, mikä aiheuttaa sen käytölle sekä haasteita että mahdollisuuksia. Hiilidioksidin olomuodon muutos kaasun ja nesteen välillä tapahtuu muita tavallisesti käytettyjä kylmäaineita korkeammassa paineessa, mikä asettaa tiettyjä vaatimuksia kylmäkoneistojen komponenteille. Sillä on kuitenkin useita hyvä ominaisuuksia verrattuna muihin luonnollisiin kylmäaineisiin, kuten myrkyttömyys ja palamattomuus. Hiilidioksidia on mahdollista käyttää useimmissa sovelluksissa muiden kylmäaineiden tilalla. Vaikka hiilidioksidi oli yksi ensimmäisenä käytetyistä kylmäaineista, sen käyttö on alkanut kunnolla yleistyä vasta parin viimeisen vuosikymmenen aikana.

Avainsanat: hiilidioksidi, jäähdytys, luonnolliset kylmäaineet

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO 1
2. KYLMÄAINEIDEN KEHITYS 2
3. HIILIDIOKSIDI KYLMÄAINEENA 4
    3.1 Hiilidioksidin ominaisuudet 4
    3.2 Edut 5
    3.3 Ongelmat 7
4. HIILIDIOKSIDI KYLMÄPROSESSEISSA 9
    4.1 Alikriittinen kylmäprosessi 9
    4.2 Ylikriittinen kylmäprosessi 11
    4.3 Booster-koneisto 12
    4.4 Kaskadijäähdytys 13
    4.5 Hyötysuhteen parantaminen 14
5. SOVELLUSKOHTEET 17
    5.1 Kauppojen kylmäkoneistot 17
    5.2 Ilmastointilaitteet ja lämpöpumput 17
    5.3 Hiihtoputket ja jäähallit 18
6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET 19
LÄHTEET 20

LYHENTEET JA MERKINNÄT

COP	engl. Coefficient of Performance, tehokerroin
GWP	engl. Global Warming Potential, lämmityspotentiaali
ODP	engl. Ozone Depletion Potential, otsonihaitallisuus
CFC-yhdisteet	Freonit, täysin halogenoituja klooria, fluoria ja hiiltä sisältäviä hiilivetyjä, aiheuttavat stratosfäärin otsonikerroksen ohentumista
HCFC-yhdisteet	Osittain halogenoituja klooria, fluoria, hiiltä ja vetyä sisältäviä hiilivetyjä, kiihdyttävät voimakkaasti ilmaston lämpenemistä
HFC-yhdisteet	Osittain halogenoituja fluoria, hiiltä ja vetyä sisältäviä hiilivetyjä, kiihdyttävät voimakkaasti ilmaston lämpenemistä
HFO-yhdisteet	Osittain halogenoituja fluoria, hiiltä ja vetyä sisältäviä hiilivetyjä, otsonihaitattomia ja matalasti kasvihuonehaitallisia

1. JOHDANTO

Ilmastonmuutos on asettanut uusia haasteita kylmäalalle niin lainsäädännön kuin lisääntyneen jäähdytystehon tarpeen muodossa. EU:n asettama F-kaasuasetus asettaa rajoitteita käytössä oleville kylmäaineille, ja useat vähittäistavarakaupat joutuvat uusimaan kylmälaitteistojaan lähivuosina. Monilla nykyään käytössä olevilla kylmäaineilla on voimakas vaikutus ilmaston lämpenemiseen ja tilalle on keksittävä uusia ratkaisuja, joita tarjoavat muun muassa puhtaat hiilivedyt sekä luonnolliset kylmäaineet, kuten ammoniakki ja hiilidioksidi. Hiilidioksidi oli yksi ensimmäisistä käytetyistä kylmäaineista, mutta sen käyttö loppui lähes kokonaan uusien yhdisteiden tultua markkinoille. Voidaankin sanoa, että kylmäaineiden kehityskaari on palaamassa takaisin kohti alkupistettään. [1][2]

Tavallinen jäähdytysprosessi perustuu nesteytetyn kaasun (kylmäaine) kiertoon. Höyrystyessään kylmäaine vastaanottaa lämpöenergiaa jäähdytettävästä kohteesta ja luovuttaa sen ympäristöön lauhtuessaan. Tässä työssä tutkitaan hiilidioksidin käyttöä kylmäaineena erilaisissa jäähdytysprosesseina nykypäivänä ja sen mahdollisia tulevaisuuden sovelluskohteita. Keskeisenä tarkoituksena on selvittää, miten hiilidioksidi eroaa muista kylmäaineista ja millaisia edellytyksiä sen käyttö vaatii.

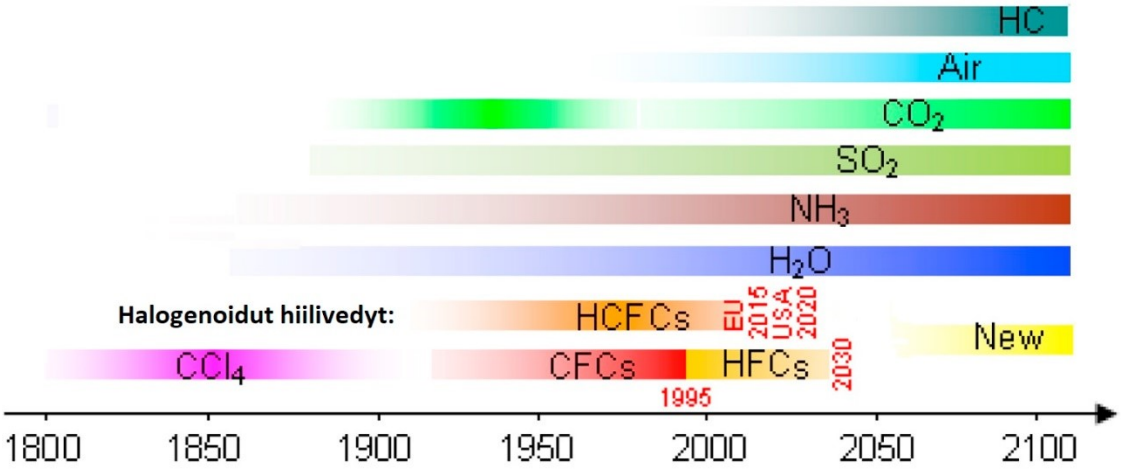
Työn aluksi tutustutaan lyhyesti kylmäaineiden historiaan ja pyritään selventämään nykyiseen tilanteeseen johtaneita syitä. Sen jälkeen tarkastellaan hiilidioksidin ominaisuuksia sekä selvitetään sen käyttöön liittyvät edut ja haitat verrattuna muihin kaupallisiin kylmäaineisiin. Neljännessä luvussa käsitellään tavallisimmat jäähdytykseen liittyvät kiertoprosessit sekä niiden taustalla olevaa teoriaa. Kiertoprosesseja tarkastellaan erityisesti hiilidioksidin käyttöpotentiaalia ajatellen. Lopuksi käsitellään erilaisia kylmäalan sovelluskohteita hiilidioksidille ja pohditaan sen asemaa kylmäaineena tulevaisuudessa.

2. KYLMÄAINEIDEN KEHITYS

Kylmäaineilla tarkoitetaan nesteytettyjä kaasuja, jotka toimivat väliaineena lämmön siirtämiseen kylmäkoneistoissa. Ensimmäisen kerran kylmäkoneisto toteutettiin kiertoprosessilla 1800-luvulla, ja ensimmäiset tunnetut kylmäaineet olivat ammoniakki (NH_3), hiilidioksidi (CO_2), hiilitetrakloridi (CCl_4) ja eetterit. Hiilidioksidi ehti saavuttaa vahvan aseman muun muassa laivakoneistojen kylmäaineena. 1900-luvun alkupuolella markkinoille tulivat klooria sisältäneet CFC-yhdisteet (kauppanimeltään freonit), jotka syrjäyttivät nopeasti aiemmin käytössä olleet kylmäaineet. CFC-yhdisteitä löytyi useampia ja niiden rakenne koostui yhteen hiiliatomiin liittyneistä halogeeneistä. [1][3]

Vuonna 1974 esitettiin ensimmäiset arviot CFC-yhdisteiden yhteydestä ilmakehän stratosfäärin otsonikerroksen ohentumiseen, minkä jälkeen niiden käyttöä alettiin rajoittamaan kansainvälisillä sopimuksilla. [1] Kylmäaineen suhteellista haitallisuutta otsonikerrokselle kuvataan ODP-arvolla (engl. Ozone Depletion Potential), jonka asteikko on nollan ja yhden välissä. Referenssilukuna käytetään CFC-yhdisteistä kylmäaineen R11 lukua, jonka arvoksi on annettu yksi. CFC-yhdisteiden käyttö kiellettiin uusissa laitoksissa ja laitteissa vuonna 1995. [2]

Näitä otsonikerrokselle haitallisia yhdisteitä korvaamaan kehitettiin uusia kylmäaineita, joita olivat muun muassa osittain halogenoituja hiilivetyjä sisältäneet HCFC- ja HFC-yhdisteet. Myöhemmin niiden kuitenkin huomattiin lisäävän kasvihuonekaasujen määrää ilmakehässä. [1] Tätä ilmastonmuutosta kiihdyttävää kasvihuonehaitallisuutta kuvataan GWP-luvulla (engl. Global Warming Potential). Vertailulukuna on hiilidioksidin haitallisuusluku, jolle on annettu arvoksi yksi. [2] Myös näiden uuden sukupolven kylmäaineiden käyttöä alettiin rajoittamaan lainsäädännöllä, ja tilalle oli keksittävä uusia ratkaisuja. Lainsäädännön vaikutus kylmäaineiden käyttöön lähihistoriassa ja -tulevaisuudessa käy ilmi kuvasta 1



Kuva 1. *Synteettisten ja luonnollisten kylmäaineiden käytön historia ja ennuste, muokattu lähteestä [3].*

Vuonna 2014 voimaan tulleella EU:n F-kaasuasetuksella on vaikutus koko kylmäalaan, ja se rajoittaa erityisesti korkeamman ilmastonlämmityspotentiaalin kylmäaineiden käyttöä. Vuoden 2020 alussa kaupallisissa ja kiinteissä jäähdytyslaitteissa kiellettiin fluorihiilivetyjä sisältävät kylmäaineet, joiden GWP-arvo on yli 2500. Rajoitukset tiukentuvat edelleen vuoden 2022 alussa. [4][5] Yhtenä vaihtoehtona korvaamaan poistuvia kylmäaineita ovat HFO-yhdisteet, joilla on matalampi ilmastonlämmityspotentiaali. Ne luokitellaan kuuluviksi F-kaasuihin, mutta ainakaan toistaiseksi niille ei ole asetettu mitään rajoituksia. Toinen kehityssuunta on johtanut kohti puhtaita hiilivetyjä sekä epäorgaanisia kylmäaineita, joihin kuuluvat muun muassa ammoniakki (R717) ja hiilidioksidi (R744). Tulevaisuudessa esiin nousevat ympäristönäkökohtien lisäksi myös turvallisuustekijät, sillä osa näistä uusimman polven kylmäaineista on helposti syttyviä. [2] Toistaiseksi käytössä ei ole vielä kylmäainetta, jolla olisi kaikki ideaaliset ominaisuudet [3].

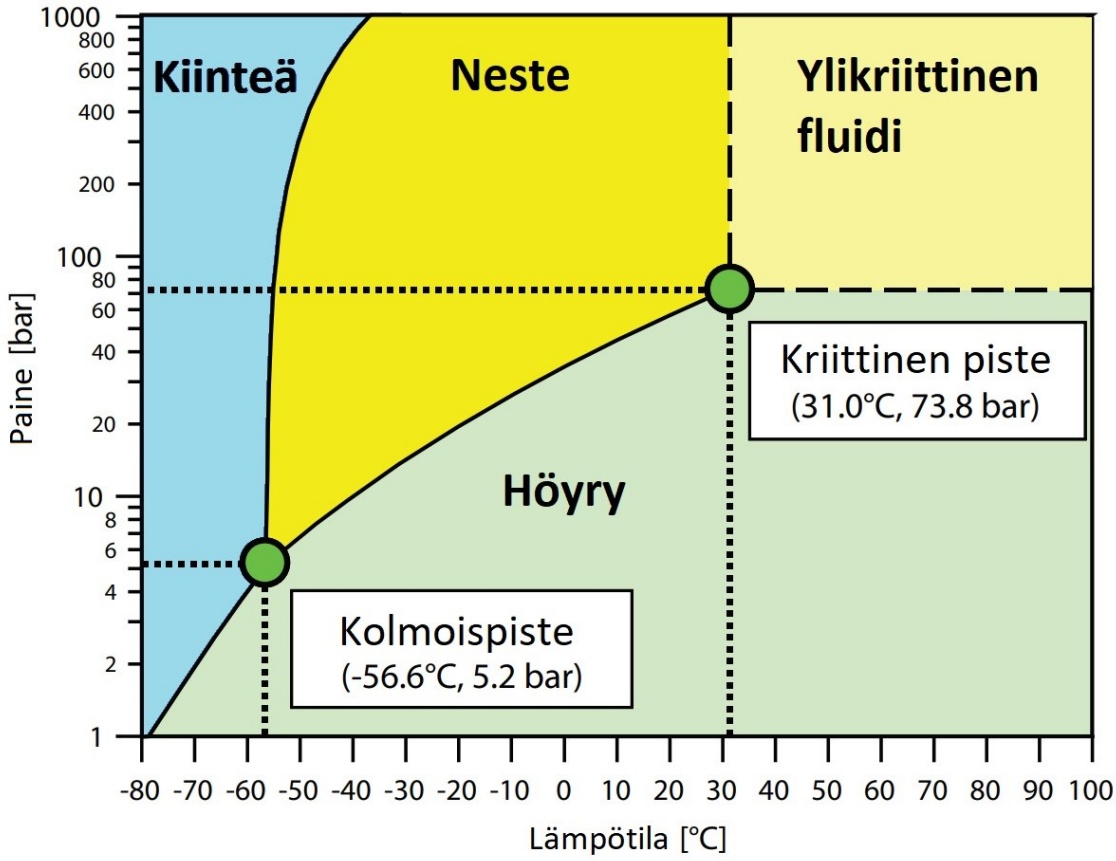
3. HIILIDIOKSIDI KYLMÄAINEENA

Hiilidioksidi poikkeaa ominaisuuksiltaan jonkin verran muista tavallisimmin käytetyistä kylmäaineista, eikä sitä esimerkiksi esiinny ilmakehässä lainkaan nestemäisessä olomuodossa. Tässä luvussa esitellään tarkemmin hiilidioksidin ominaisuuksia ja tutustutaan hiilidioksidin kylmäainekäyttöön liittyviin etuihin ja ongelmiin.

3.1 Hiilidioksidin ominaisuudet

Hiilidioksidi (CO_2) on luonnollinen yhdiste, joka on merkittävässä roolissa niin luonnollisissa kuin teollisissakin prosesseissa. Hiilidioksidin osuus ilmakehässä on noin 0,04 %. Hiilidioksidia muodostuu hiilipitoisten aineiden palamisreaktioissa, kuten soluhengityksessä ja fossiilisten polttoaineiden käytöstä. Luonnossa hiilidioksidi toimii kasvien fotosynteesin lähtöaineena ja on yksi merkittävimmistä ilmaston lämpenemistä aiheuttavista kasvihuonekaasuista. Teollisuudessa hiilidioksidia käytetään jäähdytykseen suoraan kuivajään avulla ja kiertoprosesseissa kylmäaineena. Lisäksi sitä on mahdollista käyttää virvoitusjuomien hiilihapotukseen sekä elintarvikkeiden suojakaasupakkaamiseen. Hiilidioksidista käytetään usein sen kylmäainenumeroa (R744), kun siihen viitataan jäähdytysprosessien yhteydessä. [6][7]

Kuvasta 2 käy ilmi kaksi jäähdytystekniikan kannalta olennaista tilapistettä, jotka ovat kolmoispiste ja kriittinen piste. Kolmoispiste edustaa olosuhteita, joissa hiilidioksidin kaikki kolme olomuotoa voivat esiintyä tasapainotilassa. Kolmoispisteen alapuolella aine ei esiinny nestemäisessä olomuodossa, eikä höyrystymistä ja lauhtumista näin ollen voi tapahtua. Toisin sanoen kolmoispiste asettaa lämpötilan alarajan faasinmuutokseen perustuville jäähdytysprosessille. Kriittinen piste puolestaan kuvaa tilaa, jota korkeammilla paineen ja lämpötilan arvoilla ei ole enää havaittavissa selvää muutosta neste- ja kaasufaasin välillä. Kriittisen pisteen yläpuolella olomuodosta käytetään nimitystä ylikriittinen fluidi. [6]



Kuva 2. *Hiilidioksidin faasidiagrammi, muokattu lähteestä [6].*

Useimmilla kylmäaineilla faasinmuutokseen perustuva kylmäprosessi tapahtuu kokonaan kolmoispisteen ja kriittisen pisteen välissä. Hiilidioksidilla se ei kuitenkaan usein ole mahdollista sen alhaisen kriittisen lämpötilan vuoksi. Toisin kuin muilla tavallisimmilla kylmäaineilla jäähdytysprosessi voidaan toteuttaa myös ylikriittisenä, jolloin operoidaan kriittisen pisteen yläpuolella. [6] Ylikriittistä prosessia käsitellään tarkemmin neljännessä luvussa.

3.2 Edut

Hiilidioksidin vertailu muihin kylmäaineisiin pelkästään aineominaisuuksien perusteella voi olla hieman harhaanjohtavaa, sillä sitä käytetään jäähdytysprosesseissa useimmiten muista kylmäaineista poikkeavalla tavalla sen ominaisuuksien vuoksi. Näitä hiilidioksidille tyypillisiä prosesseja käsitellään tarkemmin seuraavassa luvussa. Taulukossa 1 on esitetty viimeisen kolmen vuosikymmen aikana eniten käytettyjen kylmäaineiden ominaisuuksia. CFC-yhdisteiden käyttö kiellettiin 2000-luvun alussa niiden otsonihaitallisuuden vuoksi. HCFC-yhdisteitä puolestaan on saanut käyttää vanhoissa laitteissa vuoden 2014

loppuun asti. EU:n F-kaasuasetuksen myötä HFC-yhdisteistä R134a asetettiin käyttökieltoon kaupalliseen käyttöön tarkoitetuissa jääkaapeissa ja pakastimissa, kun taas R404A:n käyttö on sallittua vuoden 2021 loppuun asti. Nykyään valinta uusien kylmälaitteiden kylmäaineeksi kohdistuu useimmiten HFO-yhdisteisiin tai luonnollisiin kylmäaineisiin. [2]

Taulukko 1. *Kylmäaineiden ominaisuuksia, muokattu lähteestä [8]*

Kylmäaine	**R12**	**R22**	**R134a**	**R404A**	**R290 (propaani)**	**R600a (isobutaani)**	**R717 (ammoniakki)**	**R717 (hiilidioksidi)**
Luokka	CFC	HCFC	HFC	HFC	HC	HC	Luonnolliset kylmäaineet	Luonnolliset kylmäaineet
ODP	0,82	0,055	0	0	0	0	0	0
GWP	8100	1500	1300	3922	3	3	<1	1
Palava					X	X	X	
Myrkyllinen							X	
Kriittinen lämpötila (°C)	112	96,2	101,2	72,1	96,7	134,7	132,3	31,1
Kriittinen paine (bar)	41,4	49,9	40,6	37,3	42,5	36,4	112,7	73,8

Hiilidioksidin etuna on sen palamattomuus, joka erottaa sen varsinkin muista luonnollisista kylmäaineista [9]. Epäorgaanisista kylmäaineista ammoniakki on yleisessä käytössä, mutta tulevaisuudessa hiilidioksidin myrkyttömyys saattaa parantaa sen asemaa kylmäalalla. [10]. Hiilidioksidi ei myöskään ole otsonikerrosta ohentava kylmäaine, eli sen ODP-arvo on nolla. Lisäksi sen vaikutus ilmaston lämpenemiseen on merkityksettömän pieni perinteisiin kylmäaineisiin verrattuna [11], kuten taulukosta 1 käy ilmi. Turvallisuus on tärkeä tekijä jäähdytyskoneistoja suunniteltaessa, mikä on yksi merkittävimmistä syistä hiilidioksidin yleistymiseen kylmäaineena. Se ei ole kylmäaineena täysin riskitön, mutta riskit ovat huomattavasti pienempiä muihin perinteisiin kylmäaineisiin verrattuna. [12]

Hiilidioksidia saadaan sivutuotteena teollisuusprosesseista, joten sen saatavuus on hyvällä tasolla ja hinta alhainen. Lämmönsiirto höyrystimissä ja lauhduttimissa on tehokasta hiilidioksidin korkean paineen ja tiheyden vuoksi, mikä mahdollistaa pienemmän lämpötilaeron kylmäaineen ja ilman välillä. Lisäksi hiilidioksidin ominaisuudet mahdollistavat 5–10-kertaisen volumetrisen tuoton muihin tavallisesti käytettyihin kylmäaineisiin

verrattuna, mikä tarkoittaa suurempien lämpövirtojen siirtymisen pienemmillä tilavuusvirroilla. Nykypäivän materiaalitekniikalla tämä mahdollistaa kylmäkoneiston komponenttien fyysisen koon pienentämisen. Esimerkiksi hiilidioksidin imupuolen putket ovat noin puolet pienempiä useimpiin HFC-yhdisteillä toimiviin koneistoihin verrattuna. [7][9] Hiilidioksidilla toimivissa kylmäkoneistoissa voidaan käyttää useita materiaaleja, sillä korroosion muodostuminen on vähäistä [13].

3.3 Ongelmat

Hiilidioksidin käyttöä rajoittavat sen hankalat termodynaamiset ominaisuudet. Hiilidioksidin kriittinen lämpötila on alhainen muihin tavallisimpiin kylmäaineisiin verrattuna, minkä seurauksena myös hiilidioksidia kylmäaineena käyttävien kylmäkoneiden hyötysuhteet jäävät alhaisemmiksi varsinkin lämpimissä olosuhteissa. [4]

Hiilidioksidin käyttö vaatii korkeaa toimintapainetta kylmäkoneistossa, mikä puolestaan asettaa tiettyjä vaatimuksia jäähdytyskoneiston komponenteille. Kestävien materiaalien puute olikin yksi suurimmista syistä siihen, miksi CFC-yhdisteet korvasivat aikanaan hiilidioksidin kylmäprosesseissa. Riskien minimoimiseksi painetta on tarkkailtava koneistossa, ja komponenttien, kuten venttiilien ja putkien liitoskohtineen tulee olla suunniteltu kestämään myös tavallista käyttöä korkeampia paineita. [10][17] Useimpien aikaisemmin käytössä olleiden kylmälaitteiden komponentteja ei ole suunniteltu kestämään hiilidioksidin vaatimaa korkeaa painetta, eikä hiilidioksidin käyttöön voida siirtyä ilman koko laitteiston uusimista useimmissa sovelluksissa [7].

Lisäksi ongelmia voi aiheutua kuivajään muodostumisesta tai ylimääräisen kylmäaineen loukkuun jäämisestä johonkin osaan koneistoa. Kuivajäätä muodostuu laitteistossa vain vikatilanteessa, kun hiilidioksidin lämpötila ja paine laskee kolmoispisteen alapuolelle. Nestefaasissa oleva kylmäaine voi puolestaan aiheuttaa ylimääräistä paineen nousua jäädessään loukkuun. Hiilidioksidin kohdalla tämä on merkittävä ongelma, sillä se laajenee lämmetessään merkittävästi muita kylmäaineita enemmän. Molempia edellä mainittuja ongelmia pyritään välttämään varoventtiileillä ja tarkkailemalla painetta eri puolella jäähdytyslaitteistoa. [7]

Ammoniakkia lukuun ottamatta kaikki tavallisimmat kylmäaineet ovat tiheydeltään ilmaa suurempia. Tämä tarkoittaa sitä, että ilmaa raskaammat kylmäaineet asettuvat ilmalla täytetyn tilan alaosaan vuodon tapahtuessa. Vaikka hiilidioksidi ei olekaan myrkyllistä, aiheuttaa se silti riittävän suurina pitoisuuksina haitallisia oireita ihmiselle. Hiilidioksidin pitoisuuden nousu hengitysilmassa aiheuttaa ihmiselle hyperventilaatiota, narkoottisia oireita ja voi lopulta johtaa koomaan. Hiilidioksidin vaarallisen pitoisuuden rajana ilmassa

pidetään 4 %:a. Näin ollen riittävästä tuuletuksesta on huolehdittava kylmälaitteiden yhteydessä. Tämä ei kuitenkaan ole rajoittava tekijä hiilidioksidin käytössä, sillä teollisuudessa on totuttu käyttämään huomattavasti hiilidioksidia myrkyllisempiä ja raskaampiakin kylmäaineita. [14]

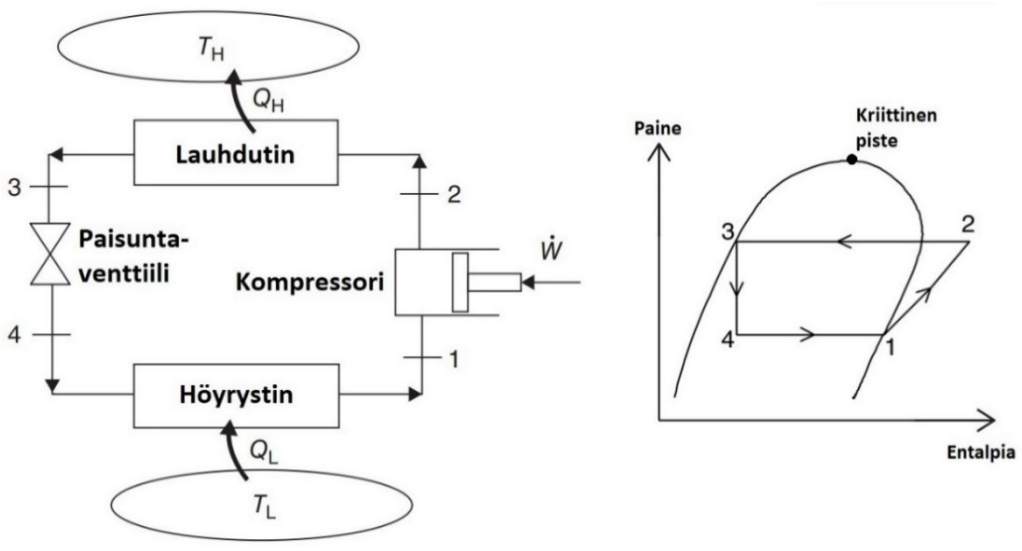
Hiilidioksidin liukoisuus poikkeaa merkittävästi muista kylmäaineista, minkä vuoksi joidenkin tavallisten voiteluaineiden käyttö ei ole mahdollista. Useat valmistajat ovat kehittäneet erityisiä voiteluaineita, jotka on suunniteltu takaamaan hiilidioksidia käyttävien kylmäkoneistojen toimivuus. [6]

4. HIILIDIOKSIDI KYLMÄPROSESSEISSA

Tässä työssä kylmäaineilla tarkoitetaan nesteytettyjä kaasuja, joita käytetään erilaisissa kylmäkoneistoissa väliaineena lämmön siirtämiseen. Kylmäkoneistojen toiminta perustuu kylmäaineen olomuodonmuutokseen neste- ja kaasufaasin välillä. Olomuodonmuutos mahdollistaa suurtenkin lämpökuormien siirtämisen kohtalaisen pienillä massavirroilla, sillä lämpötila pysyy vakiona koko faasinmuutoksen ajan. Kylmäaineiden ominaisuudet, kuten ominaislämpökapasiteetti ja lämmönjohtavuus, riippuvat voimakkaasti vallitsevasta paineesta ja lämpötilasta. [2][14] Tässä luvussa tarkastellaan tavallisimmin käytössä olevia prosesseja erityisesti hiilidioksidia kylmäaineena käyttävien jäähdytysprosessien näkökulmasta.

4.1 Alikriittinen kylmäprosessi

Alikriittisessä prosessissa kylmäaineen olomuoto vaihtelee neste- ja kaasufaasin välillä, eli toisin sanottuna kylmäaineen paine on koko ajan kriittisen paineen alapuolella. Kuvassa 3 on esitetty alikriittisellä alueella toimivan kylmäkoneiston pääkomponentit, jotka ovat höyrystin, kompressori, lauhdutin ja paisuntaventtiili. [11]



Kuva 3. *Ideaalinen alikriittinen kylmäprosessi ja sen P-h-diagrammi, muokattu lähteestä [11].*

Höyrystimessä lämpöä siirtyy jäähdytettävästä tilasta matalammassa lämpötilassa olevaan, mikä saa kylmäaineen höyrystymään. Kompressori puristaa kylmäainehöyryn korkeampaan paineeseen, jolloin myös sen lämpötila nousee. Kompressorin tarvitsema teho on riippuvainen sen loppupaineesta. Lauhduttimessa kylmäaine lauhtuu kylläiseksi nesteeksi ja luovuttaa samalla lämpöä lämpötilaltaan matalampaan ympäristöön. Paisuntaventtiilissä, josta voidaan käyttää myös nimitystä kuristusventtiili, kylmäaine muuttuu paineen laskiessa takaisin neste-höyryseokseksi. Paisuntaventtiilin tilalla on myös mahdollista käyttää jotain muuta komponenttia, kuten esimerkiksi ejektoria. Kylmäprosessi on suljettu, joten kylmäaine johdetaan paisunnan jälkeen takaisin höyrystimeen, minkä jälkeen prosessi alkaa taas alusta. [11][15]

Jäähdytysprosessin hyötysuhteen kuvaamiseen käytetään tehokerrointa COP (engl. Coefficient Of Performance), joka saadaan määritettyä jäähdytettävästä tilasta kylmäaineeseen siirtyvän lämmön q_L ja kompressorin tekemän työn w_C suhteena:

$$COP = \frac{q_L}{w_C}. \tag{1}$$

COP voidaan määrittää vastaavasti myös jäähdytystehon $\dot{Q}_L$ ja kompressoritehon suhteena $\dot{W}_C$. Määritelmän seurauksena tehokerroin pienenee höyrystimen ja lauhduttimen välisen paine-eron kasvaessa. [16] Kuvan 3 kylmäprosessin tehokerroin saadaan laskettua eri pisteiden entalpioiden kautta:

$$COP = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}. \tag{2}$$

Tehokertoimelle on mahdollista määrittää teoreettinen yläraja perustuen Carnot-hyötysuhteeseen. Tehokertoimen teoreettinen maksimiarvo voidaan määrittää jäähdytettävän tilan lämpötilan T_L ja ympäristön lämpötilan T_H avulla:

$$COP_{Carnot} = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{T_L}{T_H/T_L - 1}. \tag{3}$$

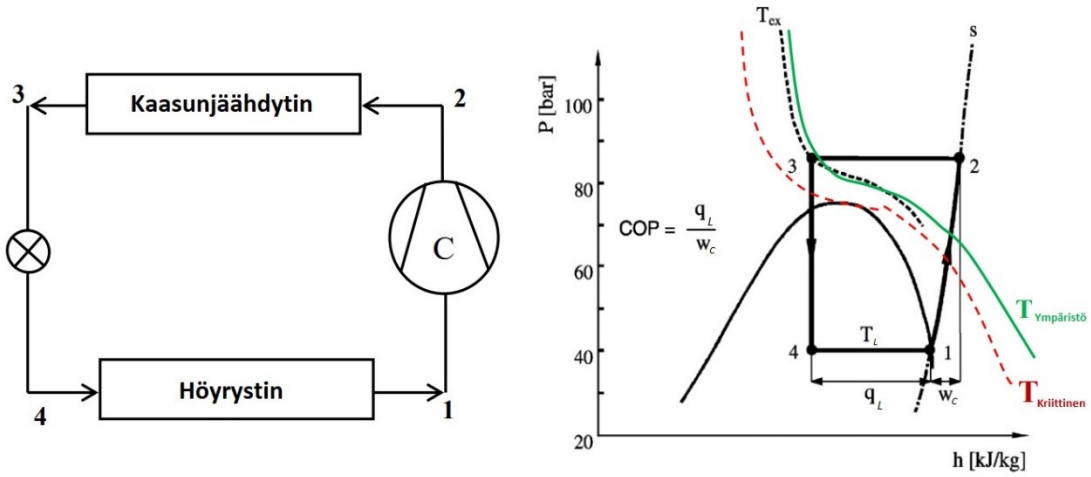
Todellisuudessa tätä tehokerrointa on kuitenkin mahdoton saavuttaa prosessissa tapahtuvien palautumattomuuksien vuoksi. Kaavasta (3) huomataan, että tehokertoimen on mahdollista saada suurempia arvoja höyrystimen ja lauhduttimen välisen lämpötilaeron pienentyessä. [11]

Useimmilla kylmäaineilla prosessi on mahdollista toteuttaa aina alikriittisenä, mutta hiilidioksidin matalan kriittisen lämpötilan vuoksi alikriittinen prosessi ei ole teoriassakaan mahdollinen ympäristön lämpötilan ollessa yli 31 °C. Todellisuudessa tämä lämpötila on vieläkin alhaisempi, sillä koneistossa kiertävän kylmäaineen tulisi olla 5-10 °C ympäris-

tön lämpötilaa matalampi, jotta lämmönsiirto lauhduttimessa olisi riittävän tehokasta. Hiilidioksidin käytöstä kylmäaineena ei kuitenkaan tarvitse luopua ympäristön lämpötilan ollessa yli 25 °C, jos prosessi toteutetaan ylikriittisenä. [6]

4.2 Ylikriittinen kylmäprosessi

Muut tavallisimmat kylmäaineet, kuten HFC-yhdisteet, ammoniakki ja hiilivedyt toimivat aina kylmäprosesseissa alikriittisellä alueella. Ylikriittisessä prosessissa, josta käytetään myös useasti nimitystä transkriittinen, kylmäaine luovuttaa lämpöä ympäristöön paineen ollessa kriittisen pisteen yläpuolella. Tässä tapauksessa lauhdutinta ei voi käyttää, ja faasinmuutos tapahtuu vasta paisuntaventtiilissä. Kuvasta 4 nähdään, että lauhdutin on korvattu kaasunjäähdyttimellä. [14] Ylikriittisessä prosessissa jäähdytysteho ja tehokerroin jäävät kuitenkin alhaisemmiksi alikriittiseen prosessiin verrattuna, minkä vuoksi hiilidioksidin käyttö kylmäaineena yleistyi ensin ilmastoltaan kylmemmillä alueilla, kuten Pohjois-Euroopassa. Jäähdytysteho laskee myös HFC-yhdisteitä käyttävissä koneistoissa ympäristön lämpötilan noustessa, mutta muutos ei ole yhtä suuri kuin hiilidioksidilla prosessin muuttuessa alikriittisestä ylikriittiseksi. [7] [13]



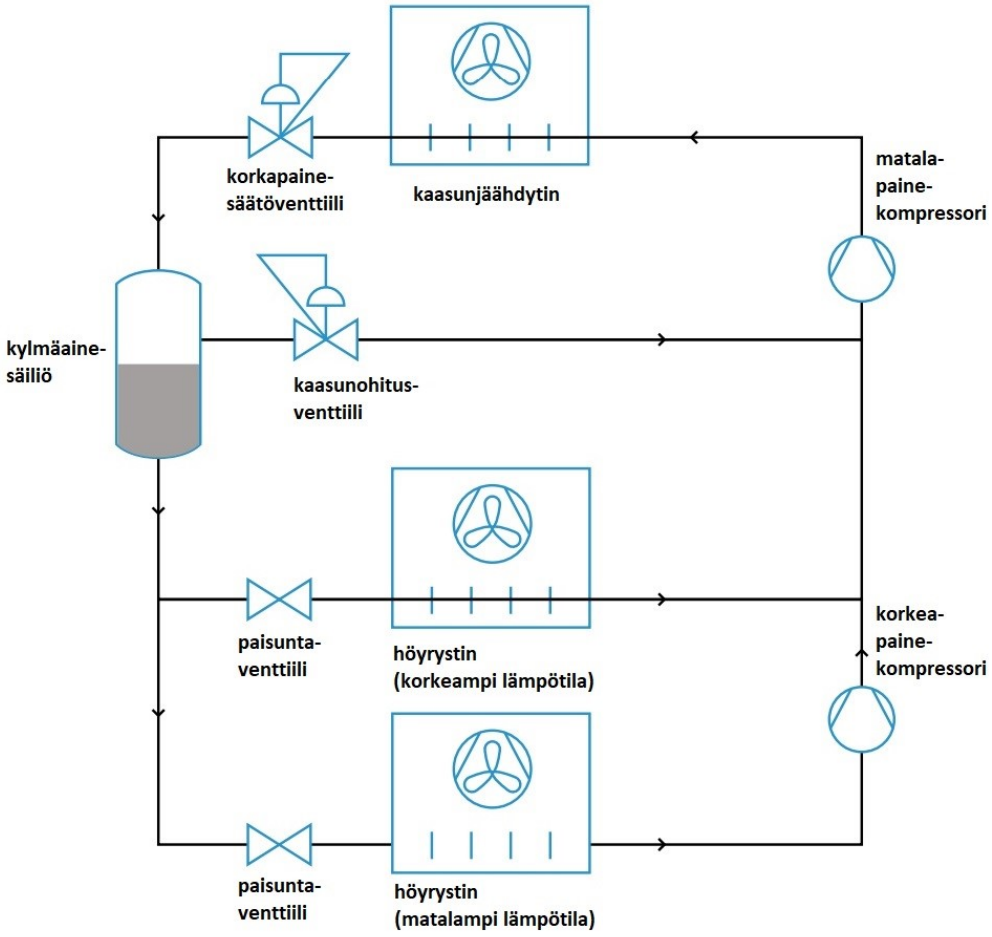
Kuva 4. *Ylikriittinen kylmäprosessi, muokattu lähteestä [14].*

Toisin kuin faasinmuutosalueella, paine ja lämpötila eivät ole enää toisistaan riippuvaisia kriittisen pisteen yläpuolella. Kaasun jäähdytyksen jälkeinen lämpötila (piste 3 kuvassa 4) voidaan saavuttaa kaasunjäähdyttimen eri painetasoilla, jolla on suora vaikutus prosessin tehokertoimeen ja jäähdytystehoon. Kaasunjäähdyttimen lämpötilan nousu näkyy jäähdytystehon $\dot{Q}_L$ lisääntymisenä, mutta vastaavasti kompressorin on tehtävä enemmän töitä tämän painetason saavuttamiseen. Kun otetaan lisäksi huomioon hiilidioksidin ominaislämmön vaihtelu lämpötilan ja paineen suhteen, ylikriittisen jäähdytysprosessin

tehokertoimelle on mahdollista löytää optimiarvo. [6][14] Kuitenkin lähes kaikissa käytännön sovelluksissa toimintaolosuhteet (kuten ympäristön lämpötila) vaihtelevat, minkä seurauksena myös kaasunjäähdyttimen optimaalinen paine vaihtelee. Useimmissa käytössä olevissa kylmäkoneistoissa painetasoa voidaan tarkkailla ja säätää tehokkaan ja taloudellisen toiminnan varmistamiseksi sovelluksen mukaan. [6]

4.3 Booster-koneisto

Booster-koneisto on edellä esitettyä yksinkertaista ylikriittistä kylmäkoneistoa tavallisemmin käytetty ratkaisu kaupallisissa sovelluksissa. Se koostuu kahdesta eri lämpötilatasolla toimisvasta höyrystimestä, sekä erillisistä matala- ja korkeapainekompressoreista (Kuva 5). Kaasunjäähdyttimen painetta säädetään sen jälkeisellä korkeapaineventtiilillä. [7]



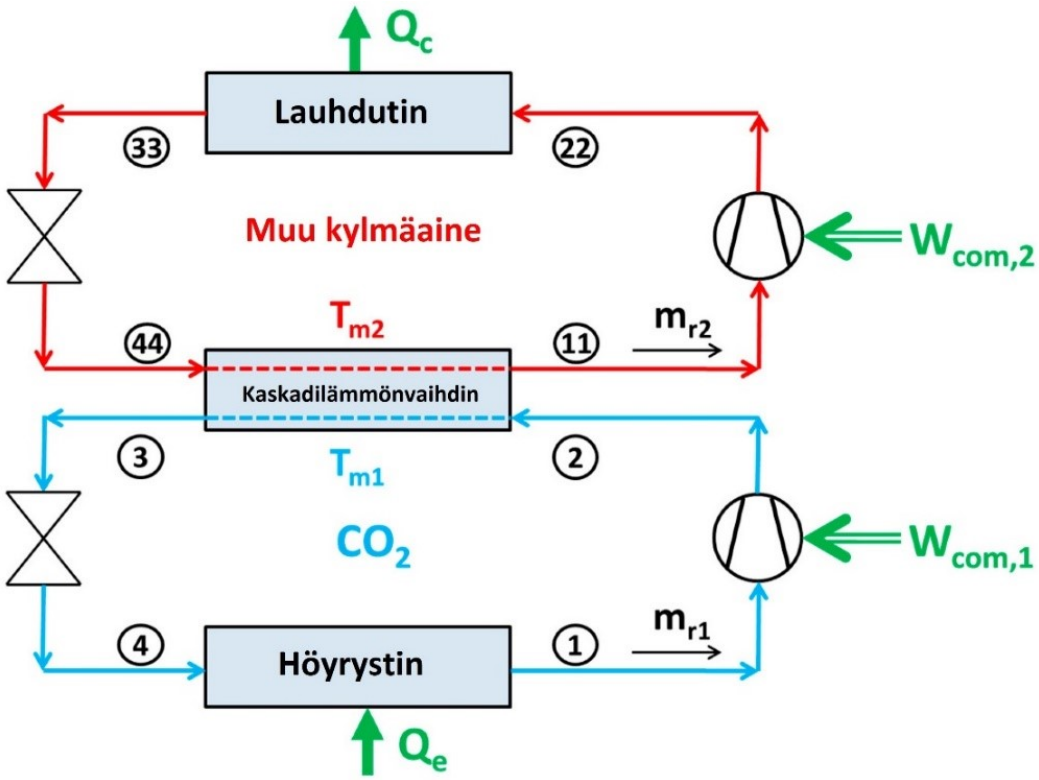
Kuva 5. *Kaksiportainen booster-koneisto, muokattu lähteestä [17].*

Yksi ongelma hiilidioksidilla toimivissa kylmäkoneistoissa on paisuntaventtiilissä kiehumisen yhteydessä höyrystyvä kylmäaine, jonka muodostuminen on seurausta paineen alenemisesta. Ennen höyrystintä muodostuneesta kaasusta ei ole enää hyötyä jäähdytyksessä, koska se ei pysty enää sitomaan itseensä lämpöä höyrystimessä. Booster-koneistossa neste- ja höyryfaasissa oleva kylmäaine erotetaan toisistaan kylmäainesäiliössä, josta se johdetaan suoraan korkeapainekompressoriin. [7]

Booster-koneisto soveltuu hyvin sen kaksiportaisen höyrystyksen vuoksi vähittäistavarakauppojen jäähdytystarpeisiin, sillä ne vaativat usein jäähdytyksen erikseen kylmätuotteille ja pakasteille [17]. Booster-koneisto tarvitsee vain yhtä kylmäainetta toimiakseen ja on yksinkertaisimpia käytössä olevia kylmäkoneistoja, minkä seurauksena sen hinta on myös suhteellisen alhainen muihin laitteistoihin verrattuna. Viileässä ilmastossa booster-koneistolla on mahdollista päästä HFC-yhdisteitä käyttäviä laitteistoja parempiin hyötysuhteisiin, mutta ympäristön lämpötilan noustessa tämä etu kuitenkin menetetään. [7]

4.4 Kaskadijäähdytys

Kaskadijäähdytyksen toiminta perustuu kahteen erilliseen jäähdytyssykliin, jotka on yhdistetty toisiinsa lämmönvaihtimella. Kaskadilämmönvaihdin toimii lauhduttimena matalamman lämpötilan kylmäaineen kiertoprosessissa ja vastaavasti höyrystimenä korkeamman lämpötilatason prosessissa. [12] Kuvassa 6 on esitetty kaskadikoneisto, jossa sekundääriprosessissa kiertää hiilidioksidi ja primäärikierrossa on käytetty jotain muuta kylmäainetta. Kaskadikytkentä soveltuu hyvin käytettäväksi myös lämpimissä olosuhteissa, sillä hiilidioksidin kiertoprosessi tapahtuu kokonaan alikriittisenä. [18] Useimmiten kaskadikoneiston primäärikierrossa kylmäaineena toimii ammoniakki, mutta myös HFC-yhdisteiden käyttö on yleistä. Hiilidioksidin käyttö molemmissa kierroissa on myös mahdollista, mutta silloin hyötysuhde jää huomattavasti muita vaihtoehtoja matalammaksi. [12][19] Kaskadikoneistojen ongelmana ovat sen monimutkaisuus ja korkea hinta, jotka ovat esteenä sen käytön laajemmalle leviämiselle varsinkin pienemmän kokoluokan sovelluksissa. [18]



Kuva 6. *Kytkentäkaavio yksinkertaisesta kaskadikoneistosta, muokattu lähteestä [19].*

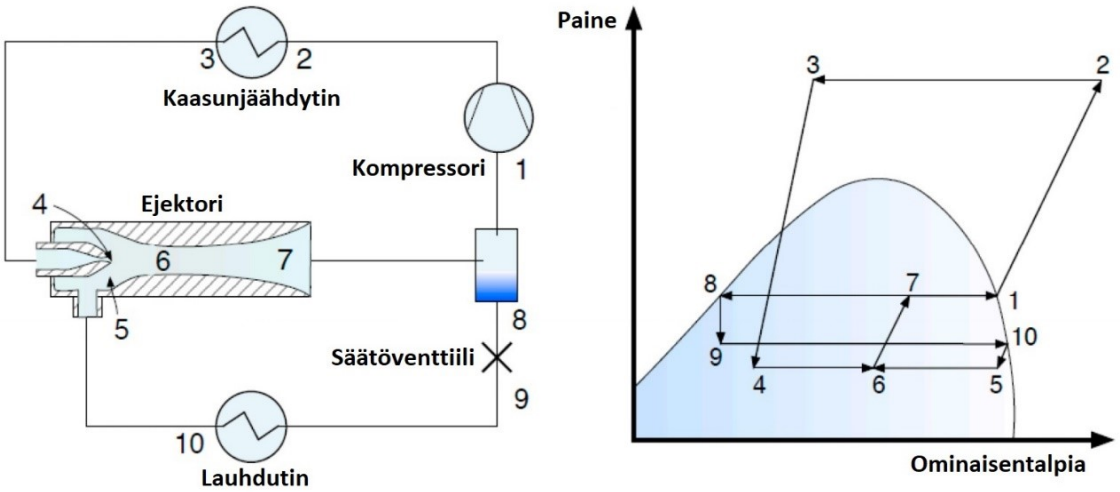
Hiilidioksidia on mahdollista käyttää myös epäsuorissa jäähdytysjärjestelmissä kylmäliuosten tilalla. Kylmäliuoksen tehtävänä on siirtää lämpöä jäähdytettävästä kohteesta kylmäkoneiston höyrystimelle. Epäsuoran jäähdytyksen ansiosta primäärikierrossa kylmäainetta tarvitaan vähemmän, sillä se ei ole suorassa yhteydessä jäähdytettävän tilan kanssa. Kaskadijäähdytyksen tapaan epäsuorassa jäähdytyksessä tarvitaan myös ylimääräinen lämmönvaihdin, mikä nostaa laitteiston hintaa ja pienentää hyötysuhdetta yhden kylmäaineen kiertoon perustuviin laitteistoihin verrattuna. [7][9]

4.5 Hyötysuhteen parantaminen

Jäähdytysprosessin hyötysuhteeseen voidaan vaikuttaa erilaisilla kytkennöillä tai lisäämällä kylmäkoneiston kiertoprosessiin erilaisia komponentteja. Myös edellä esitettyjen kaskadikytkennän ja booster-koneiston taustalla on tavoite päästä korkeampiin tehokertoimen arvoihin. Muita tavallisesti käytettyjä teknologioita hyötysuhteen parantamiseen ovat muun muassa rinnakkainen puristus, ejektorit sekä kylmäaineen jäähdytys erillisten lämmönvaihdinten avulla. [17]

Rinnakkaisessa puristuksessa paisuntaventtiilissä kaasuuntunut kylmäaine johdetaan erilliseen kompressoriin, joka toimii korkeapainekompressorin rinnalla. Tällä menetelmällä vältytään jäähdytyksen kannalta hyödyttömän kaasumuotoisen kylmäaineen turhalta paineen alenemiselta, mikä parantaa merkittävästi prosessin tehokerrointa. Rinnakkainen puristus on tehnyt hiilidioksidia käyttävistä kylmäkoneistoista kannattavampia myös lämpimämmissä olosuhteissa. [17][18]

Ejektorien käyttö mahdollistaa hyötysuhteen parantamisen ylikriittisissä prosesseissa rinnakkaisten kompressorien tapaan, ja tällä hetkellä eniten tutkimusta ja kehitystyötä kohdistuukin juuri ejektoreihin. Nykyään on jo elemassa monia erityyppisiä ejektoreita, jotka ovat usein patentoituja tietylle valmistajalle. Ejektoreita käytetään useimmiten yhdessä rinnakkaisen puristuksen kanssa, ja niiden käyttö on parantanut huomattavasti hiilidioksidilla toimivien kylmäkoneistojen energiatehokkuutta. Ejektorin toimintaperiaate on ollut tiedossa jo pitkään, mutta vasta viime vuosina sitä on päästy kunnolla käyttämään jäähdytyssovelluksissa. [17][18] Kaasunjäähdyttimestä ja höyrystimestä tulevat kylmäainevirrat sekoitetaan ejektorissa (Kuva 7), jonka jälkeen osa sen kineettisestä energiasta saadaan muutettua paineen nousuksi. Tämän seurauksena höyrystimeen menevän kylmäaineen entalpia ja höyrynpaine nousevat, mistä seuraa myös jäähdytystehon paraneminen. Lisäksi kompressorien tehontarve pienenee ejektorissa tapahtuvan paineen nousun myötä. [20]



Kuva 7. *Havainnekuva ejektorilla varustetusta yksinkertaisesta kylmäkoneistosta ja sen p-h-kuvaaja, muokattu lähteestä [20].*

Kylmäprosessin hyötysuhdetta on mahdollista parantaa myös erilaisilla kaasunjäähdyttimen ja paisuntaventtiilin väliin asennetuilla lämmönvaihtimilla. Tavoitteena on jäähdyttää kylmäaineen lämpötilaa ja pakottaa prosessi toimimaan pidempään alikriittisenä. [17]

Tavallisin tapa tehokertoimen ja jäähdytystehon parantamiseen on käyttää sisäistä lämmönvaihdinta, jossa kaasumaista kylmäainetta jäähdytetään höyrystimestä tulevan virtauksen avulla. Sisäinen lämmönvaihdin voi toimia myös eri kohdassa jäähdytysprosessia. [21] Prosessin hyötysuhdetta voidaan parantaa myös ulkoisen mekaanisen jäähdytyksen avulla. [18]

5. SOVELLUSKOHTEET

Hiilidioksidia on mahdollista käyttää kylmäkoneistoissa alikriittisissä prosesseissa muiden kylmäaineiden tapaan. Ylikriittistä prosessia hyödyntävät jäähdytyslaitteet ovat yleistymässä kovalla vauhdilla, mikä on osaltaan lisännyt hiilidioksidin kannattavuutta myös ilmastoltaan lämpimämmissä maissa. Hiilidioksidin uuden tulemisen jälkeen sen käyttöä on tutkittu lähes kaikkien jäähdytyssovellusten yhteydessä [22].

5.1 Kauppojen kylmäkoneistot

Supermarkettien kylmäkoneistoissa hiilidioksidi oli aluksi mukana välillisissä järjestelmissä, joissa se toimi toissijaisena kylmäaineena. Välillisissä järjestelmissä hiilidioksidin etuna oli alhaiset painetasot pakastelämpötiloissa. Lisäksi vanhat kylmälaitteet olivat suhteellisen helppoja muuttaa hiilidioksidilla toimiviksi hyödyntämällä koneiston vanhoja komponentteja. Kaskadikoneistot edustivat kaupan alalla toisen sukupolven tekniikkaa. Ylikriittiset kylmäkoneistot tulivat markkinoille vähän myöhemmin. Ne kuitenkin yleistyivät ensin kylmemmissä ilmastoissa, joissa niiden oli mahdollista toimia alikriittisellä alueella lähes ympäri vuoden. [22]

Suomessa tarkkailtiin ensin muiden Skandinavian maiden kokemuksia hiilidioksidilla toimivista kylmäkoneistoista. Suomessa ensimmäinen ylikriittinen hiilidioksidilaitos valmistui vuonna 2008 Äkäslompolon kylään K-Market Jounin Kaupan kylmä- ja pakasteosastolle. [23] 2010-luvulla hiilidioksidin käyttö kylmäaineena lisääntyi merkittävästi, ja vuonna 2019 kaupan kylmän laitteistoista Suomessa jo kymmenesosa oli hiilidioksidilaitteistoja. Merkittävin tekijä tämän nopean muutoksen taustalla on EU:n F-kaasuasetus. Nykyään supermarkettien ja vastaavien liikehuoneistojen kylmäratkaisuiden hankinnassa suositaankin hiilidioksidipohjaisia järjestelmiä, ja suurin osa uusista kaupan kylmän laitteistoista toteutetaan ylikriittisinä hiilidioksidijärjestelminä. [24]

5.2 Ilmastointilaitteet ja lämpöpumput

Hiilidioksidin käyttöä kylmäaineena on ensimmäisen kerran kokeiltu pienemmän kokoluokan ilmastointilaitteissa. Hiilidioksidi mahdollisti laitteistojen pienemmän koon, minkä vuoksi sen käyttö yleistyi muun muassa autojen ilmastointilaitteissa. [22] Tulevaisuudessa sähköautojen yleistyminen tarjoaa hiilidioksidikäyttöisille ilmastointilaitteille mah-

dollisuuden yleistyä, sillä tavallisen sähkölämmittimen käyttö olisi pois moottorin tarvitsemasta energiasta. Sopivampi ratkaisu sähköautoon olisi lämpöpumppu, jota käytettäisiin sekä auton lämmitykseen että jäähdytykseen. [13]

Hiilidioksidin käytön yleistyttyä yksi merkittävimmistä kaupallisista sovelluksista on ollut lämpöpumput, joita on käytetty erityisesti veden lämmittämiseen. Perinteisiin kylmäaineisiin verrattuna lämmönsiirto hiilidioksidista veteen on tehokkaampaa, kun se tapahtuu ylikriittisessä tilassa. Ilma-vesilämpöpumput ovat yleisessä käytössä Aasissa, jossa esimerkiksi Japanin hallitus on tukenut taloudellisesti niiden asennusta. [13][22] Suomessa markkinoilla ei kuitenkaan vielä ole luonnollisilla kylmäaineilla toimivia energiatehokkaita lämpöpumppuja. [24]

5.3 Hiihtoputket ja jäähallit

Suomessa hiilidioksidia päästiin ensimmäisen kerran kokeilemaan kylmäaineena suuressa mittakaavassa hiihtoputkien jäähdytyslaitteissa, joissa se toimi väliaineena epäsuorassa jäähdytyksessä [23]. Myös jäähalleissa hiilidioksidia käytettiin aluksi lämmön siirtämiseen rataputkistoissa kylmäliuoksena. Viimeisten vuosien aikana Suomeen on rakennettu muutamia ylikriittisillä hiilidioksidijärjestelmillä toimivia jäähalleja. Useissa tapauksissa lauhdelämpö on mahdollista ottaa talteen ja hyödyntää läheisissä rakennuksissa. [9][25]

Kiinaan valmistui vuoden 2020 alussa uusi ylikriittisellä hiilidioksiditekniikalla toimiva jäähalli, jota on tarkoitus käyttää Pekingin vuoden 2022 talviolympialaisissa. Vastaavan kokoluokan järjestelmää ei ole aikaisemmin asennettu ilmastoltaan yhtä lämpimiin olosuhteisiin. Riittävän jäähdytystehon takaamiseksi kyseisen jäähallin kylmäkoneistossa on käytetty rinnakkaisen kompressorien lisäksi ejektoritekniikkaa. [17][25]

6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä tutkittiin hiilidioksidin käyttöpotentiaalia kylmäaineena erilaisissa jäähdytysprosesseissa. Hiilidioksidi oli yksi ensimmäisistä kiertoprosesseissa käytetyistä kylmäaineista, mutta se sai nopeasti väistyä ominaisuuksiltaan parempien yhdisteiden tultua markkinoille. Kaikkien kylmäaineiden ympäristövaikutuksista ei ollut vielä tarpeeksi tietoa niiden yleistyessä. Vasta 1900-luvun lopussa havaittiin niiden aiheuttavan otsonikatoa ja olevan yhteydessä ilmastonmuutokseen. Näihin ongelmiin puututtiin lainsäädännöllä ja kansainvälisillä sopimuksilla, joilla onkin onnistuttu hyvin rajoittamaan haitallisten kylmäaineiden käyttöä. EU:n F-kaasuasetuksella on ollut merkittävä vaikutus koko kylmäalaan, ja useat vähittäistavarakaupat ovat joutuneet uusimaan jäähdytyslaitteistojaan. Toistaiseksi näköpiirissä ei ole vastaavan mittaluokan haasteita liittyen kylmäaineisiin. Turvallisuuskysymykset saattavat kuitenkin nousta pintaan johtuen uusimman sukupolven kylmäaineiden ominaisuuksista.

Hiilidioksidi on hyvä vaihtoehto kylmäaineeksi jäähdytyssovelluksiin pitkällä aikavälillä sen ympäristöystävällisyyden vuoksi. Lisäksi hiilidioksidin myrkyttömyys ja paloturvallisuus on iso etu muihin luonnollisiin kylmäaineisiin verrattuna. Ongelmia kuitenkin aiheuttavat hiilidioksidin haasteelliset termodynaamiset ominaisuudet, kuten alhainen kriittinen piste. Tämän seurauksen hiilidioksidilla toteutettu jäähdytysprosessi poikkeaa usein muista kylmäaineista ja asettaa tiettyjä vaatimuksia kylmäkoneistolle. Vaikka hiilidioksidin kannattavuuden eteen tehdään paljon tutkimusta, ja ylikriittisen jäähdytysprosessin hyötysuhdetta on saatu parannettua erilaisilla kytkennöillä, soveltuu hiilidioksidilla toteutettu kylmäprosessi silti edelleen parhaiten kylmemmän ilmaston alueille. Kannattavuuden rajaa on kuitenkin saatu viime vuosina nopeasti liikutettua kohti subtrooppisia alueita.

Hiilidioksidi on nykypäivänä kilpailukykyinen vaihtoehto useisiin jäähdytyssovelluksiin, ja sen käyttöä on testattu useimpien sovellusten yhteydessä. Sillä tulee edelleen olemaan suuri rooli epäsuorissa ja kaskadikytkentää hyödyntävissä sovelluksissa, vaikka myös pelkästään hiilidioksidia käyttävät järjestelmät (booster-koneistot) ovat yleistyneet. Hiilidioksidin potentiaalista kylmäaineena kertoo sen nopea yleistyminen monessa Euroopan maassa. Vain noin kymmenen vuotta sitten kokemukset hiilidioksidin käytöstä Suomessa olivat matalalla tasolla, kun taas nykypäivänä se on lähes ainoa vaihtoehto kaupan kylmän jäähdytyslaitteisiin. Kaikkia resursseja ei kuitenkaan kannata käyttää pelkästään hiilidioksidin käyttöön, vaan jokaiselle sovellukselle on haettava parhaiten toimiva ratkaisu.

LÄHTEET

[1] P. Hakala, Kylmäaineiden kehitystyö hiilidioksidista hiilidioksidiin, Suomen jäähdytystekniikan museo, 2007, Saatavissa: http://www.kylmamuseo.fi/Kylmaaineiden_kehitys.pdf

[2] M. Kapanen, Kylmäainetilanne 2017, Suomen Kylmäyhdistys ry, 2017, Saatavissa: http://www.skll.fi/www/att.php?type=2&id=305

[3] N. Abas, A.R. Kalair, N. Khan, A. Haider, Z. Saleem, M.S. Saleem, Natural and synthetic refrigerants, global warming: a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 90, 2018, pp. 557-569

[4] P.D. Gaspar, P.D. da Silva, Handbook of Research on Advances and Applications in Refrigeration Systems and Technologies, IGI Global, 2015, 923 p.

[5] Euroopan Parlamentin ja Neuvoston asetus (EU) N:o 517/2014, 2014, Saatavissa: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32014R0517&from=fi

[6] Transcritical Refrigeration Systems with Carbon Dioxide (CO2), Refrigeration & Air Conditioning Division, Danfoss, 2008, Saatavissa: http://files.danfoss.com/TechnicalInfo/Rapid/01/Article/TranscriticalArticle/PZ000F102_ARTICLE_Transcritical%20Refrigeration%20Systems%20with%20Carbon%20Dioxide%20(CO2).pdf

[7] Commercial CO2 Refrigeration Systems - Guide for Subcritical and Transcritical Refrigeration Applications, Emerson Climate Technologies, 2016, Saatavissa: https://climate.emerson.com/documents/commercial-co2-refrigeration-systems-en-ca-3592874.pdf

[8] Natural refrigerants are increasingly being used in commercial refrigeration, The Refrigeration Club, Embraco, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 20.2.2020): https://refrigerationclub.com/know-co2-propane/

[9] A. Laitinen, V. Nykänen, S. Paiho, Jäähallin kylmäkoneistojen hankintaopas, VTT tiedotteita 2548, Espoo 2010, 109 s. + liitt. 78 s. Saatavissa: https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2010/T2548.pdf

[10] T. Oinonen, S. Soimakallio, HFC- ja PFC sekä SF6:n päästöjen tekniset vähentämiskeinot ja niiden kustannukset Suomessa, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT tiedotteita 2099, Espoo 2001, 154 s. + liitt. 17 s. Saatavissa: https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2001/T2099.pdf

[11] I. Dincer, M. Kanoglu, Refrigeration Systems and Applications, John Wiley & Sons, 2010, 464 p.

[12] 2018 ASHRAE® Handbook - Refrigeration (SI Edition), American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2018

[13] R. Ciconkov, Refrigerants: There is still no vision for sustainable solutions, International Journal of Applied Engineering Research, Vol. 86, 2018, pp. 441-448.

[14] A.S. Padalkar, A.D. Kadam, Carbon Dioxide as Natural Refrigerant, International Journal of Applied Engineering Research, Vol. 1, 2010, pp. 261-272.

[15] P. Kortesoja, Kylmälaitosten lauhdutuslämmön talteenotto ja hyödyntäminen, Thermopolis Oy, 2015, Saatavissa: https://www.thermopolis.fi/wp-content/uploads/Kylmalaitosten_lauhdutuslammon_hyodyntaminen.pdf

[16] A. Kirkpatrick, Introduction to Refrigeration and Air Conditioning Systems: Theory and Applications, Morgan & Claypool Publishers, 2017, 91 p.

[17] World guide to transcritical CO2 refrigeration part 1, Shecco, 2020, Saatavissa: https://issuu.com/shecco/docs/r744-guide-part1

[18] Making the case for CO2 refrigeration in warm climates, Danfoss, 2016, Saatavissa (viitattu 3.4.2020): https://www.danfoss.com/en/service-and-support/case-studies/dcs/making-the-case-for-co2-refrigeration-in-warm-climates/

[19] E. Bellos, C. Tzivanidis, A Theoretical Comparative Study of CO2 Cascade Refrigeration Systems, MDPI, 2019, p.19. Saatavissa: https://www.mdpi.com/2076-3417/9/4/790

[20] P. Gullo, A. Hafner, K. Banasiak, S. Minetto, E.E. Kriezi, Multi-Ejector Concept: A Comprehensive Review on its Latest Technological Developments, Energies, Vol. 12, 2019, p.29. Saatavissa: https://www.mdpi.com/1996-1073/12/3/406

[21] D. Sánchez, J. Patiño, R. Llopis, R. Cabello, E. Torrella, F.V. Fuentes, New positions for an internal heat exchanger in a CO2 supercritical refrigeration plant. Experimental analysis and energetic evaluation, Applied Thermal Engineering, Vol. 63, 2014, pp. 129-139

[22] S. Sawalha, Carbon Dioxide in Supermarket Refrigeration, Doctoral Thesis, Division of Applied Thermodynamics and Refrigeration, Department of Energy Technoly,Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2008 153 p. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/283008791_Carbon_Dioxide_in_Supermarket_Refrigeration

[23] D. Lavento, CO2 kaupankylmässä Hiilidioksidikylmästä hyviä kokemuksia, Kylmäextra, No. 2, 2010, s. 15-18

[24] T. Reinikainen, A. Johansson, Kestävät julkiset hankinnat F-kaasujen käytön ja päästöjen vähentämisessä - kriteerit korkean lämmityspotentiaalin vaihtoehdoille, Suomen ympäristökeskuksen raportteja 30/2019, 2019, 42 s. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/303374/SYKEra_30_2019.pdf?sequence=4&isAllowed=y

[25] D. Lavento, Tokmanni-Areena uudistuu hiilidioksidille, Kylmäextra, No. 2, 2019, s. 43-44