

UNIVERZA NA PRIMORSKEM
FAKULTETA ZA MATEMATIKO, NARAVOSLOVJE IN
INFORMACIJSKE TEHNOLOGIJE

ZAKLJUČNA NALOGA

HLADIVA V HLADILNIH SISTEMIH

UNIVERZA NA PRIMORSKEM
FAKULTETA ZA MATEMATIKO, NARAVOSLOVJE IN
INFORMACIJSKE TEHNOLOGIJE

Zaključna naloga

Hladiva v hladilnih sistemih

(Refrigerant gases in cooling systems)

Ime in priimek: Peter Čuk

Študijski program: Biodiverziteteta

Mentor: doc. dr. Ana Miklavčič Višnjevec

Koper, december 2021

Ključna dokumentacijska informacija

Ime in PRIIMEK: Peter ČUK

Naslov zaključne naloge: Hladiva v hladilnih sistemih

Kraj: Koper

Leto: 2021

Število listov: 43 Število slik: 9

Število referenc: 120

Mentor: doc. dr. Ana Miklavčič Višnjevec

Ključne besede: hladilni plini, freoni, hladilni sistemi, vplivi na človeka in okolje, alternative, uporaba

Izvleček: Uporaba hladilnih sistemov je v visokem porastu. Uporabljajo se v avtomobilski industriji, beli tehniki, prehrabni industriji in v gospodinjstvih, kjer ima praktično že vsako stanovanje sistem, ki vsebuje hladilne pline, ki se uporabljajo tako za hlajenje kot tudi za ogrevanje.

Namen naloge je predstaviti hladilne pline, njihov razvoj skozi zgodovino, uporabo in razširjenost, vplive na okolje, rastline, živali in ljudi ter preučiti restrikcije in ugotoviti, ali se stanje skozi čas izboljšuje.

Uporaba CFC-jev (klorofluorokarboni) in HCFC-jev (hidroklorofluorokarboni), ki povzročajo tanjšanje ozona, je sicer po večini prepovedana, se pa še uporablja, v državah tretjega sveta in pa tam, kjer kljub prepovedi uporabe ni strogega nadzora o uporabi. Freone so zamenjali HFC-ji (hidrofluorokarboni), te pa počasi menjujejo HC-ji (hidrokarboni) oziroma hladiva, ki imajo ničelni ODP (dejavnik škodljivosti za ozonski plašč) in čim manjši GWP (potencial globalnega segrevanja). V preteklosti je bila ozaveščenost o negativnem vplivu hladiv na okolje in posledično tudi človeka, slaba. V sedanosti pa se že vidijo spremembe na boljše. Bo pa za povrnitev stanja v normalno potrebnih še veliko časa in izboljšav na področju hladiv in samih hladilnih sistemov z namenom čim manjšega oziroma skoraj ničelnega negativnega vpliva na okolje.

Key document information

Name and SURNAME: Peter ČUK

Title of the final project paper: Refrigerant gases in cooling systems

Place: Koper

Year: 2021

Number of pages: 43

Number of figures: 9

Number of references: 120

Mentor: assist. prof. Ana Miklavčič Višnjevec, PhD

Keywords: cooling gases, freons, cooling systems, impact on people and environment, alternatives, use of cooling gases

Abstract: The use of cooling systems is worldwide rising. They are used in automotive industry, white goods, food industry and in households, where practically every apartment already has a system that contains refrigerant gases and is used for both cooling and heating.

The purpose of the thesis is to present refrigerant gases, their development through history, use and distribution, their impact on the environment, plants, animals and humans, and to examine the restrictions and determine whether the situation is improving over time.

The use of CFCs (chlorofluorocarbons) and HCFCs (hydrofluorofluorocarbons), which cause ozone depletion, is largely banned but still in use in third world countries and there where despite the ban of use there is no strict control. Freons have been replaced by HFCs (hydrofluorocarbons), which are slowly being replaced by HCs (hydrocarbons) or refrigerants that have zero ODP (ozone depleting potential) and the lowest possible GWP (global warming potential). In the past, awareness of the negative impact of refrigerants on the environment and consequently on humans has been poor. In the present, however, changes for the better are already being seen. Nevertheless, it will take a lot of time and improvements in the direction of refrigerants and the refrigeration systems themselves to return to normal, in order to minimize or have almost no negative impact on the environment.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorici doc. dr. Ani Miklavčič Višnjevec. Hvala za vzpodbudo že ob prvem poslanem e-mailu, podporo in pomoč vedno, ko sem kaj potreboval in hitro odzivnost. Če imaš takega mentorja, ki te vzodbuja, vedno ponudi pomoč, je stvar lažja in motivacija večja.

Hvala Neži, ki me je spodbujala, naj le dokončam študij, že odkar sva skupaj. Za vso pomoč in odrekanje, da sem imel čas pisati. Hvala mojim otrokom: Mari, Franku in Viktorju.

Hvala Gaji za slovnične popravke.

Hvala staršem, tašči in tastu ... Oni so bili tisti pravi pritisk.

Hvala.

KAZALO VSEBINE

1 UVOD.....	1
2 HLADILNI SISTEMI	2
2.1 Delovanje hladilnega sistema	2
3 HLADIVA.....	4
3.1 Prepovedana hladiva	4
3.1.1 CFC-ji (R11 in R12).....	4
3.1.2 HCFC-ji (R22).....	5
3.2 Dovoljena hladiva	5
3.2.1 ODP.....	5
3.2.2 GWP	6
3.3 HFC-ji	8
3.3.1 R407C.....	8
3.3.2 R410A	9
3.3.3 R32	9
3.3.4 R134	9
3.3.5 R404	10
3.4 HC-ji (Hidrokarboni)	10
4 RAZVOJ HLADILNIH PLINOV IN RESTRIKCIJE	11
5 VPLIVI HLADIV NA OKOLJE IN ČLOVEKA.....	13
5.1 Vplivi na okolje	15
5.1.1 Globalno segrevanje.....	15
5.1.2 UV sevanje	16
5.2 Vplivi na človeka	17
5.2.1 Globalno segrevanje.....	18
5.2.2 UV sevanje	18
6 ALTERNATIVE.....	20
6.1 R1234yf	20
6.2 R513a	20
6.3 R718.....	20
6.4 R744.....	21
6.5 R449a	21
7 ZAKLJUČKI.....	22

8 LITERATURA	24
--------------------	----

KAZALO SLIK IN GRAFIKONOV

Slika 1: Osnovni prikaz delovanje hladilnega sistema (povzeto po Tršelič 2012).....	2
Slika 2: molekule CFC-jev. Zgoraj R11 in spodaj R12 (povzeto po Petrescu in sod. 2018).....	5
Slika 3: Vpliv hladiv na tanjšanje ozonskega plašča čistih CFC-jev in HCFC-jev (povzeto po Mohanraj in sod. 2009).....	6
Slika 4: GWP CFC-jev in HCFC-jev (povzeto po Mohanraj in sod. 2009).....	7
Slika 5: GWP čistih HFC-jev (povzeto po Mohanraj in sod.)	7
Slika 6: GWP mešanic HFC-jev (povzeto po Mohanraj in sod. 2009).....	8
Slika 7: Učinek tople grede (povzeto po Čabrič 2014).....	13
Slika 8: Vidno izboljšanje v primerjavi z letom 1979 in 2007 na severni in južni polobli (povzeto po Petrescu in sod. 2018).....	14
Slika 9: Dvig povprečne globalne temperature med letoma 1860 in 2000 (povzeto po Čabrič 2014).....	16

SEZNAM KRATIC

CFC – klorofluoroogljikovodiki, tudi freoni

HCFC - klorofluorokarboni

HFC - hidrofluorokarboni

HC - ogljikovodiki

ODP – “Ozone Depletion Potencial” – ozonu škodljive snovi

GWP – “Global Warming Potencial” – potencial globalnega segrevanja

1 UVOD

Beseda freon se danes na splošno uporablja za vse hladilne pline, vendar je Freon blagovna znamka družbe »Chemorus company«, ki je prva izdelala R12. Še danes proizvaja tudi hladilne pline, ki niso povezani s prvimi škodljivimi hladilnimi plini v hladilnih sistemih. Zato velja, da se beseda freon uporablja za klorofluoroogljikove (CFC-je) in hidroklorofluoroogljikove (HCFC-je). V hladilnih sistemih so najprej uporabljali amoniak in metan, potem pa so ugotovili, da so ti plini zdravju škodljivi in eksplozivni, zato so sintetizirali t.i. freone, med njimi najbolj znana R22 in R12. Že v začetku je bilo dokazano, da niso škodljivi zdravju, vendar pa so študije nakazovale, da bi lahko škodovali ozonu. Kljub temu so jih široko uporabljali. CFC-ji in ostali hladilni plini z ODP-jem, so so v zraku obstojni več desetletji. Prepoved uporabe je leta 1987 odredil Montrealski protokol zaradi negativnih posledic na ozon (Benhadid-Dib in Benzaoui 2012). Študija, objavljena leta 2009, je pokazala, da bi brez omejitev, ki jih določa Montrealski protokol, lahko bile negativne posledice na ozon do leta 2050 desetkrat večje. (Nasa Earth Observatory 2009).

Trenutna evropska direktiva F-plinov omejuje uporabo hladilnih plinov z visokim GWP-jem pri napravah za hlajenje za domačo uporabo. Večina teh naprav vsebuje hladiva R134a, R404A ali R410A, ki imajo GWP 1300, 3943 in 2088. Namen je, da bi se ta hladiva, ki imajo visoke GWP-je zamenjala za hladiva prijaznejša naravi (Heredia-Aricapa in sod. 2019). Freone so nadomestili drugi hladilni plini, ki nimajo več vpliva na ozon, nenehno pa se iščejo alternative. Namen je, da ima plin čim manjši GWP (Makhnatch in sod. 2014). Hladilni plini se dandanes uporabljajo praktično povsod, in sicer v avtomobilski industriji, težki gradbeni mehanizaciji, kmetijski mehanizaciji, pri poslovnih in industrijskih stavbah, industrijskih napravah in beli tehniki. Zadnje čase pa ima tudi že vsako stanovanje oz. hiša hlajenje in velikokrat tudi gretje preko toplotne črpalke. Skratka, hladilni plini oziroma naprave, ki hladilne pline rabijo, so zelo v porastu (Bolaji in Huan 2013). Zato je zelo pomembna prava izbira hladilnih plinov, ki imajo minimalen vpliv na okolje (Abas in sod. 2018).

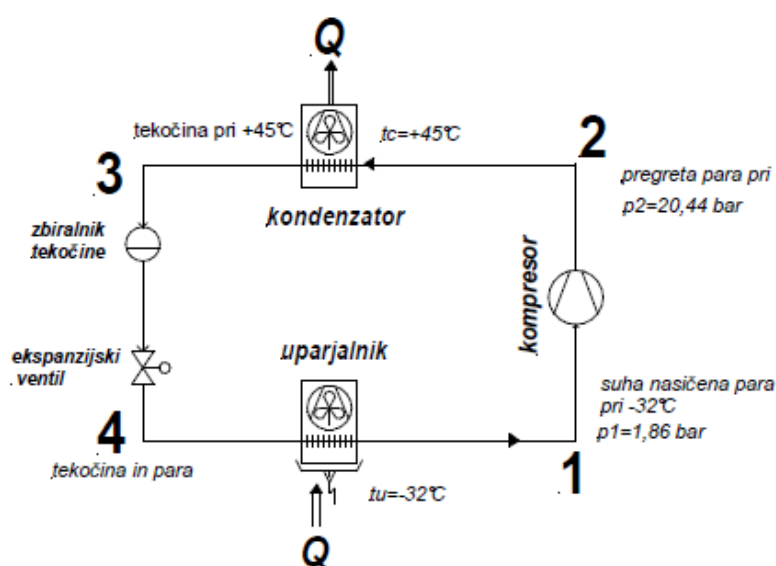
Glavni cilj zaključne naloge je opraviti pregled freonov in drugih hladilnih plinov, njihove negativne učinke, alternative in uporabnost. Namen naloge je tudi predstaviti ukrepe za omejevanje škodljivih hladilnih plinov. S pregledom literature o freonih, drugih hladilnih plinih, vplivih na okolje, ozon in njihovi splošni uporabi pokazati, da se od začetka uporabe freonov do danes stvari pomikajo v boljšo smer, ter ozavestiti o problematiki velikih količin hladilnih plinov na trgu in nepravilni uporabi le-teh ter posledicah na okolje in človeka.

2 HLADILNI SISTEMI

Hladilna tehnologija ima veliko vlogo v modernem življenju. Ne samo, da nam omogoča komfortno življenje, ampak ga naš način življenja nekako že nujno potrebuje. Predvsem potrebujemo hladilne sisteme v živilski industriji, kjer s hladilno tehnologijo živila ohranjamo veliko dalj časa. Hladilne pline se pogosto uporablja v hladilnih sistemih pri transportu hrane. Industrija na splošno potrebuje hlajenje za samo proizvodnjo. Vsa poslovanja imajo mreže, te mreže ali serverji oddajo veliko toplote in jih je za normalo delovanje potrebno ohljevati. Prav tako hlajenje kot tudi ogrevanje potrebujemo za življenje v ekstremnih pogojih – vročinski vali ali mrzle zime (Bolaji in Huan 2013). Pospešeno razvijanje industije in rast ekonomije na svetovni ravni v zadnjem stoletju je prineslo kar nekaj težav, ki so nas prisilile v spoznanje, da tudi udobje prinaša negativne posledice, kot so segrevanje ozračja in tanjšanje ozonskega plašča (Hwang in sod. 1998, Bolaji 2011).

2.1 Delovanje hladilnega sistema

Delovanje hladilnega sistema je lahko zapleteno, odvisno od namena njegove uporabe. V nadaljevanju je predstavljen osnovni proces z najbolj osnovnimi komponentami z uprabo plina R404, na primer v hladilnici (Tršelič 2012). Princip delovanja hladilnega sistema je prikazan na sliki 1. Na sliki vidimo osnovne komponente hladilnega sistema: kompresor, kondenzator ter uparjalnik.



Slika 1: Osnovni prikaz delovanje hladilnega sistema (povzeto po Tršelič 2012)

Na sliki so prikazani osnovni procesi delovanja hladilnega sistema: V točki 1 se prične proces kompresije (Tršelič 2012). Plinska faza hladiva, ki pride iz uparjalnika, gre skozi kompresor, kjer je kompresirana s pomočjo zunanega vira energije (elektrika). Pri tem se mu povišata temperatura in pritisk (Tribušon 2017). V točki 2 hladivo v obliki vroče pare vstopa v kondenzator (Tršelič 2012). Kompresor na tlačni strani porine hladivo v plinski fazi iz kompresorja v kondenzator, hladivo sprejme hlad od zunanega vira (običajno voda ali zrak), oziroma odda toploto okolici in se popolnoma utekočini (Tribušon 2017). V točki 3 hladivo v tekoči fazi izstopa iz kondenzatorja ter vstopa v dušilni organ – ekspanzijski ventil (Tršelič 2012). Iz kondenzatorja tekoča faza hladiva pride do dušilnega organa – ekspanzijskega ventila, kjer ga dušimo, kar se kaže v padcu temperature in pritiska. Še vedno pa hladivo ostane v tekoči fazi (Tribušon 2017). V točki 4 je hladivo v obliki tekočine in vstopi v uparjalnik (Tršelič 2012). Tekoča faza hladiva z nizko temperaturo vstopi v uparjalnik, kjer sprejme toploto iz okolice (voda ali zrak) in zato se upari. Hladivo v popolnoma plinski fazi vstopi na sesalno stran kompresorja (Tribušon 2017).

3 HLADIVA

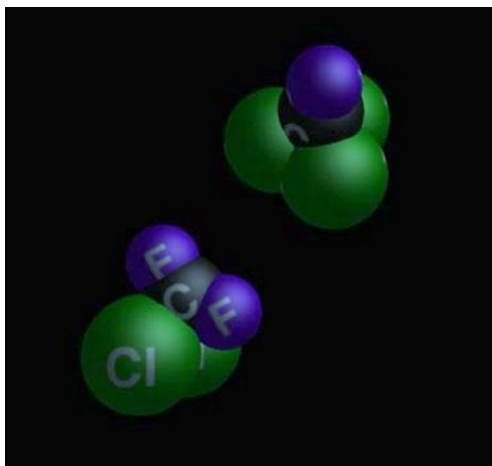
Hladiva so delovne tekočine v toplotnih črpalkah in hladilnih napravah, ki absorbirajo toploto pri nižjem temperaturnem območju in jo prenašajo na višje temperaturno območje. Koncept delovanja toplotnih črpalk in hladilnih naprav je v največji meri odvisen od pravilno izbranega hladiva. Naloga hladiv pa ni samo prenos toplote, ampak morajo izpolnjevati veliko drugih zahtev. Imeti morajo dobre fizikalne in kemične lastnosti pri spremembah agregatnega stanja, ker se v napravah uporabljajo zelo dolgo časa. Imeti morajo minimalne vplive na okolje ter ne smejo biti škodljiva za ljudi in živali (Fourie 2014). Pomembno je tudi, da so združljiva z materiali, ki so vgrajeni v naprave, da niso nevarna in so cenovno ugodna. Idealnega hladilnega plina ni, vendar je pomembno, da imajo hladilni plini čim manjši vpliv na okolje (Emani 2017).

3.1 Prepovedana hladiva

Vsi hladilni plini ki nimajo ničelnega ODP-ja so prepovedani. Kloroflorokarboni so prepoznani kot glavni krivci za tanjšanje ozonskega plašča (World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project). Glavni akter v tem je halogeni element, ki ga vsebujejo freoni, in sicer klor (Cl). Halogeni so zelo obstojni in reaktivni z ozonom. Klor v atmosferi reagira z ozonom, kar povzroči razpad ozona. Leta 1974 je bilo prvič opaženo, da je ta skupina hladiv najbolj povezana s tanjšanjem ozona (Molina in Rowland 1974), približno 10 let kasneje pa je bila opažena ozonska luknja nad Antarktiko (Farman in sod. 1985, Velders in sod 2007).

3.1.1 CFC-ji (R11 in R12)

Klorofluorokarboni (CFC-ji) so hladiva, ki povzročajo tanjšanje ozonskega plašča (ODP). So stabilni, sintetični, halogeni alkani. Razviti so bili okoli leta 1930 kot alternativa amonijaku in žveplovemu dioksidu, ki sta strupena. Najprej so začeli s proizvodnjo R12 (diklorodifluorometan, CCl_2F_2), čez nekaj let pa še R11 (triklorofluorometan, CCL_3F). CFC-ji so nevnetljivi, nekorozivni, neeksplozivni in skoraj nestrupeni. Fizične lastnosti plina pa omogočajo zelo širok spekter uporabe. Uporabljajo se lahko za hladilne in zamrzovalne skrinje, klimatske naprave, toplotne črpalke (Jackson in sod. 1992, Plummer in sod. 2000).



Slika 2: molekule CFC-jev. Zgoraj R11 in spodaj R12 (povzeto po Petrescu in sod. 2018)

3.1.2 HCFC-ji (R22)

HCFC-22 je imel širok spekter uporabe. Generalno je bil sprejet kot najboljše hladivo, kar velja še danes (Midgley in sod. 1993).

Klorodifluorometani (CHClF_2) povzročajo tanjšanje ozonskega plašča (ODP -0,055), kot tudi globalno segrevanje (GWP-1790). Ta hladiva se uporabljajo od leta 1960 in naj bi bila zamenjava za CFC-je, čeprav so bili ti še naprej v uporabi (Saikava in sod. 2012).

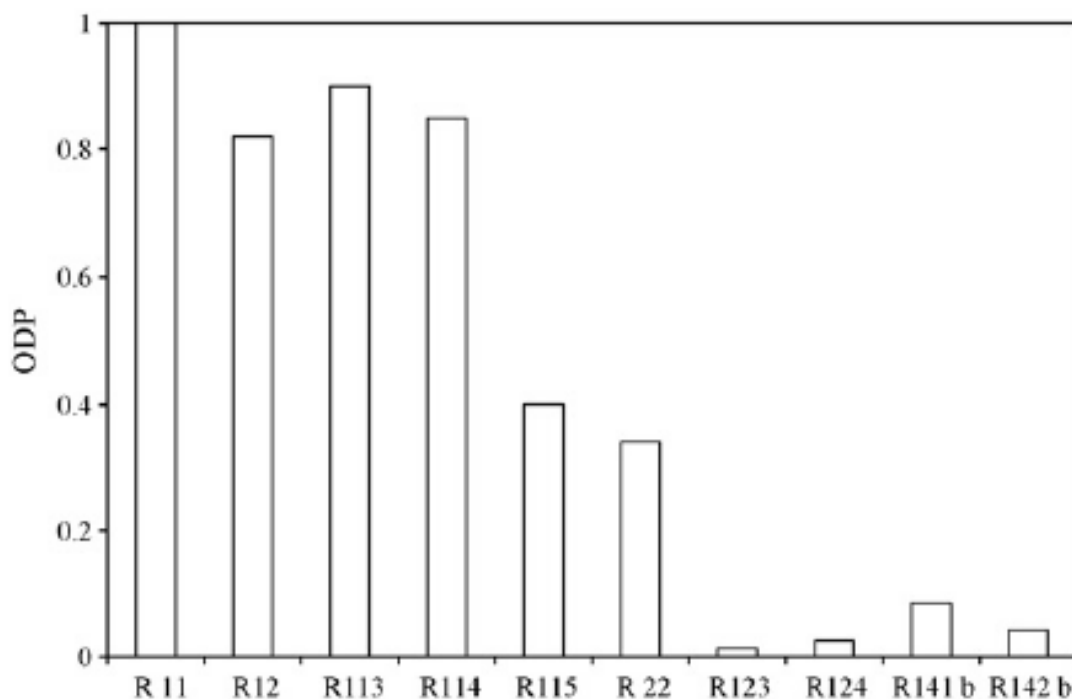
3.2 Dovoljena hladiva

Da bi določili efekt hladiv na okolje, sta bila definirana dva indikatorja: ODP (»OZONE DEPLETION POTECIAL«) in GWP (»GLOBAL WARMING POTECIAL«) (Mohanraj in sod. 2009).

3.2.1 ODP

Vpliv hladiv na tanjšanje ozonske plasti se meri z indeksom dejavnika škodljivosti ODP, ki je določen za vsako hladivo posebej in se primerja s snovjo CFC 11, ki ima dejavnik škodljivosti 1. Čim nižja je vrednost dejavnika škodljivosti ODP, tem manjši je vpliv hladilne snovi na razpad ozona. Ta potencial imajo CFC-ji in HCFC-ji, ki pa jih omejuje Montrealski protokol (Mohanraj in sod. 2008).

Na sliki 3 vidimo, da imajo hladiva, ki so bila najprej prepovedana (R11 in R12), zelo visoke ODP-je (Calm in Hourahan 2001). Vsa hladiva na sliki pa so danes prepovedana, saj morajo vsa imeti ničelni ODP (Mohanraj in sod. 2009).



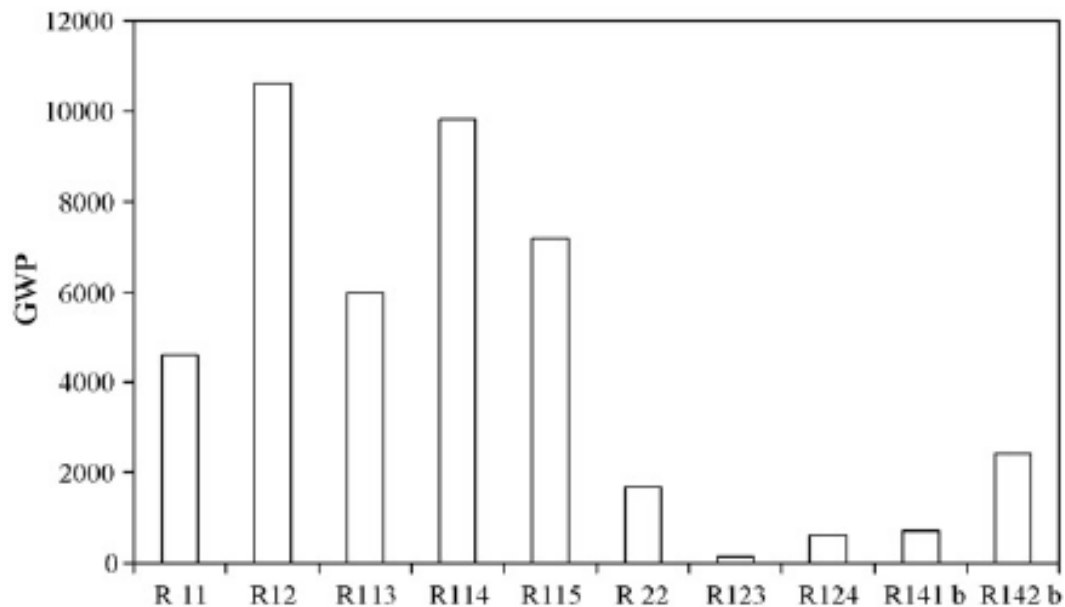
Slika 3: Vpliv hladiva na tanjšanje ozonskega plašča čistih CFC-jev in HCFC-jev (povzeto po Calm in Hourahan 2001).

3.2.2 GWP

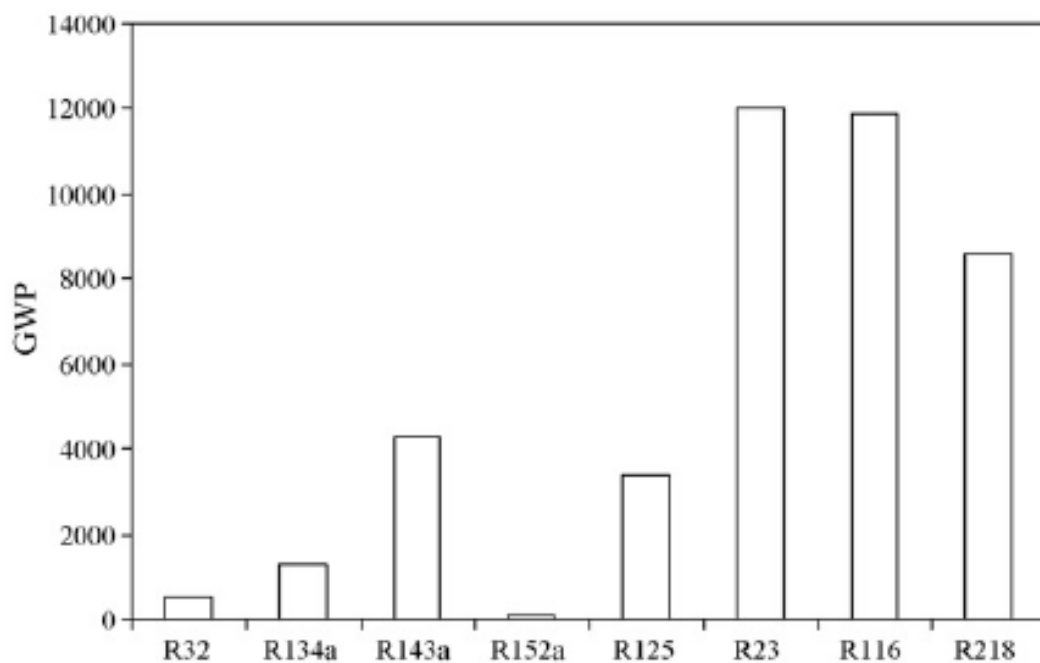
Global Warming Potential – potencial globalnega segrevanja. Glavni izvor globalnega segrevanja so povečane emisije z ogljikovim dioksidom in drugimi toplogrednimi plini. Ti plini delujejo kot nekašen pokrov nad zemljo in tako povzročajo segrevanje ozračja. GWP pomeni potencial toplogrednega plina za segrevanje podnebja v primerjavi s potencialom ogljikovega dioksida (CO_2) za segrevanje podnebja. Izračuna pa se kot potencial enega kilograma toplogrednega plina za segrevanje v določenem času (100 let) v primerjavi z enim kilogramom ogljikovega dioksida (CO_2) (Harby 2017).

Na slikah vidimo GWP-je različnih hladiv. Na sliki 4 so prikazani GWP-ji CFC-jev in HCFC-jev, ki so visoki, hkrati pa imajo ti hladilni plini neničelni ODP, zato so prepovedani (Calm in Hourahan 2001). Na sliki 5 so prikazani: čisti HFC-ji. Vidna so že izboljšanja v GWP-jih. Predvsem hladivo R32, ki je v porastu, žal pa je zaradi njegovih lastnosti (vnetljivost) uporabno le v manjših sistemih. (Calm in Hourahan 2001, Mohanraj in sod.

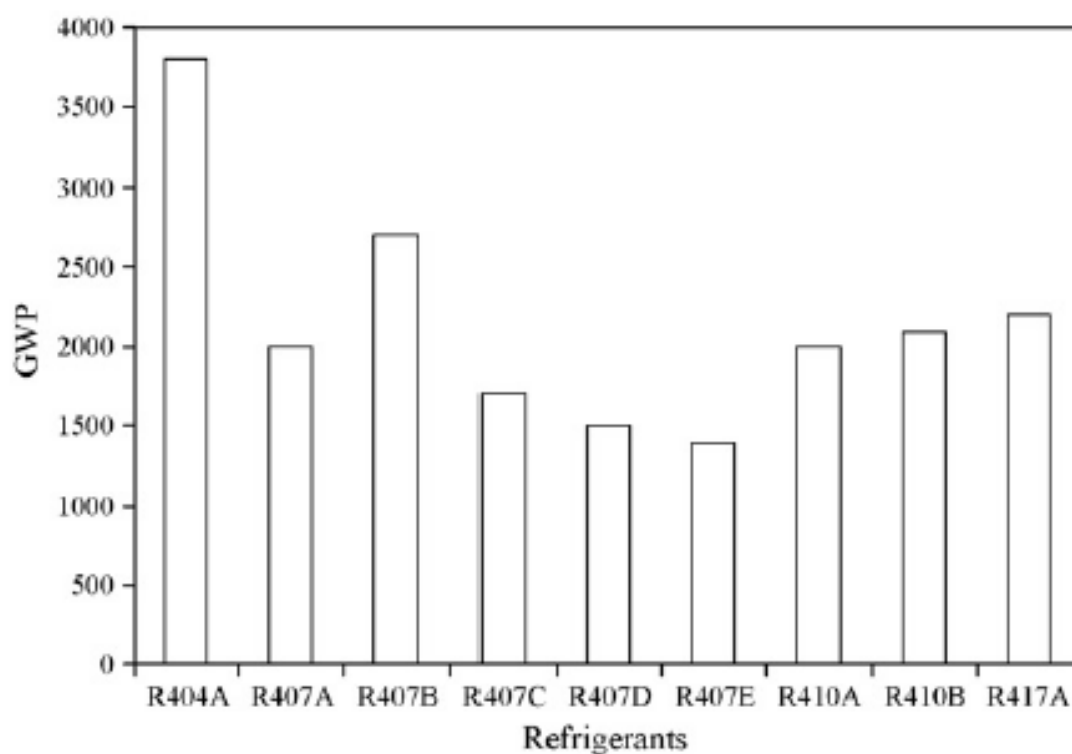
2009). Na sliki 6 so prikazane mešanice HFC-jev. Vidimo hladiva, ki so kljub visokemu GWP-ju še vedno v uporabi (R404A), in sicer zaradi njihovega širokega spektra uporabe in trenutno še neprimerne alternative (Calm in Hourahan 2001, Mohanraj in sod. 2009).



Slika 4: GWP CFC-jev in HCFC-jev (povzeto po Calm in Hourahan 2001).



Slika 5: GWP čistih HFC-jev (povzeto po Calm in Hourahan 2001)



Slika 6: GWP mešanic HFC-jev (povzeto po Calm in Hourahan 2001)

3.3 HFC-ji

Hidrofluorokarboni so nadomestek klorofluorokarbonom in hidroklorofluorokarbonom, ki so imeli velik vpliv na tanjšanje ozona in globalno segrevanje. HFC-ji so uporabljeni široko, najpogosteje pa kot hladiva. Med njimi je najpogostejše uporabljeno hladivo R134a (Lee 2003, Wen-Tien 2005). Četudi HFC-ji nimajo vpliva na ozon, pa imajo nekateri med njimi močan vpliv na globalno segrevanje. Nekateri med njimi so pod določenimi pogoji vnetljivi, na splošno pa manj strupeni kot CFC-ji in HCFC-ji. Ta skupina hladiv je trenutno najbolj v uporabi, vendar se hladiva, ki imajo visok GWP, postopoma opuščajo oziroma prepovedujejo (Velders 2015).

3.3.1 R407C

R407C je mešanica plinov R32, R125 in R134a (23/25/52%). Je naslednik plina R22, ima podobne specifikacije in za same naprave ni bilo potrebnih veliko predelav ob menjavi hladiva. Ni ozonu škodljiv, njegov GWP pa je 1744 (Han in sod. 2007).

3.3.2 R410A

Plin R410A je trenutno najbolj uporabljen plin v manjših hladilnih napravah, klimah ter toplotnih črpalkah (Mota-Babiloni in sod. 2017b). Je mešanica plinov R125 in R32 (50/50), skoraj azotropna (Elefsen in sod. 2002). Kemično je stabilen in skoraj nestrupen. V nasprotju z drugimi plini pa v hladilnem sistemu deluje pod večjimi pritiski in zato za uspešno kondenzacijo plina potrebuje več hlajenja kot naprimer R22. Ima širok spekter uporabe in je naslednik R22, vendar pa se zaradi direktiv počasi ukinja (ODP ima sicer 0, GWP pa kar 2088) (Heredia-Aricapa in sod. 2019).

3.3.3 R32

Plin R32 je bil že predhodno uporabljen v mešanicah (R407C, R410A). R410A vsebuje celo polovico R32. Je pa kot samostojen plin bolj vnetljiv, zato se uporablja v manjših hladilnih sistemih – hišna uporaba oziroma RAC serija (Residential). Ravno zato, ker je vnetljiv (če je v zraku 13 % ali več plina), je uporaba sistemov z R32 omejena, vendar žal se te omejitve ne upoštevajo dosledno. Ta plin ni strupen in je človeku neškodljiv. Plin R32 ima GWP samo 677 in je zato njegova uporaba v porastu (Mota-Babiloni in sod. 2017).

R32 je bila prva zamenjava hladiva R410A, to naj bi bila sicer le začasna rešitev, vendar pa je trenutno precej v porastu. Kljub temu da to hladivo spada pod HFC-je, ima precej nižji GWP, v enako močnem hladilnem sistemu pa v nasprotju s R410A potrebujemo le četrtino hladiva. Tako je to hladivo z vidika varstva narave precej bolj varno kot njegov predhodnik. Naprave s hladivom R32 naj bi po raziskavah imele pri enaki vloženi energiji nekoliko večjo hladilno oziroma grelno moč (Bobbo in sod. 2019).

3.3.4 R134

Plin R134 je pogosto uporabljen v srednje nizkotemperaturnih sistemih. Široko je upravljen v hladilnih agregatih (Sieres in Santos. 2018), beli tehniki, manjših toplotnih črpalkah in v avtomobilski industriji - trenutno naj bi se ga uporabljalo največ. Plin je nastal kot nadomestek R12, GWP je 1430 (Heredia-Aricapa in sod. 2019).

3.3.5 R404

R404 je zeotropna zmes, sestavljena iz R125, R143a ter R134 (44 % / 52 % / 4 %). Je skoraj nestrupen in ni gorljiv. Uporablja se v nizkotemperaturnih sistemih (hladilnice). Po regulaciji EU 517/2014 je bila leta 2020 prepovedana uporaba tega plina v novih sistemih, ostaja pa še vedno tako v uporabi kot na trgu. Do te restrikcije je prišlo zaradi visokega GWP-ja (3922) (Hereida-Aricapa in sod. 2019).

3.4 HC-ji (Hidrokarboni)

Hidrokarboni so naravni plini in so že bili uporabljeni v preteklosti, vendar so jih zaradi eksplozivnosti ukinili. Zaradi njihovega nizkega GWP-ja in ničnega vpliva na ozon, ponovno prihajajo v uporabo, seveda z novimi tehnologijami in materiali, ki omogočajo varno uporabo teh plinov. So vnetljivi, vendar pod točno določenimi pogoji, kot so pravilna mešanica plina in zraka ter prisotnosti vžiga. Zaradi pogojne vnetljivosti je uporaba HC-jev dovoljena, sej delujejo v hermetično zaprtih sistemih. Omejena pa je na manjše sisteme (hladilniki), kjer polnitve znašajo okoli 100 do 200 gramov. Največja predstavnika te skupine sta propan (R-290) in butan (R600) (Koh 2017). Plina sta nestrupena, vendar pa sta zaradi vnetljivosti v hladilništvu prepovedana v ZDA in Kanadi. V Evropi, Rusiji, na Kitajskem in na Japonskem pa je to najbolj pogosto uporabljeno hladivo v hladilnikih in zamrzovalnikih za domačo uporabo. Hidrokarboni naj bi po raziskavah imeli v hladilništvu pri enaki priklopni moči v nasprotju s HFC-ji tudi do 20 odstotkov več hladilne moči. Pomankljivost teh hladiv je, da jih ni mogoče uporaljati v večjih sistemih, na primer v trgovinah s hrano. Polnitve pod 150g gramov pa naj bi imele ničelne možnosti vžiga (International Institute of Refrigeration 1997, Harby 2017).

4 RAZVOJ HLADILNIH PLINOV IN RESTRIKCIJE

Hlajenje sega daleč v preteklost z uporabo ledu, uparjanjem vode in z drugimi sistemi izhlapevanja (Calm 2008).

Pod prvo generacijo hladiv sodijo različne spojine, ki so služile namenu ne glede na strupenost ali vpliv na okolje. To so bile povsem običajne, večinoma hlapljive tekočine. Dejansko vse, kar je delovalo in je bilo dosegljivo. Večina hladiv je bila strupenih in eksplozivnih, nekatera so bila celo kemijsko aktivna. Najbolj uporabljena, ki naj bi bila varna, sta bila propan (R290) in amonijak (R717) (CLPC 1922). Prav propan pa je povzročil veliko eksplozij zaradi še nepravilno konstruiranih sistemov (Calm 2008).

Izbor druge generacije hladiv je temeljil na varnosti in trajnosti. To so bile fluorove spojine, ki naj bi bile bolj varne in obstojnejše. Prvi plin te generacije je bil žveplov dioksid (R764), vendar je bil zelo strupen. Zelo pogosto so sistemi puščali, zato so ta plin opustili. Leta 1931 je Thomas Midgley oziroma podjetje General Motors razvilo R12, leto kasneje pa še R11 (Downing 1966, 1984). Ta dva plina naj bi bilo možno uporabljati kjerkoli in praktično za vse namene, kar so tudi počeli. Klorofluorokarboni (CFC-ji), kasneje še hidroklorofluorokarboni (HCFC-ji) so tako prevladovali kot najboljša hladiva na trgu. Po specifikacijah in delovanju v sistemih so to tudi bili, vendar pa nihče ni vedel, kakšen vpliv imajo na okolje. Uporabljalo se jih je v klimatskih napravah, toplotnih črpalkah, pa tudi v večjih hladilnih agregatih. V večjih sistemih je še naprej prevladovala uporaba amonijaka (Emani in sod 2017).

Izbor tretje generacije je temeljil na čim manjši škodi ozonskemu plašču, saj so potrdili hipoteze o negativnem vplivu CFC-jev na ozon, vpliv na nastanek ozonske luknje in povečanje sončnega sevanja. S tem, ko se v ozonu hladivo razgrajuje (cepljenje klorovih in bromovih vezi), nase veže molekule kisika in tako povzroča tanjšanje ozona (Pavkovic 2013).

Izbor četrte generacije hladilnih plinov je temeljil na čim manjšem vplivu na globalno segrevanje. Kjotski protokol (1997) in Pariški sporazum o podnebnih spremembah (2015) odločata o omejitvah, s katerimi se zmanjša učinek tople grede, Kjotski protokol pa določa, katere so te snovi. Glavni akterji so dušikov oksid, metan, žveplov heksafluorid in sintetična hladiva (Kyoto Protocol 1997, Calm 2008).

Po letu 2010 so hladiva z vplivom na ozon prepovedana (ničelni ODP). V Evropi so do leta 2025 dovoljena hladiva, ki imajo GWP manjši od 2500, po letu 2030 pa se bo dovoljeni GWP zmanjšal na 150. To pomeni, da bo prepovedana tudi uporaba hladiva R32, ki ima trenutno enega manjših GWP-jev (625). V uporabo bodo prišli hidrofluoroolefini, ki so že v

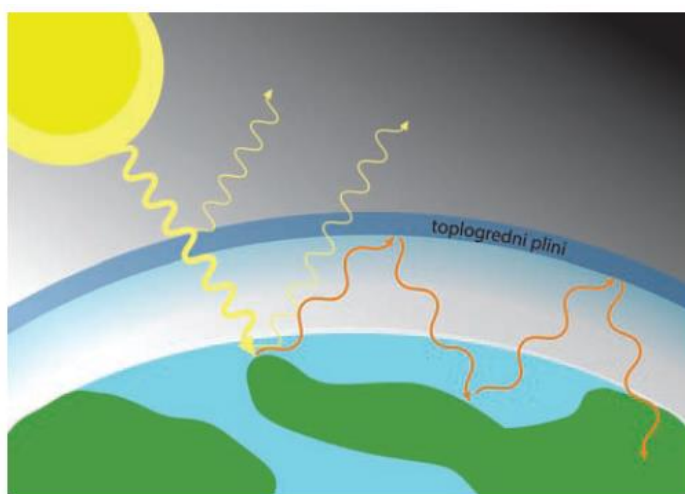
uporabi (R1234yf trenutno že v uporabi, vsi pa imajo GWP manjši od 10 in seveda ničelni ODP) (Emani in sod. 2017).

5 VPLIVI HLADIV NA OKOLJE IN ČLOVEKA

Hladiva so stabilna in se začnejo razgrejevati šele približno 20 km nad zemeljskim površjem, kjer pridejo v stik z zelo močnim UV sevanjem. To je del ozonskega plašča, ki ga napadejo aktivni atomi klora iz molekul hladiv. Uničenje ozonskega plašča se začne, ko ozon (O_3) reagira s klorom (Cl) ter nastane klorov monoksid (ClO) in dioksid (O_2). Nato klorov monoksid (ClO) reagira s prostimi atomi kisika, nastane klor (Cl) in dioksid (O_2) (Pyle 2000). Ta proces lahko uniči do 1000 molekul ozona z vsakim klorovim atomom preden reagira z metanom (CH_4), ki tvori klorovodikovo kislino (HCl), ali z dušikovim dioksidom (NO_2), ki tvori klorov nitrat ($ClONO_2$) (Halimic in sod. 2003).

UV sevanje razdelimo na UV-A sevanje z valovno dolžino 320-400 nm, UV-B sevanje z valovno dolžino 290-320 nm in pa UV-C sevanje z valovno dolžino 200-290 nm. Najbolj škodljivo je UV-C, kateremu pa dostop na zemeljsko površje preprečuje stratosferski ozon. Najmanj škodljivo UV-A sevanje pride skozi stratosfero, vendar vpliva le na porjavitev kože pri ljudeh. Biološko škodljiv UV-B doseže zemeljsko površino v količinah, ki so obratno sorazmerne s koncentracijo atmosferskega ozona (Last 1993)

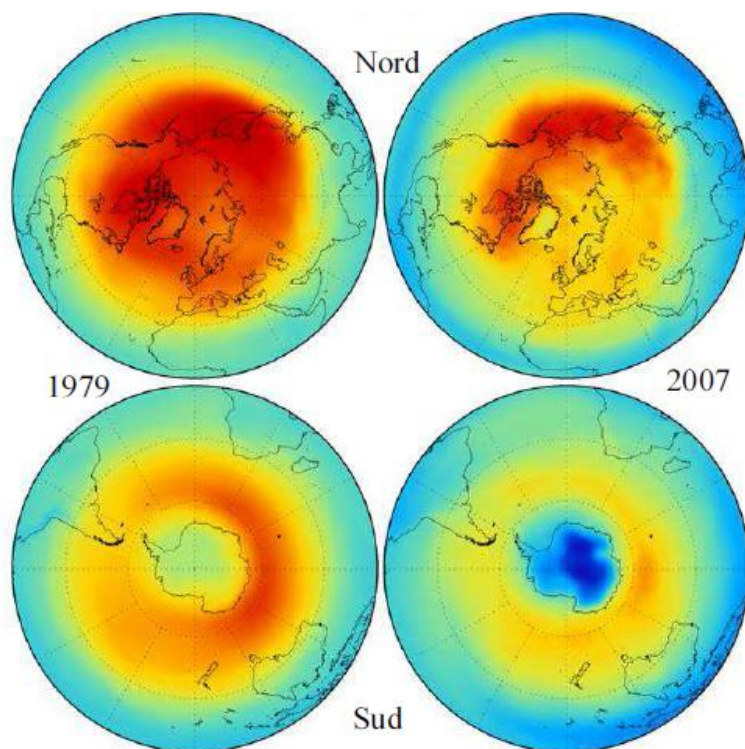
V zadnjih dveh desetletjih preteklega stoletja je naraščala zaskrbljenost možnih učinkov na biosfero, zaradi izgube stratosferskega ozona. Tanjšanje ozona povzroča povečanje biološko pomembnega dela sončnega UV sevanja, ki doseže zemeljsko površino in predstavlja grožnjo biosferi, zaradi UV škodljivih učinkov na ljudi, živali in rastline (Ghetti in sod. 2006).



Slika 7: Učinek tople grede (povzeto po Čabrič 2014)

Druga glavna težava je vpliv GWP-ja, ki nastane zaradi absorpcije infrardečih emisij iz zemlje, kar povzroča segrevanje ozračja. 30 odstotkov sončnega sevanja, ki doseže zemljo, je odbitega nazaj v vesolje, večina pa prehaja skozi atmosfero in doseže zemljino površino. To sončno sevanje segreva zemljino površino, ta pa približno tako kot črno telo seva energijo. Ta infrardeča energija ne more prodreti nazaj skozi atmosfero zaradi absorpcije GHG (greenhouse gases), vključno s halogenimi plini. Posledica je povišanje temperature v atmosferi, kar imenujemo globalno segrevanje (McCulloch in Lindley 2003, Mohanraj in sod. 2009).

CFC-ji so dolgo obstojne kemične spojine, ki sčasoma pridejo do stratosfere, kjer jih ultravijolično sončno sevanje razgradi. Sproščajo se atomi klora, ki uničujejo molekule ozona. Stratosferski ozon ščiti življenje na zemlji, saj absorbira potencialno nevarno ultravijolično sevanje, ki povzroča raka, zmanjšuje delovanje imunskega sistema in poškoduje rastline. Možno pa je že videti učinke omejitev CFC-jev HCFC-jev. NASA preko satelitov spremlja zmanjševanje količine klora, ki uničuje ozon. Meritve z uporabo satelita Aurora kažejo, da se je od leta 2005, v času antarktične zime, do leta 2018 zaradi prepovedi proizvodnje in uporabe CFC-jev tanjšanje ozona zmanjšalo za okoli 20 odstotkov. S takim napredkom bi lahko dosegli normalno stanje stratosferskega ozona približno do leta 2080 (Petrescu in sod. 2018).



Slika 8: Vidno izboljšanje v primerjavi z letom 1979 in 2007 na severni in južni polobli (povzeto po Petrescu in sod. 2018)

5.1 Vplivi na okolje

Uporaba hladilnih plinov ima velik vpliv na okolje. Starejša hladilni plini z večjim ODP-jem povzročajo prepustnost UV sevanja. Po drugi strani pa imajo hladilni plini, ki so trenutno v uporabi, imajo vpliv na globalno segrevanje. Hladilni plini, ki imajo večji GWP, se opuščajo oziroma se iščejo zamenjave zanje, katere bi imele čim manjši GWP. Ekositemi so pod tremi večjimi vplivi: 1. Občutljivost – nekateri sistemi bodo občutili večje spremembe, imeli bodo bodisi korist ali škodo; 2. Prilagoditvena sposobnost – nekateri ekositemi se bodo spremenili boljše prilagodili od drugih; 3. Ranljivost – točka do katere se sistemi lahko upirajo oziroma adaptirajo na spremembo ali propadejo (van der Leun in sod. 1993).

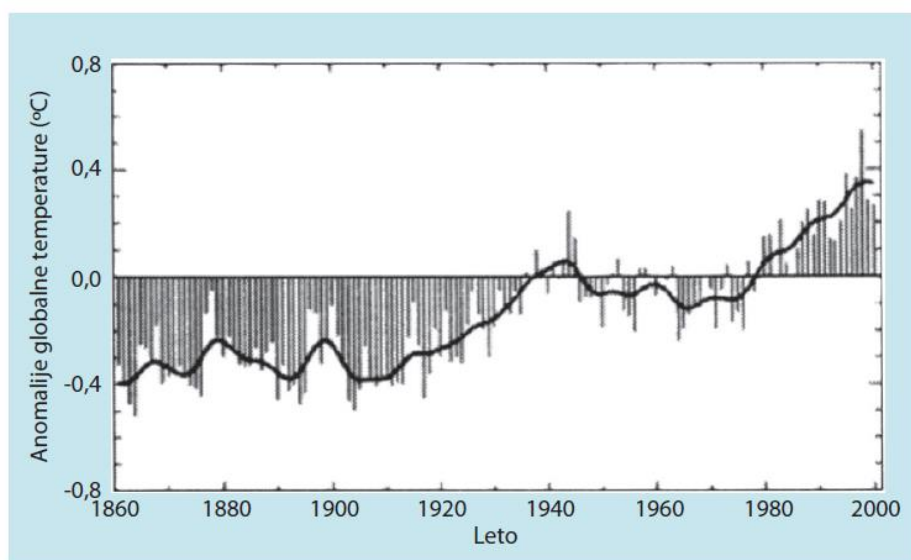
5.1.1 Globalno segrevanje

Pri globalnem segrevanju je le malo vplivov pozitivnih. Na primer otoplitve na delih zemlje, kjer trenutno ni pogojev za uspevanje rastlinja. Vendar ti deli trenutno niso poseljeni, kar pomeni migriranje ljudi in opuščanje sedanjih obdelovalnih površin. Negativna sprememba je dvig morske gladine zaradi toplotnega raztezanja, vendar je to dolgoročni potek, ki bo trajal več stoletji, seveda če se stvari ne spremenijo na bolje. Z globalnim segrevanjem izgublamo tudi svežo pitno vodo. Vse večje količine vode se porablja za namakanje – v Indiji za namakanje porabijo približno 75 odstotkov pitne vode. S klimatskimi spremembami se bodo nekateri predeli izušili, drugi pa bodo imeli vode na pretek. Nekateri ekositemi bodo občutili večje spremembe od drugih. Vrste, ki bodo najbolj občutile spremembe, so drevesa in korale. Najbolj zaskrbljujoča je sposobnost preživetja tropskih gozdov. Veliko koral že občuti spremembe globalnega segrevanja oziroma segrevanja oceanov (Hughton 2005).

Če se bo globalno segrevanje ozračja nadeljevalo, se bo dvignila tudi morska gladina. Višje temperature povzročijo dvig morske gladine zaradi termične ekspanzije morske vode. Voda iz topečih se ledenikov na Antarktiki tudi doda veliko vode v ocean. Prevideva se, da se bo med letoma 1990 in 2100 morska gladina dvignila za od 0,09 do 0,88 metra. Izguba obalnih območij lahko vpliva predvsem na populacije školjk. Povečanje slanosti vode v izlivih, bi lahko pomenilo izpodrivanje sladkovodnih vrst, hkrati pa bi to pomenilo večje število morskih vrst. Zaenkrat pa vplivi na morske vrste še niso raziskani (Pooja in sod. 2015).

Klimatske spremembe bodo vplivale na razpoložljivost vode, njeno kvaliteto in distribucijo. Povečanje vlage v atmosferi lahko vodi do povečanja relativne vlage in povečanja oblačnosti, kar lahko zmanjša sončno sevanje in zmanjša dotok energije na zemljo. Klimatske spremembe bodo imele naslednje vplive na vire sveže vode: 1. Regionalni vzorci padavin in njihov čas se bodo spremenili, verjetnost je, da bo padavin več; 2. Modeli

napovedujejo, da se bo ob povišanju temperature med približno 1,5 in 4,5 °C na globalni ravni povišala tudi količina padavin za od približno 3 do 15 %; 3. Regionalnih padavin verjetno ne bo, več padavin pa bo na višje ležečih krajih; 4. Nekatera območja bodo velikokrat poplavljenjena, druga sušna. 5; Možne bodo večje sezonske suše, saj bo zaradi večjih temperatur pomanjkanje ledenikov in snega, to pa pomeni, da se voda v takem ali drugačnem agregatnem stanju ne bo shranjevala in je v sušnih obdobjih ne bo (Sen 2008).



Slika 9: Dvig povprečne globalne temperature med letoma 1860 in 2000 (povzeto po Čabrič 2014)

5.1.2 UV sevanje

Zaradi vplivov človeka se okolje neprestano spreminja. Po napovedih naj bi se koncentracija atmosferskega CO₂ podvojila in temperatura narasla za 5,5 °C do konca tega stoletja (Houghton in sod. 2001). Znanstvena ocena dokazuje, da je bilo v letih med 1997 in 2001 stratosferskega ozona 3–6 % manj kot pred letom 1980 (UNEP 2002). V zadnji polovici 20. stoletja se je poleg naravnega razpada ozona, ta še povečal zaradi plinov, predvsem flourokloroogljikov in dušikovih oksidov ter snovi, ki vsebujejo bromine (Blumthaler in Ambach 1990, Kerr 1993, Manney in sod. 1994, Butler in sod. 1999). Po nekaterih predvidevanjih naj bi se ozonska plast obnovila nekje do leta 2050, seveda ob upoštevanju Montrealskega protokola (UNEP 2002). Življenje je nastalo v vodi, kjer je vodni filter preprečeval poškodbe, ki bi nastale zaradi prevelike količine UV-B sevanja. Prehod rastlin na kopno je omogočil nastanek ozonske plasti v stratosferi, ki absorbira vso UV-C in delno UV-B sevanje. Nastanek ozona je imel skozi geološki čas zelo pomembno vlogo pri evoluciji organizmov (Canuto in sod. 1982, Runeckles in Krupa 1994, Germ 2006).

UV-B sevanje ima širok spekter vpliva na biološke sisteme (UNEP 1991, Frank in Slesin 1991, Health and Welf 1992). Povzroča okvare DNA, odvisno od časa in intenzitete izpostavljenosti, majhni organizmi hitreje občutijo spremembe kot večji. UV-B poslabša fotosintezo, na primer pri sončnicah. Poslabša reproduktivnost pri filoplanktonu, ki metabolizira velik del atmosferskega ogljikovega dioksida (Smith in sod 1992). Redukcija filoplanktona bi pomenila povečanje težav s toplogrednimi plini (Last 1993).

Opažen je bil direktni vpliv sevanja na organizme. Na fotosintezo v mahovih, lišajih in višjih rastlinah na višje ležečih predelih sevanje zaradi prilagoditve nima vpliva, biomasa malo nad tlemi pa je reducirana ravno zaradi izpostavljenosti sevanju (Ballaré in sod. 2001, Phoenix in sod. 2002, Robson in sod. 2003, Rozema in sod. 2005). Na večino živali sevanje nima direktnega vpliva, saj so zaščitene z dlako ali perjem. Opažena pa je sprememba odtenka pigmentacije pri arktičnih skakačih (Leinaas 2002). Študije so pokazale, da so resarji prenehali s prehranjevanjem z listi soje, ker naj bi zaznali posledice UV-B sevanja (Mazza in sod. 2002). Odzivi gozdov na sevanje so zmanjšanje biomase in višine, manjši in tanjši listi, povečanje odsevnega voska. Rastline se prilagajajo, razvijajo obrambne mehanizme, ki jih bodo morda varovali tudi pred sušo in herbivori (Holley in sod. 2003, Solomon 2007).

Večina živali je dobro zaščitena proti UV sevanju, ali pa imajo dober mehanizem ki odpravlja poškodbe UV sevanja. Izjema pa so dvoživke. Raziskave so pokazale, da so zarodki in ličinke dvoživk ranljive ob izpostavljenosti UV-B sevanju (Kiesecker in sod. 2001, Ankley in sod. 2002). Za odrasle dvoživke, pa je dalša izpostavljenost UV-B sevanju lako tudi smrtonosna (Blaustein in sod. 2000, Kats in sod. 2000, Paul in Jones 2003).

5.2 Vplivi na človeka

Podnebne spremembe bodo vplivale na počutje in zdravje ljudi ter v splošnem na kakovost življenja, zato je preučevanje teh učinkov pomemben izziv za znanstvenike. Možne posledice podnebnih sprememb na zdravje ljudi bodo odvisne tako od velikosti in poteka podnebnih sprememb kot tudi od socio-ekonomskih dejavnikov. Glavni neposredni dejavnik, ki bo povzročal ranljivost na podnebne spremembe, bo povečana pogostost in intenzivnost ekstremnih vremenskih dogodkov (poplave, neurja, suše). To bo povzročalo materialne škode, selitve prebivalstva, pomanjkanje hrane in vode, povečano smrtnost in širjenje bolezni. Ženska populacija bo bolj ranljiva. Vročinski vali bodo usodni predvsem za stararostnike, kar je bilo vidno v Evropi poleti 2003. Povečana koncentracija CO₂ in višje temperature bodo spodbudile rast alergogenih rastlin in podaljšale pelodno sezono. Podnebne spremembe bodo ogrožale tudi socio-ekonomski razvoj, demografske tokove, turizem in zdravstveno infrastrukturo. Učinki podnebnih sprememb bodo še posebej izraziti

v velikih mestih, obalnih področjih in v gorskem svetu. Vpliv vremena in podnebja na človeka preučuje biometeorologija (Kalkstein 2001). To je razmeroma mlada veda, ki združuje biologijo, meteorologijo, medicino in druge vede. Zajema zelo široko strokovno področje, največkrat pa se osredotoča na atmosferski vpliv na počutje in zdravje ljudi, ki se izraža s kratkotrajnimi vremeskimi učinki oziroma s povprečnimi pokazatelji dolgotrajnih ali sezonskih vremeskimi vplivov. Njene izsledke lahko uporabljajo zdravniki, arhitekti, gradbeniki in tudi najširša javnost. (Cegnar 2001, Kajfež-Bogataj 2005).

5.2.1 Globalno segrevanje

Na zdravje človeka bo vplivalo več dejavnikov, kot so pomanjkanje vode, posledično pomanjkanje pitne vode, poplave in nestabilno okolje. Povečano število bolezni, povezanih z insekti, na primer malarija. Povišane temperature bodo imele tudi negativen vpliv na stres, še posebej v urbanih naseljih, kjer je večje število ljudi. Študije nakazujejo, da naj bi se smrtnost zaradi vročinskih valov podvojila ali celo potrojila (Kalkstein 1993), po drugi strani pa naj bi se zaradi bolj milih zim zmanjšala (Hughton 2005).

Povečana uporaba klimatskih naprav v zaprtih prostorih je lahko celo dodaten vzrok za zdravstvene težave, ob tem pa je hlajenje energetsko zelo potratno in še dodatno povečuje količino sproščene toplote v mestih (WHO 1990, Kajfež-Bogataj 2005)

5.2.2 UV sevanje

Sončno sevanje ne vpliva na vsakega človeka enako, to je predvsem odvisno od barve kože, oziroma polti. Akutna izpostavljenost UV-B sevanju lahko povzroči hude opekline, koža izgubi elastičnost, pospeši se staranje kože (Young 1990). Najbolj resna težava izpostavljenosti UV-B sevanju pa je povečanje možnosti obolenja za malignim in benignim tumorjem ter melanomom – rakom kože (Elwood in sod 1989). Imunosupresija – sevanje povzroči oslabitev imuskega sistema, ki ni odvisno od barve pigmenta ali lokacije ljudi. Povzroča tudi povečano tveganje za infektivna obolenja (Last 1993).

Tudi oko je izpostavljeno sončnemu sevanju. Zaščiteno ja samo z njegovo lego, ki mu omogoča zaščito ob močnem soncu, ko je veliko UV-B sevanja. Učinek sevanja na oko imenujemo snežna slepota. Ponavadi pride do tega pojava, ko je oko izpostavljeno svetlobi, ki prihaja iz nenavadnih smeri, naprimer s snegom pokritih površin. Snežna slepota je zelo boleča, občutek je, kot da bi imeli pesek v očeh. Ponavadi se začne nekaj ur po izpostavljenosti, rehabilitacija pa lahko traja tudi nekaj dni. Medicinski izraz je fotokeratitis (van der Leun in sod. 1993).

Posledica uničevanje ozonskega plašča je naraščanje moči UV žarkov. Pri vsakem enoodstotnem znižanju ozona v stratosferi se povprečni letni odstotek pojavnosti kožnega raka, ki ni melanom, poveča v razponu od 1 do 6 %. Pri skvamoznem karcinomu in karcinomu azalnih celic pa od 1,5 do 2,5 % (EEA 2003, Kajfež-Bogataj 2005).

Primarni efekt tanjšanja ozona na človeka je povečanje UV-B sevanja. Sevanje ima večinoma slabe vplive na ljudi, vendar obstajajo tudi pozitivni, kot denimo vitamin D. Kljub temu pa prevladujejo slabi efekti: 1. Kožni rak – najpogostejša posledica prevelike izpostavljenosti UV-B sevanju so sončne opekline, dolgoročna izpostavljenost pa vodi do kožnega raka, za katerim v zadnjem času zbolijo vedno več ljudi (Bauer in sod. 2005). Dokazano je, da je večji dejavnik od izpostavljenosti UV-B sevanju genetska pogojenost, ki se tudi v zadnjem času zelo povečuje. 2. Vplivi na oči – efekti sevanja na oči so lahko posledica močnega kratkotrajnega izpostavljanja ali dolgoročnega, ki sta ponavadi indirektna, sevanje se odbija od drugih predmetov (Parisi in Downs 2004a, 2004b). Posledice so siva mrena in pterigij (počasno razraščanje brazgotinskega tkiva čez oko). 3. Vitamin D – izpostavljenost sevanju poveča proizvodnjo vitamina D. Ta igra zaščitno vlogo v zdravju ljudi, dotično pri nekaterih rakavih obolenjih, kot so rak debelega črevesa, rak dojke, prostate in jajčnikov. Študije so pokazale, da vitamin D zmanjša širjenje raka in metastaz (de Vries in sod. 2007, Garland in sod. 2006).

Ukinitev oziroma zamenjava hladiv, ki imajo vpliv na ozonski plašč in globalno segrevanje ter posledično na ljudi, je ena najboljših možnosti za povrnitev v normalno stanje. Hladiv ne moremo ukiniti, saj jih potrebujemo. Potrebno pa je stalno iskanje hladiv, ki bodo imela čim manjši oziroma ničeln vpliv na okolje in s tem posledično tudi na ljudi (Solomon 2007).

6 ALTERNATIVE

HFC-je bojo nadomestila tako imenovana hladiva pete generacije. HFO-ji (tetraflouropropeni) so sintetična hladiva z dobrimi termodinamičnimi lastnostmi in nimajo slabih vplivov na okolje, njihov ODP je enak 0, GWP pa manjši od 1 (Ciconkov 2019). Ta hladiva bodo verjetno nadomestila hladiva v avtomobilski industriji in hladilni opremi za domačo uporabo (Aprea in sod. 2016, Golzari in sod. 2017, Belman-Flores in sod. 2017). Tudi HC-ji (ogljikovodiki) so zelo primerno nadomestilo HFC-jev, imajo dobre termodinamične lastnosti, njihova uporaba pa je omejena zaradi vnetljivosti (Abas in sod. 2018, Heredia-Aricapa in sod. 2019).

6.1 R1234yf

Hladivo R1234yf je nadomestek za plin R134, ima odlične karakteristike, skoraj ničelni vpliv na okolje (ODP=0, GWP=4) (Spatz in Minor 2008). Izkoristki hladiva so zelo dobri (primerljivi z R134), edina težava je, da je rahlo vnetljiv (Shigeo in sod. 2009). Uporablja se predvsem v avtomobilski industriji (visoka temperatura kondenzacije in dokaj nizka temperatura uparjanja), deloma pa tudi zato, ker so avtomobilski sistemi majhni in količine plina niso velike (Tanaka in Higashi 2010). Študije so pokazale, da je plin vnetljiv le v ekstremnih pogojih, zato počasi prehaja v uporabo tudi v manjših prenosnih hladilnih napravah. Podobno kot R134, tudi to hladivo ni strupeno in skoraj nima vpliva na zdravje človeka ter na okolje (Verma in sod. 2013).

6.2 R513a

Nadomstek hladiva R134a. Je mešanica hladiv R134a (44 %) in R1234yf (56 %). Ima podobne termofizične lastnosti v primerjavi z R134a, vendar bistveno boljši GWP, ki znaša samo 600. Kot pri večini vseh alternativ gre tudi tukaj za padec hladilne kapacitete glede na vloženo energijo v primerjavi s hladivom R134a (Jian in sod. 2019).

6.3 R718

Oznaka hladiva R718 je drugo ime za vodo – H₂O. To hladivo je dobro, ker je naravno, ni strupeno, ni vnetljivo in ima ničelna ODP in GWP ter je zelo poceni. Voda je lahko kot

hladivo uporabljena na več načinov: eporativno hlajenje, absorpcijsko hlajenje, adsorpcijsko hlajenje, lahko pa je tudi kompresirana kot klasični hladilni sistem. Najpogostejša uporaba je eporativno hlajenje, kjer vodo uporabljamo za ohlajanje materiala, ki posredno ohlaja zrak (Lorentzen 1995). Cenovno je ta oblika hlajenja ugodna, z vidika varstva narave pa ne, saj se za to hlajenje porabijo velike količine vode (Bolaji in sod. 2012).

6.4 R744

R744 je oznaka hladiva ogljikov dioksid. Njegov ODP je 0, GWP pa samo 1 (Brodrigg in sod 2018). Je cenejši od drugih plinov, zato je tudi bolj zanimiv (NCI 2015). Slabost je, da deluje pod zelo velikimi pritiski, zato je potrebna velika previdnost pri izbiri materialov za sistem (Emerson climate technologies). Je negorljiv, ni strupen in ne eksploziven (Maina in Huan 2015). Zadnje čase je uporaba tega hladiva v porastu zaradi nizkih stroškov sistema (Bruno in sod. 2019).

6.5 R449a

Nadomestek plina R404. Je mešanica plinov R32/R125/R134a/R1234yf v odstotkih 24,3/24,7/25,7/25,3. Je negorljivo in nestrupeno hladivo. Nima vpliva na ozon, GWP je 1397, kar je še vedno visoko, vendar je vseeno samo tretjina deleža v primerjavi s hladivom R404. To je trenutno edina alternativa za nizkotemperaturne sisteme oziroma z najnižjim GWP-jem. V praksi pa žal s tem hladivom dobimo manjšo hladilno moč glede na vloženo energijo v primerjavi s plinom R404, ker samo hladivo deluje na višjih pritiskih oziroma temperaturah in zato potrebujemo več vložene energije (Makhnatch in sod. 2017).

7 ZAKLJUČKI

Hladilna tehnologija nam prinaša udobje, brez katerega težko preživimo. Da lahko živimo način življenja, ki smo ga trenutno vajeni, so hladilni sistemi nujno potrebni. To se ne nanaša na domačo uporabo, pri kateri večinoma gre za udobje in lahkotno življenje. Na prvem mestu je skladiščenje in transport hrane. Le s hladilnimi sistemi si lahko privoščimo hrano, ki prihaja z drugega konca sveta. Hrana lahko v skladiščih / hladilnicah zdrži tudi več mesecev, brez hladilnih sistemov pa bi morda le nekaj dni. Hladilni sistemi so nujno potrebni za delovanje interneta, brez katerega v danjšnjem svetu ne moremo živeti. Tukaj niso mišljena razna družabna omrežja in aplikacije, ki niso življenskega pomena, pač pa na mreže, ki povezujejo podjetja, zdravstvo in razne ustanove.

Na začetku ni bilo pomembno, kateri medij je bil v sistemu, le da je služil namenu. Prvi sistemi so delovali s hladivi, ki so bila strupena in eksplozivna, zato so iskali alternative in so hladilne medije sintetizirali. CFC-ji in HCFC-ji so bili po fizičnih lastnostih odlična hladiva. Imela so nizko temperaturo uparjanja, temperatura kondenzacije pa tudi ni bila visoka. V tistih časih vpliv na okolje ni bila aktualna tema. Kljub temu, da se je predvidevalo, da bodo hladilni mediji na okolje imeli negativen učinek, se je to hladivo uporabljalo na široko. S pojavom ozonske luknje se je to spremenilo. CFC-je in HCFC-je so najprej omejili, nato pa prepovedali.

Razvoj hladiv je šel v smeri ničelnega vpliva na ozon ter čim manjšega vpliva ne globalno segrevanje. Ta postopek je trajal dolgo časa oziroma še vedno traja. Razvoj novih hladiv predstavlja velik finančni zalogaj, tako za razvoj, kot tudi za menjavo hladiv. Ob menjavi hladiva je velikokrat potrebna tudi menjava hladilnega sistema, oziroma vsaj nekaterih komponent, kar pa pomeni velik finančni zalogaj. Zato ti postopki trajajo veliko časa. V razvitih državah to ni težava, v državah tretjega sveta pa stvari niso tako preproste.

Posredno prihaja do posledic tudi na okolje in živa bitja. Glavni težavi sta tanjšanje ozonskega plašča, ki prepušča UV sevanje ter globalno segrevanje ozračja. Vse to ima vpliv na okolje, ekosisteme ter zdravje človeka. Situacija se v zadnjem času izboljšuje, z uvedbo novih hladiv, ki imajo veliko manjši vpliv na okolje, s samim nadzorom porabe hladiv, rednega preverjanja uhajanja ter samo restrikcijo uporabe hladiv, ki imajo negativen vpliv.

Glede na izkušnje menimo, da je samo ozaveščanje o škodljivosti hladiv slabo. Veliko serviserjev hladilne opreme nima licence ARSO, ki vsaj malo podučijo o škodljivosti hladiv, hkrati pa je nujna za upravljanje s hladilnimi sistemi, vendar pa nadzora, razen preverjanja papirologije, ni. Še vedno najdemo nekatere izjeme, ki ne vedo, kaj je reciklirna postaja in tako na žalost v večini primerov CFC-ji in HCFC-ji iz starih sistemov gredo v zrak namesto v reciklažo. Uporaba prepovedanih hladiv ni kontrolirana, prav tako je še vedno možen uvoz

prepovedanih hladiv iz balkanskih držav. V državah tretjega sveta pa je stanje še precej slabše.

Stanje se izboljšuje, vendar menimo, da bi se lahko z večjo kontrolo nad samimi sistemi, upravljalci sistemov ter trgovino s hladivi stanje izboljšalo veliko hitreje. Mogoče bi bilo smiselno, da agencija za okolje in prostor uvede tako imenovan inšpektorat za hladiva, ki bi poostril ukrepe za ravnanje s prepovedanimi hladivi. Morali bi tudi omogočiti lažji dostop do nove opreme, ki deluje z okolju prijaznejšimi hladivi. Smo na dobri poti, vendar bo za povrnitev v prvotno stanje treba vložiti še veliko truda.

8 LITERATURA

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*: 90, 557-569.

Ankley, G.T. in sod. 2002: Assessment of the risk of solar ultraviolet radiation to amphibians. I. Dose-dependent induction of hind limb malformations in the Northern leopard frog (*Rana pipiens*). *Environ. Sci. Technol.* 36, 2853–2858

Apra, C., Greco, A., & Maiorino, A. (2016). An experimental investigation on the substitution of HFC134a with HFO1234YF in a domestic refrigerator. *Applied Thermal Engineering*, 106, 959-967.

BALLARÉ, C. L.; M. C. ROUSSEAU, P. S. SEARLES, J. G. ZALLER, C. V. GIORDANO, T. M. ROBSON, M. M. CALDWELL, O. E. SALA and A. L. SCOPEL. 2001. Impacts of solar ultraviolet-B radiation on terrestrial ecosystems of Tierra del Fuego (southern Argentina). An overview of recent progress. *J.Photochem. Photobiol. B*, 62: 67–77.

Belman-Flores, J. M., Rangel-Hernández, V. H., Usón, S., & Rubio-Maya, C. (2017). Energy and exergy analysis of R1234yf as drop-in replacement for R134a in a domestic refrigeration system. *Energy*, 132, 116-125.

Benhidad-Dib S., Benzaoui A., 2012. Refrigerants and their environmental impact. Substitution of hydro chlorofluorocarbon HCFC in HFC hydro fluorocarbon. Search for an adequate refrigerant. *Energy Procedia* 18: 10, 807-016.

Bhatkar V. W., Kriplani V.M., Awari G.K. 2013: Alternative refrigerants in vapour compression refrigeration cycle for sustainable environment: A review of recent research. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*:10,871–880

Blaustein, A.R. in sod. 2000: Effects of ultraviolet radiation on locomotion and orientation in roughskin newts (*Taricha granulosa*). *Ethology* 106, 227–234

Blumthaler M., Ambach W. 1990. Indication of increasing solar ultraviolet-B radiation flux in alpine regions. *Science*, 248: 206–208.

Bobbo S., Fedele L., Curcio M., Bet A., De Carli M., Emmi G., Poletto F., Tarabotti A., Mendrinos D., Mezzasalma G., Bernardi A. 2019: Energetic and exergetic analysis of low global warming potential refrigerants as substitutes for R410A in ground source heat pumps. *Energies* 12: 16

Bohringer C. 2014. The Kyoto Protocol: A review and perspectives. *Oxford Review of Economic Policy*: 19(3), 451-466.

Bolaji B. O., Huan Z. 2013. Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*: 18, 49-54.

Bolaji B. O., Huan Z. 2013: Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18: 6, 49–54

Brodribb, P.; McCann, M. Cold Hard Facts 3. Prepared by Expert Group & Thinkwell Australia Pty Ltd. Canberra for the Australian Government, Department of the Environment and Energy, (DoEE) Energy Innovation and Ozone Protection Branch, International Climate Change and Energy Innovation Division 2018.

Bröhinger C. 2014: The Kyoto protocol: A review and perspectives. *Oxford review of economic policy*: 16, 451-466

Bruno F., Belusko M., Halawa E. 2019: CO2 Refrigeration and Heat Pump Systems—A Comprehensive Review. *Energies* 12

Butler J.H., Battle M., Bender M.L., Montzka S.A., Clark A.D., Saltzman E.S., Sucher C.M., Severinghaus J.P., Elkins J.W. 1999. A record of atmospheric halocarbons during the 20th century from polar firn air. *Nature*, 399: 749–755.

Calm M. James 2008: The next generation of refrigerants – historical review, considerations, and outlook. *International journal of refrigeration* 31: 11, 1123-1133

Calm, J.M., Hourahan, G.C., 2001. Refrigerant data summary. *Engineering Systems* 18, 74–88.

Canuto V.M., Levine J.S., Augustsson T.R., Imhoff C.L. 1982. UV radiation from the young Sun and oxygen and ozone levels in the prebiological palaeoatmosphere. *Nature*, 296: 29-31.

Car Lighting and Power Company, advertisement, 1922. *Ice and Refrigeration* 12, 28.

Cegnar, T., 2001. Vpliv vremena na ljudi. Prešernov koledar 2002, Prešernova družba, Ljubljana, s. 205-222,.

Chien R., Wu J., Douan J. 2019: Performance and refrigerant mass distribution of a R290 split air conditioner with different lubricating oils. *Applied Thermal Engineering* 162: 8

Ciconkov, R. (2018). Refrigerants: There is still no vision for sustainable solutions. *International Journal of Refrigeration*, 86, 441-448.

Čabrič B. 2014: Globalno segrevanje. *Naravoslovna solnica*, 19: 5, 1-5

Devotta S., Waghmare A. V., Sawant N. N., Domkundwar B.M. 2001: Alternatives to HCFC 22 for air conditioners. *Applied Thermal engineering*: 13, 703-715.

Dilshad S., Kalair Raza A., Khan N. 2019: Review of carbon dioxide (CO₂) based heating and cooling technologies: Past, present and future outlook.

Downing, R.C., 1966. History of the organic fluorine industry. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, second ed., vol. 9. John Wiley and Sons, Incorporated, New York, NY, USA, pp. 704–707.

Downing, R.C., 1984. Development of chlorofluoro-carbon refrigerants. *ASHRAE Transactions*. American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE), Atlanta, GA, USA, 90 (2B), 481–491.

EEA, 2003. *Okolje Evrope: tretja presoja*. Zbirno poročilo. Urad za uradne publikacije Evropskih skupnosti. Luxemburg, 2003, 61pp.

Elefsen, F., Nyvad, J., Gerrard, A., & Van Gerwen, R. (2002). Field test of 75 R404A and R290 ice cream freezers in Australia. In *5th IIR Gustav Lorentzen Conference—Natural Working Fluids* (pp. 17-20).

Elwood, J.M., Whitehead, S.M., Gallagher, R.P. 1989. Epidemiology of human malignant skin tumors with special reference to natural and artificial ultraviolet radiation exposures. *Carcinog. Compr. Sruv.* 11:55-84

Emani M. S., Ranendra R., Bijan K. M. 2017: Development of refrigerants: A brief review. *Indian J.Sci.Res*: 7, 175-181

Emerson Climate Technologies—Commercial CO₂ Refrigeration Systems Guide for Subcritical and Transcritical CO₂ Applications.
http://www.r744.com/files/675_commercial_co2_guide.pdf

Farman JC, Gardiner BG, Shanklin JD (1985) *Nature* 315:207–210.

Fourie, M. A. 2014: Subcritical and Transcritical Carbon Dioxide Refrigeration System Utilizing Multiple Expansion Devices. Master of Science in Engineering Thesis, Faculty of Engineering at Stellenbosch University, Stellenbosch, South Africa

Francesco Ghetti, Giovanni Checcucci, Janet F. Bornman 2006: Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health and Predictive Models. Series IV: Earth and Environmental Sciences – Vol. 57

Frank, A.L., Slesin, L. 1991. Ultraviolet radiation. In Maxcy-Rosenau-Last Public Health and Preventive Medicine, ed. J.M. Last, R.B. Wallace, pp. 513-15. Norwalk, Conn: Appleton & Lance. 13th ed.

Germ M. 2006: Odziv kmetijskih rastlin na UV-B sevanje. *Acta agriculturae Slovenica* 87: 9, 275-283

Golzari, S., Kasaeian, A., Daviran, S., Mahian, O., Wongwises, S., & Sahin, A. Z. (2017). Second law analysis of an automotive air conditioning system using HFO-1234yf, an environmentally friendly refrigerant. *International Journal of Refrigeration*, 73, 134-143.

Halimic E., Ross D., Agnew B., Anderson A., Potts I. 2003: A comparison of the operating performance of alternative refrigerants. *Applied Thermal Engineering* 23: 11, 1441–1451

Harby K. 2017: Hydrocarbons and their mixtures as alternatives to environmental unfriendly halogenated refrigerants: An updated overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 73; 18, 1247–1264

Health and Welf. Canada, Environ. Health Dir. Health Prot. Branch. 1992. Global Climate Change--Health Issues and Priorities. Ottawa: Health & Welf. Canada

Heredia-Aricapa Y., Berman Flores J.M., Mota Babiloni A., Serrano-Arellano J., Garcia Pablon Juan J. 2019: Overview of low GWP mixtures for the replacements: R134a, 404A and 410A, *International Journal of Refrigeration*

HOLLEY, S. R.; R. D. YALAMANCHILI, D. S. MOURA, C. A. RYAN and J. W. STRATMANN. 2003. Convergence of signaling pathways induced by systemin, oligosaccharide elicitors, and ultraviolet-B radiation at the level of mitogen-activated protein kinases in *Lycopersicon peruvianum* suspension-cultured cells. *Plant. Physiol.* 132: 1728–1738.

Houghton J. 2005: Global warming. Reports on progress in physics 68: 62, 1343-1403

Houghton J.T., Ding Y., Griggs D.J., Noguer M., van der Linden P.J., Xiaosu D. (Eds.). 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge, Cambridge University Press, 944.

Houghton, J. 2005: Global warming. Reports on Progress in Physics, 68: 61 , 1343–1403.

Intergovernmental Panel on Climate Change/Technology and Economic Assessment International Institute of Refrigeration. Standards for flammable refrigerants. Thirteenth informatory note on refrigerants. Paris, France; 1997.

J.A. Pyle, Stratospheric ozone depletion, 2000: A discussion of our present understanding, Causes and Environmental Implications of Increased UV-B Radiation, Issues in Environmental Science and Technology, vol. 14, The Royal nSociety of Chemistry.

Jackson R.E., Lesage S. and Priddle M. W. (1992) Estimating the fate and mobility of CFC-113 in groundwater: Results from the Gloucester landfill project. In Groundwater Contamination and Analysis at Hazardous Waste Sites, eds. S. Lesage and R.E. Jackson, pp. 511-526, Marcel Dekker, New York, N.Y.

Jian S., Wenhua L., Borui C. 2019: Energy and exergy analyses of R513a as a R134a drop-in replacement in a vapor compression refrigeration system. International Journal of Refrigeration

Kajfež-Bogataj L. 2005: Podnene spremembe in njihovi vplivi na kakovost življenja ljudi. Acta agriculturae Slovenica 85: 14, 41-54

Kalkstein I S 1993 Direct impact in cities Lancet 342 1397–9

Kalkstein, L.S., 2001. Biometeorology – looking at the links between weather, climate and health. WMO Bulletin, 2:136–142.

Kasaeian A., Hossein S. M., Sheikhpour M., Mahian O., Yan W., Wongwises S. 2018: Applications of eco-frendly refrigerants and nanorefrigerants: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews: 9, 91-99

Kats, L.B. in sod. 2000: Effects of UV-B radiation on anti-predator behavior in three species of amphibians. Ethology 106, 921–931

Kerr R.A. 1993. The ozone hole reaches a new low. *Science*, 262: 501.

Kiesecker, J.M. in sod. 2001: Complex causes of amphibian population declines. *Nature* 410, 681–684

Koh J., Zakaria Z., Veerasamy D., 2017: Overview if the Use of Hydrocarbon Refrigerants in Air Conditioner Systems. *Chemical Engieenering Transactions*: 6, 1849-1854

Kulčar B. 2011: Optimalna izbira hladiv za potrebe delovanja visoko tempereturnih toplotnih črpalk in hladilnih naprav. Doktorska disertacija, Univerza v Mariboru

Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997. United Nations (UN), New York, NY, USA.

Last M. J. 1993: Global change: Ozone depletion, greenhouse warming and public health. *Annual Review of Public Health*. 14: 115-36.

Lee, J.S., 2003. Current status of ODS and HFC management in Taiwan (in Chinese). *Montreal Protocol Newsletter*. No. 79.

LEINAAS, H. P. 2002. UV tolerance, pirmentation and life forms in high Arctic Collembola. In: D. O. Hessen (Ed.), *UV radiation and Arctic ecosystems*: Berlin, Springer-Verlag. pp. 123–134.

Lorentzen G. The use of natural refrigerants: a complete solution to the CFC/ HCFC replacement. *International Journal of Refrigeration* 1995;18:190–7.

Lovely D., Wodward J. 1992. Consumption of Freons CFC-11 and CFC-12 by anaerobicsediments and soils. *Environmental science & technology*: 26(5), 925-929.

Lucas R. M., Norval M., Neale R. E., Young A. R., de Gruijl F. R., Takizawa Y., van der Leun J. C. 2015: The consequences for human health of stratospheric ozone depletion in association with other environmental factors. *Photochemical & Photobiological Science*: 35, 53-87

Maina, P.; Huan, Z. A review of carbon dioxide as a refrigerant in refrigeration technology. *S. Afr. J. Sci.* 2015, 111, 1–10.

Makhnatch P., Khodabandeh, R. 2014. The role of environmental metrics (GWP, TEWI, LCCP) in the selection of low GWP refrigerant. *Energy Procedia*: 61, 2460-2463.

Maknatch P., Mota-Babiloni A., Rogstam J., Khodabandeh R. 2017: Retrofit of lower GWP alternative R449A into an existing R404A indirect supermarket refrigeration system. *International Journal of Refrigeration*.

Manney G.L., Froidevaux L., Waters J.W., Zurek R.W., Read W.G., Elson L.S., Kumer J.B., Merganthler J.L., Roche A.E., O'Neill A., Harwood R.S., Mackenzie I., Swinrack R. 1994.

Chemical depletion of ozone in the Arctic lower stratosphere during winter 1992–1993. *Nature*, 370: 423–429.

MAZZA, C. A.; M. M. IZAGUIRRE, J. ZAVALA, A. L. SCOPEL and C. L. BALLARÉ. 2002. Insect perception of ambient ultraviolet-B radiation. *Ecol. Lett.* 5: 722–726.

McCollough A., Midgley P., Ashford P. 2003. Releases of refrigerant gases (CFC-12, HCFC-22 and HFC-134a) to the atmosphere. *Atmospheric Environment*: 37(7), 889-902.

McLinden M. O., Brown J. S., Brignoli R., Kazakov A. F., Domanski P. A. 2017. Limited options for low-global-warming-potential refrigerants. *Nature Communications*: 8(1), 1-9.

Midgley P. M., Fisher D. A. 1993: The production and release to the atmosphere of chlorodifluoromethane (HCFC-22). *Atmospheric environment vol 27A*: 2215-2223

Mohanraj M., Jayaraj S., Muraleedharan C, 2009: Environment friendly alternatives to halogenated refrigerants—A review. *International journal of greenhouse gas control* 3: 12, 108 – 119

Mohanraja M., Jayarajb S., Muraleedharan C. 2008. Environment friendly alternatives to halogenated refrigerants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*: 3(1), 108-119.

Molina MJ, Rowland FS (1974) *Nature* 249:810–812

Mota-Babiloni A., Navarro-Esbri J., Maknatch P., Moles F. 2017: Refrigerant R32 as lower gwp working fluid in residential air conditioning systems in Europe and USA. *Renewable and sustainable energy reviews* 80: 12, 1031-1042

Mota-Babiloni A., Navarro-Esbri J., Moles F., Barragan Cervera A., Peris B., Verdu G. 2016: A review of refrigerant R1234ze(E) recent investigations. *Applied thermal engineering* 95: 12, 211-222

Mota-Babiloni, A., Navarro-Esbrí, J., Makhnatch, P., & Molés, F. (2017b). Refrigerant R32 as lower GWP working fluid in residential air conditioning systems in Europe and the USA. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1031-1042.

Nagalakshmi K., Marurhiprasad Yadav G. 2014: The design and performance analysis of refrigeration system using R12 and R134 refrigerants: *Journal of Engineering, Research and Applications*:6, 638-634.

NASA Earth Observatory (2009, May 13) *The World We Avoided by Protecting the Ozone Layer*.

NASA Earth Observatory 2009: *The World We Avoided by Protecting the Ozone Layer*.

NCI (Navigant Consulting, Inc.). Case Study: Transcritical Carbon Dioxide Supermarket Refrigeration Systems Prepared for Better Buildings Alliance Building Technologies Office, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy—U.S. Department of Energy. 2015.

Nigel D. Paul and Dylan Gwynn-Jones 2003: Ecological roles of solar UV radiation: towards an integrated approach. *TRENDS in Ecology and Evolution* Vol.18 No.1

Panel 2005 Special Report: *Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System: Issues Related to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons* (Cambridge Univ Press, New York).

Pavkovic B., 2013. "Refrigerants – Part 2: Past, present and future perspectives of refrigerants in air-conditioning applications," *REHVA Journal*.

PHOENIX, G. K.; D. GWYNN-JONES, J. A. LEE and T. V. CALLAGHAN. 2002. Ecological importance of ambient solar ultraviolet radiation to a sub-arctic heath community. *Plant. Ecol.* 165: 263–273.

Plummer L. N., Busenberg E. 2000: Chlorofluorocarbons. *US Geological Survey*: 38, 441-478

Pooja T., Pooja P., Anil R. 2005: The greenhouse effect and its impacts on environment. *IJIRCT*: 5. 333-337

R. Salomon K. 2010: Effects of ozone depletion and UV-B radiation on humans and the environment. *Atmosphere-ocean*, 46: 18, 185-202

Relly V., Aversa R. 2018. NASA sees first in 2018 the direct proof of ozone hole recovery. *Journal of Aircraft and Spacecraft Technology*: 2(1), 53-64.

ROBSON, T. M.; V. A. PANCOTTO, S. D. FLINT, C. L. BALLARÉ, O. E. SALA, A. L. SCOPEL and M. M. CALDWELL. 2003. Six years of solar UV-B manipulations affect growth of Sphagnum and vascular plants in a Tierra del Fuego peatland. *New Phytol.* 160: 379–389.

ROZEMA, J.; P. BOELEN and P. BLOKKER. 2005. Depletion of stratospheric ozone over the Antarctic and Arctic: Responses of plants of polar terrestrial ecosystems to enhanced UV-B, an overview. *Environ. Pollut.* 137: 428–442.

Runeckles V.C., Krupa S.V. 1994. The impact of UV-B radiation and ozone on terrestrial vegetation. *Environ. Pollut.*, 83: 191-213.

Sen Z. 2008: Global warming threat on water resources and environment: A review 2008. *Environ Geol* 57: 9, 321-329

Shigeo K, Kenji T, Akifumi T (2009) Kazuaki Tokuhashi. Junji Mizukado, Akira Sekiya Sieres, J., & Santos, J. M. (2018). Experimental analysis of R1234yf as a drop-in replacement for R134a in a small power refrigerating system. *International Journal of Refrigeration*, 91, 230-238.

Smith, R.C., Prezelin, B.B., Baker, K.S., et al. 1992. Ozone depletion, ultraviolet radiation and phytoplankton biology in Antarctic waters. *Science* 255:952-58.

Spatz Mark, Honeywell Barbara Minor, DuPont (2008) HFO-1234yf—A low GWP refrigerant for MAC-SAE World Congress—Detroit, Michigan

Tanaka K, Higashi Y (2010) Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene). *Int. J. of Refrigeration* 33(3):474–479

Tribušon P. 2017: Vpliv menjave hladilnega medija na učinkovitost hladilnih sistemov. Diplomsko delo, Univerza v Novi Gorici

Tršelič I. 2012: Izkoriščanje odpadne toplote v hladilnih sistemih. Magistersko delo, Univerza v Mariboru

UNEP, 2002. Executive Summary. Final of UNEP/WMO Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002. Prepared by the Scientific Assessment Panel of the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. UNEP, Nairobi (released 23 August 2002).

United Nations Environ. Programme. 1991. Environmental Effects of Ozone Depletion, 1991 update. Nairobi: UNEP

van der Leun, J. C., and F. R. de Gruijl. 1993. Influences of ozone depletion on human and animal health. Chapter 4 in UV-B radiation and ozone depletion: Effects on humans, animals, plants, microorganisms, and materials, ed. M. Tevini, 95-123. Ann Arbor: Lewis Publishers

Velders G. J., Andersen S. O., Daniel J. S., Fahey D. W., McFarland M. 2007. The importance of montreal protocol in protecting climate. Proceedings of the National Academy of Sciences: 104(12), 4814-4819.

Velders Guus J. M., Ravishankara A. R. Miller Melanie K., Molina J. M., Alcamo J., Daniel John S., Fahley David W., Montzka Stephen A., Reinmann S. 2015: Preserving Montreal Protocol Climate Benefits by Limitng HFC. Science vol. 35: 2, 922-923

Velders J. M., Andersen S. O., Daniel J. S., Fahey D. W., NcFarland M. 2007: The importance of the Montreal Protocol in protecting climate.

Verma J. K., Satsangi A., Chaturani V. 2013: A review of alternative to R134 (CH₃CH₂F) Refrigerant. Internatioanl journal of emerging technology and advanced engineering: 5

Wen-Tien T.: An overview of enviromental hazards and exposure risk of hydrofluorocarbons (HFC). Chemospere: 9, 1539-1547

WHO, 1990. Indoor environment: health aspects o fair quality, thermal environement and noise. Geneva, World Health Organization

Wofsy C., McElroy M., Dak Sze N. 1975. Freon consumption: Implication for atmospheric ozone. Science: 187(4176), 535-536.

World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project (1995) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994 (World Meteorological Organization, Geneva), Report 37.

World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project (1999) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998 (World Meteorological Organization, Geneva), Report 44.

World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project (2003) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002 (World Meteorological Organization, Geneva), Report 47.

World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project (2007) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006 (World Meteorological Organization, Geneva), Report 50.

X.H. Han, Q. Wang, Z.W. Zhu, G.M. Chen 2007: Cycle performance study on R32/R125/R161 as an alternative refrigerant to R407C. *Applied Thermal Engineering* 27: 7, 2559–2565

Young, A.R. 1990. Cumulative effects of ultraviolet radiation on the skin; cancer and photoageing. *Semin. Dermatol.* 9:25-31