

# POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Energetica**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Sviluppo dei refrigeranti alternativi nelle pompe di calore a compressione**



### **Relatore**

Prof. Marco Masoero

firma del relatore

### **Candidato**

Simone Caroli

firma del candidato

A.A. 2017/2018



# REFRIGERANTI ALTERNATIVI NELLE POMPE DI CALORE A COMPRESSIONE

## Sommario

INDICE DELLE TABELLE .....	4
INDICE DELLE FIGURE .....	5
INTRODUZIONE .....	9
POMPE DI CALORE .....	10
FUNZIONAMENTO E TIPOLOGIE DI DELLE POMPE DI CALORE.....	11
INDICE DI PRESTAZIONE (COP) .....	17
COMPONENTI DELLE POMPE DI CALORE .....	19
IL COMPRESSORE .....	19
EVAPORATORE E CONDENSATORE .....	25
VALVOLA DI LAMINAZIONE .....	28
VALVOLA A 4 VIE .....	30
REFRIGERANTI .....	31
NOMENCLATURA.....	34
INDICI DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE .....	37
NORMATIVE .....	42
PROTOCOLLO DI MONTREAL.....	43
PROTOCOLLO DI KYOTO .....	49
NORMATIVA CE 842/2006.....	51
NORMATIVA “F-GAS” 2014 .....	55
UNI EN 378 .....	69
REFRIGERANTI ALTERNATIVI .....	79
CO2.....	83

IDROCARBURI .....	93
AMMONIACA.....	97
HFO.....	107
R32 .....	116
MISCELE DI REFRIGERANTI .....	123
SVILUPPO DEL MERCATO DEI REFRIGERANTI ALTERNATIVI .....	132
Pompe di calore .....	132
Refrigeranti.....	133
CONCLUSIONI.....	141
BIBLIOGRAFIA.....	145

## INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1 TIPOLOGIE DI COMPRESSORI.....	20
Tabella 2 CLASSIFICAZIONE GAS REFRIGERANTI .....	32
Tabella 3 SERIE REFRIGERANTI.....	35
Tabella 4-VALORI ODP E GWP; (14) .....	41
Tabella 5-FREQUENZA CONTROLLI.....	52
Tabella 6-DATE DIVIETI.....	54
Tabella 7-PREVENZIONE FUGHE.....	57
Tabella 8-CERTIFICAZIONI; (19).....	60
Tabella 9-SCADENZE APPARECCHIATURE F-GAS; (18) .....	63
Tabella 10-PERCENTUALI MASSIME HFC.....	64
Tabella 11-CO2 MEDIO EQUIVALENTE .....	68
Tabella 12-CATEGORIE UTILIZZO IMPIANTI REFRIGERAZIONE; (22) .....	70
Tabella 13 CARICA REFRIGERANTE CLASSE A1; (21) .....	72
Tabella 14 limiti di tossicità; (21) .....	72
Tabella 15 CARICA REFRIGERANTE CLASSE A2L; (21).....	73
Tabella 16-MANUTENZIONE E RIPARAZIONE.....	77
Tabella 17 FASI PRELIMINARI RIPARAZIONE .....	79
Tabella 18-REFRIGERANTI ALTERNATIVI; (19).....	80
Tabella 19-CRITERI LIVELLI DI INFIAMMABILITÀ; (19).....	81

Tabella 20-INFIAMMABILITÀ E TOSSICITÀ; (21) .....	82
Tabella 21-LIVELLI INFIAMMABILITÀ E TOSSICITÀ REFRIGERANTI ALTERNATIVI .....	82
Tabella 22-REFRIGERANTI ALTERNATIVI UTILIZZABILI NELLE POMPE DI CALORE; (19) .....	83
Tabella 23-CARATTERISTICHE IDROCARBURI .....	93
Tabella 24-CARATTERISTICHE R717 (42) .....	97
Tabella 25- INDICI DI INFIAMMABILITÀ E TOSSICITÀ R717 .....	101
Tabella 26 CARATTERISTICHE HFO .....	108
Tabella 27 TEMPERATURE DI SATURAZIONE HFO.....	109
Tabella 28- PROPRIETÀ R32.....	116
Tabella 29-CARATTERISTICHE DI INFIAMMABILITÀ .....	116
Tabella 30- CAPACITÀ TERMICA E COP IN MODALITÀ RISCALDAMENTO AL VARIARE DI E%; (45).....	120
Tabella 31-SOSTANZE PURE UTILIZZATE NELLE MISCELE.....	127
Tabella 32-MISCELE OTTIMALI 1 .....	129
Tabella 33-MISCELE OTTIMALI 2 .....	129
Tabella 34-MISCELE OTTIMALI 3 .....	130
Tabella 35-MISCELE CONTENENTI HFO .....	131
Tabella 36-STIME CONSUMO REFRIGERANTI IN ITALIA .....	141
Tabella 37- TABELLA CARATTERISTICA DEI REFRIGERANTI .....	144

## INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 POMPA DI CALORE ACQUA-ARIA, (1) .....	11
Figura 2 POMPA DI CALORE ACQUA ACQUA, (1) .....	11
Figura 3 POMPA DI CALORE ARIA-ARIA; (2) .....	13
Figura 4 POMPE DI CALORE ARIA-ACQUA.....	14
Figura 5 CICLO TERMODINAMICO; (2) .....	15
Figura 6 CAMPANA TERMODINAMICA; Wikipedia .....	15
Figura 7 CICLO DELLA POMPA DI CALORE; (3) .....	16
Figura 8 FUNZIONAMENTO ESTIVO E INVERNALE; (3).....	17
Figura 9 INDICI DI PRESTAZIONE; (3).....	17
Figura 10 COP AL VARIARE DELLA T AMBIENTE, .....	18
Figura 11 COP AL VARIARE DI T MANDATA.....	18
Figura 12 COMPRESSORE CENTRIFUGO; (5) .....	21
Figura 13 COMPRESSORE ALTERNATIVO; (5) .....	21
Figura 14 CICLO COMPRESSORE ALTERNATIVO; (5).....	22
Figura 15 COMPRESSORE A VITE; (6) .....	23

Figura 16 COMPRESSORE A PALETTE .....	24
Figura 17 COMPRESSORE SCROLL .....	25
Figura 18 SCAMBIATORE A PIASTRE; diogni.com.....	26
Figura 19 BATTERIA ALETTATA.....	28
Figura 20 VALVOLA DI LAMINAZIONE; (5).....	29
Figura 21 VALVOLA A 4 VIE .....	30
Figura 22 FUNZIONAMENTO VALVOLA A 4 VIE; (3) .....	31
Figura 23 fluidi refrigeranti più utilizzati; (10).....	34
Figura 24-NOMNCLATURA R134a; (11).....	35
Figura 25-NOMENCLATURA R404A; (11) .....	36
Figura 26-NOMENCLATURA R1234ze(E); (11).....	36
Figura 27-processo di degradazione dell'ozono.....	38
Figura 28-INDICE LCCP.....	40
Figura 29-REFRIGERANTI NEGLI ANNI .....	43
Figura 30-LIMITE CONSUMO E PRODUZIONE CFC .....	45
Figura 31-LIMITI CONSUMO E PRODUZIONE HALONS.....	46
Figura 32-LIMITI CONSUMO E PRODUZIONE CFC ALLEGATO B .....	46
Figura 33-LIMITI CONSUMO HCFC .....	47
Figura 34-SCHEMA CONTROLLI; (20).....	58
Figura 35-QUOTE MASSIME HFC; Rivoira refrigerants.....	65
Figura 36-GWP MEDIO .....	68
Figura 37-DIRETTIVE COLLEGATE CON EN378; (21) .....	70
Figura 38 SCHEMA LIMITI CARICA MASSIMA REFRIGERANTE; (21) .....	74
Figura 39 SCHEMA RECUPERO REFRIGERANTE; (22) .....	78
Figura 40-CICLO SUBCRITICO E TRANSCRITICO; (19) .....	84
Figura 41 ANDAMENTO TEMPERATURE NEL CONDENSATORE CON R134A E R717; (24) .....	85
Figura 42 FITTING DELLE TEMPERATURE CON DIVERSI REFRIGERANTI.....	86
Figura 43 TUBAZIONI CONDENSATORE CON CO2; (23) .....	87
Figura 44 ROTARY COMPRESSOR E SWING COMPRESSOR; (23).....	88
Figura 45 COMPRESSORE A 2 STADI.....	88
Figura 46 CICLO FRIGORIFERO A 2 STADI .....	89
Figura 47 COP POMPA DI CALORE A CO2.....	90
Figura 48 COP CICLO FRIGORIFERO CONCO2 IN FUNZIONE DI T EVAPORATORE .....	91
Figura 49 COP, POTENZA COMPRESSORE, CAPACITÀ DI RISCALDAMENTO; (27) .....	92
Figura 50 CICLO A CASCATA; (28).....	92

Figura 51 SCHEMA CICLO A CASCATA CON CO2 E R134A; .....	93
Figura 52 CAMPANE TERMODINAMICHE IDROCARBURI .....	94
Figura 53 VOLUMETRIC REFRIGERANT CAPACITY (VCR) (49).....	98
Figura 54- TEMPERATURE R717 A 25 BAR E 40 BAR (49).....	99
Figura 55- COP IMPIANTI AMMONIACA; (50) .....	99
Figura 56-TEMPERATURA DI SCARICO DEL COMPRESSORE; (49) .....	100
Figura 57-SFRUTTAMENTO DESURRISCALDATORE PER RAGGIUNGERE T=90°C ; (51) .....	101
Figura 58- SCHEMA IMPIANTO DRAMMEN (53) .....	103
Figura 59- COP E POTENZA POMPA DI CALORE DI PICCOLA TAGLIA .....	105
Figura 60- IMPIANTO A CASCATA CO2/NH3; (56).....	106
Figura 61-DIAGRAMMA P-H CICLO A CASCATA; (56).....	106
Figura 62 TIPOLOGIE HFO; (39) .....	108
Figura 63 MOLECOLE R1234ze E R1234yf.....	108
Figura 64 SCHEMA IMPIANTO; (42) .....	110
Figura 65 RANGE DI TEMPERATURE; (42) .....	110
Figura 66 SCHEMA IMPIANTO; (14) .....	111
Figura 67 COOLING COP .....	112
Figura 68 HEATING COP .....	112
Figura 69 SCHEMA IMPIANTO; (41) .....	113
Figura 70 DEFINIZIONE PROVE; (41).....	113
Figura 71 VALORI FHR E UEF; (41).....	114
Figura 72 VALORI COP; (41).....	114
Figura 73- COP R32 WRT R410A ; (14) .....	117
Figura 74- CAPACITA' VOLUMETRICA R32 WRT R410a; (14) .....	118
Figura 75-SISTEMA AD INIEZIONE DI VAPORE; (44) .....	119
Figura 76 - CAPACITÀ TERMICA E EER IN MODALITÀ RAFFREDDAMENTO AL VARIARE DI E%; (45)...	120
FIGURA 77- TEMPERATURA DI SCARICO IN MODALITÀ RAFFREDDAMENTO (A) E RISCALDAMENTO (B); (45) .....	121
Figura 78-CAPACITÀ DI RISCALDAMENTO E RAFFREDDAMENTO; (46).....	122
Figura 79-EER e COP; (46) .....	122
Figura 80- AZEOTROPO DI MINIMO E DI MASSIMO; (57) .....	123
Figura 81- CICLO FRIGORIFERO MISCELA ZEOTROPICA; (58) .....	126
Figura 82-RAGGRUPPAMENTO MISCELE; (59) .....	128
Figura 83-GRAFICO TERNARIO R407C.....	130
Figura 84-MERCATO APPARECCHI .....	132

Figura 85-GRAFICO VENDITE POMPE DI CALORE.....	133
Figura 86-REFRIGERANTI E KTONEQ DI CO2 DISPONIBILI NEL 2015 .....	134
Figura 87-REFRIGERNTI E KTONEQ DI CO2 DISPONIBILI NEL 2018 .....	134
Figura 88-GRAFICO PREZZI REFRIGERANTI, MERCATO APPARECCHI E DISPONIBILITA' F-GAS.....	136
Figura 89-MERCATO ECOCUTE.....	137
Figura 90-COMPAGNIE COLLEGATE AI REFRIGERANTI NATURALI .....	138
Figura 91-SVILUPPO TECNOLOGIE CON REFRIGERANTI NATURALI .....	139

## INTRODUZIONE

La scelta del fluido refrigerante da utilizzare nella refrigerazione nelle pompe di calore ed in generale nei sistemi frigoriferi è stato un argomento molto discusso durante l'ultimo secolo. Dai primi del 900 si sono susseguite diverse tipologie di fluidi refrigeranti. Inizialmente venivano usati refrigeranti naturali ma spesso tossici. Un primo grande passo vi è stato con l'introduzione da parte di Thomas Midgley e Albert Henne dei CFC (clorofluorocarburi), fluidi ad alte prestazioni non tossici molto stabili che hanno preso piede dal 1930, massimo esponente della famiglia è stato l'R12. Ci sono voluti molti anni per capire che la stabilità dei CFC era la maggior causa della distruzione dello strato di ozono nell'atmosfera. Sono stati quindi sintetizzati gli HCFC (idro-cloro-fluoro-carburi) in particolare l'R22, sostanze leggermente meno stabili dei CFC ma ugualmente dannosi per l'ozono atmosferico. Sono stati quindi introdotti con il protocollo di Montreal nel 1987 e con il Protocollo di Kyoto nel 1997 diversi divieti e limitazioni nell'utilizzo dei CFC ed HCFC che hanno portato al loro completo disuso nel primo decennio degli anni 2000. Questi provvedimenti si sono rivelati particolarmente efficaci risolvendo in maniera quasi totale il problema del buco dell'ozono. A seguito della messa al bando dei suddetti gas i fluidi che li ha sostituiti sono gli HFC (idro-fluoro-carburi) che in assenza dell'atomo di cloro risultano molto meno stabili e per questo non pericolosi per l'ozono. Per quanto riguarda l'applicazione nelle pompe di calore si parla in particolare di R410a R407C e R134a. La grande problematica connessa a quest'ultimo tipo di refrigerante è l'alto potenziale di riscaldamento globale, risultano quindi estremamente dannosi in quanto favoriscono l'effetto serra. Sono stati introdotti nuovi regolamenti in particolare nella comunità europea, nello specifico il regolamento 842 del 2006 ed il suo aggiornamento del 2014, il regolamento n.517 detto anche direttiva F-gas. Si tratta di una direttiva estremamente stringente che punta ad eliminare dal mercato tutti gli HFC dal 2030 introducendo un sistema di quote assegnate annualmente il cui totale diminuisce in maniera significativa ogni anno. Nel 2016 è stata introdotta la prima limitazione del 7% mentre nel 2018 la quota totale va a diminuire di un ulteriore 30 %; corrispondente alla più grande variazione annuale definita dal regolamento.

Questo comporta le compagnie, i fornitori gli utilizzatori e tutto il sistema collegato ai refrigeranti ad interrogarsi sulle alternative più valide e sostenibile agli HFC. Questo studio

ha l'obiettivo di evidenziare i nuovi refrigeranti innovativi che verranno introdotti nel mercato delle pompe di calore a compressione di vapore, evidenziando le loro caratteristiche, i loro pregi, le loro criticità, il loro stato dell'arte ed il loro sviluppo nel futuro prossimo. Lo studio parte da una descrizione generale del sistema pompa di calore, le diverse tipologie i componenti e il suo funzionamento; per poi concentrarsi sui refrigeranti. Vengono trattate le tipologie di refrigeranti in uso e quindi gli HFC; i loro indici ambientali GWP (Global Warming Potential), ODP (Ozone Depletion Potential), e TEWI (Total Equivalent Warming Impact); vengono analizzate nel dettaglio i sopra citati regolamenti principali che sono stati introdotti nel tempo; si passa quindi all'analisi dei refrigeranti alternativi che sono considerati più validi al momento:

- Refrigeranti naturali: Ammoniaca, anidride carbonica e idrocarburi
- HFC a basso GWP: R32
- HFO idro-fluoro-olefine, refrigeranti di 4° generazione

Viene fatta infine un'analisi sullo sviluppo del mercato dei refrigeranti negli ultimi anni e sugli scenari futuri.

## POMPE DI CALORE

Le pompe di calore sono macchine termiche che operano trasferendo calore da una sorgente fredda ad una calda. Lo schema di funzionamento è quello di un condizionatore che lavora al contrario. Le macchine presenti sul mercato hanno comunemente campi di azione tra gli 0 ed i 120 gradi e possono quindi essere impiegate per il riscaldamento ambiente, per la produzione di acqua calda sanitaria e per i processi industriali che necessitino di calore a bassa temperatura. Le pompe di calore si classificano a seconda del tipo di sorgenti che sfruttano. Si può fare una classificazione in 4 tipologie:

- Acqua-Acqua
- Acqua-Aria
- Aria-Aria
- Aria-Acqua

## FUNZIONAMENTO E TIPOLOGIE DI DELLE POMPE DI CALORE

### Acqua-Aria ed Acqua-Acqua

Le prime 2 tipologie sfruttano acqua come sorgente di calore. L'acqua rappresenta la sorgente calda ideale, purtroppo non sempre è facilmente reperibile. Una versione particolare di questo tipo di pompe di calore è quella che sfrutta come fonte di calore l'energia geotermica che dal nucleo terrestre si irradia verso la superficie. I principali vantaggi derivanti dall'utilizzo della pompa di calore e dallo sfruttamento dell'energia geotermica sono legati agli aspetti economici, ecologici e di sicurezza dell'impianto. [1] Di seguito vi sono i rispettivi schemi d'impianto:

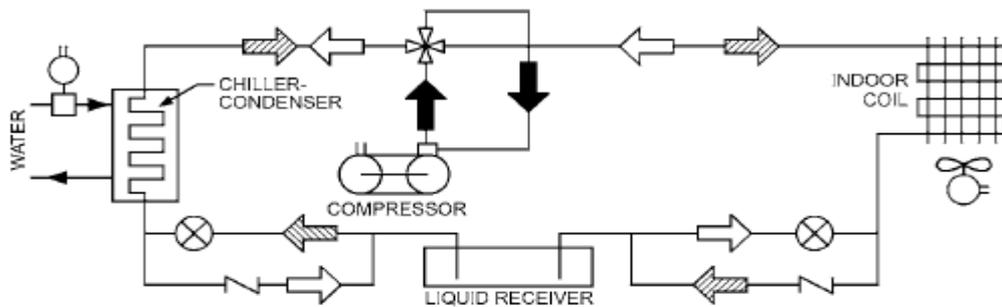


Figura 1 POMPA DI CALORE ACQUA-ARIA, (1)

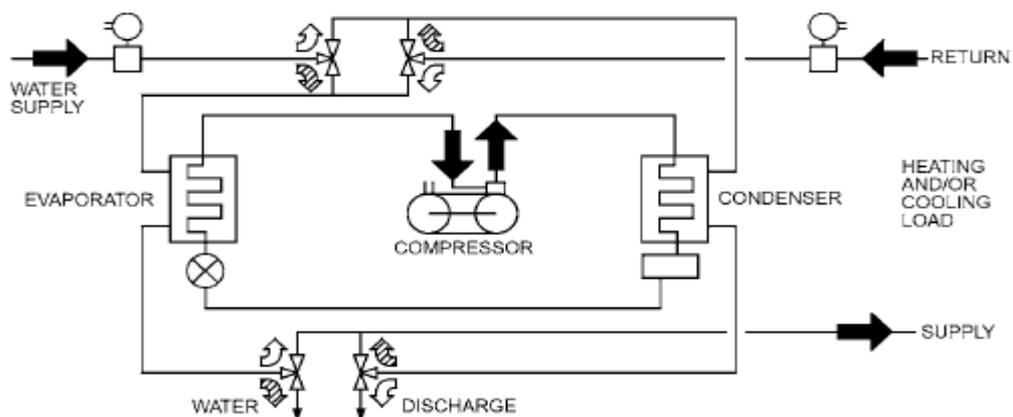


Figura 2 POMPA DI CALORE ACQUA ACQUA, (1)

## **Aria – Aria**

Il 95% delle di pompe di calore installate in Italia utilizza come sorgente fredda l'aria e in particolare l'84% dei pezzi (il 58% in termini di fatturato) è costituito dalla tipologia aria/aria. Le pompa di calore sono costituiti da due sezioni separate e raccordate tra loro da una tubazione in rame, entro cui circola il fluido frigorigeno. La sezione esterna, detta comunemente moto condensante, contiene essenzialmente il compressore e una batteria di scambio termico, avente funzione di condensatore in ciclo di raffrescamento, oppure di evaporatore, durante la stagione invernale, in fase di riscaldamento. Completano l'equipaggiamento dell'unità esterna un ventilatore elicoidale, necessario a garantire una determinata portata d'aria attraverso le alette della batteria di scambio termico, il dispositivo di espansione del fluido refrigerante e la valvola di inversione del ciclo. La sezione interna, detta anche evaporante, comprende una batteria di scambio termico, con funzione di evaporatore in ciclo di raffrescamento, oppure di condensatore nel funzionamento a pompa di calore, nonché uno o più ventilatori centrifughi; a corredo della sezione interna, è presente anche un filtro, avente lo scopo di trattenere le impurità dell'aria ripresa dagli ambienti. (1)

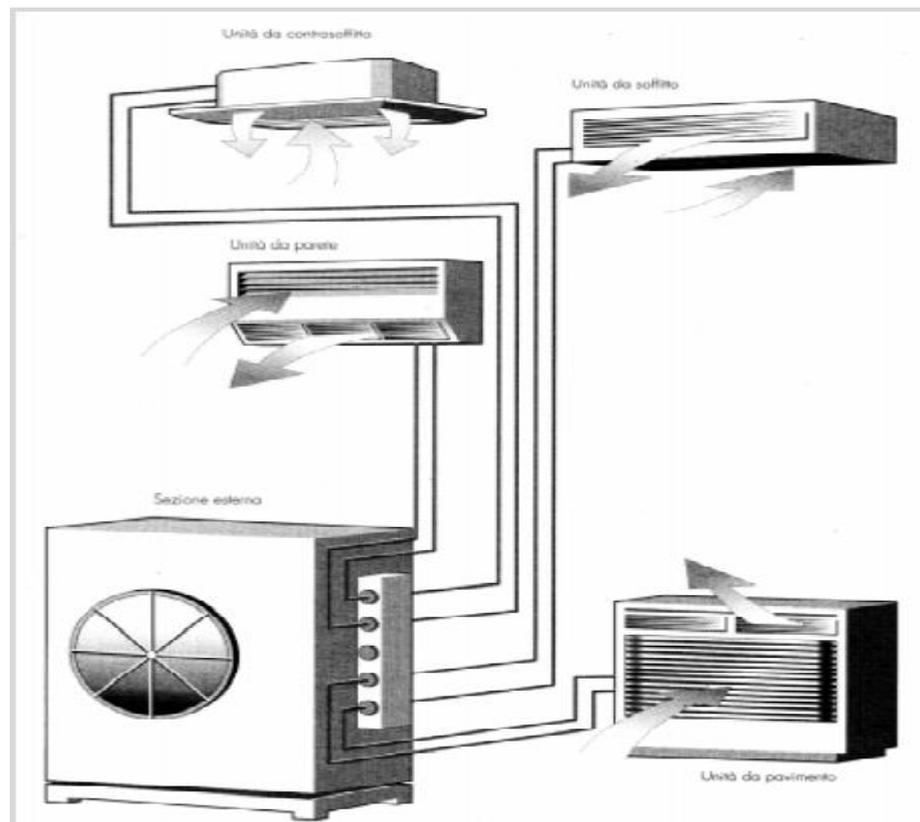


Figura 3 POMPA DI CALORE ARIA-ARIA; (2)

## Aria-acqua

Le pompe di calore aria- acqua assorbono il calore dall'ambiente esterno e lo cedono all'acqua per alimentare un sistema di riscaldamento o di acqua calda sanitaria. La parte esterna è del tutto simile al sistema aria-aria, la differenza sostanziale è che lo scambiatore interno cede il suo calore all'acqua del circuito di riscaldamento

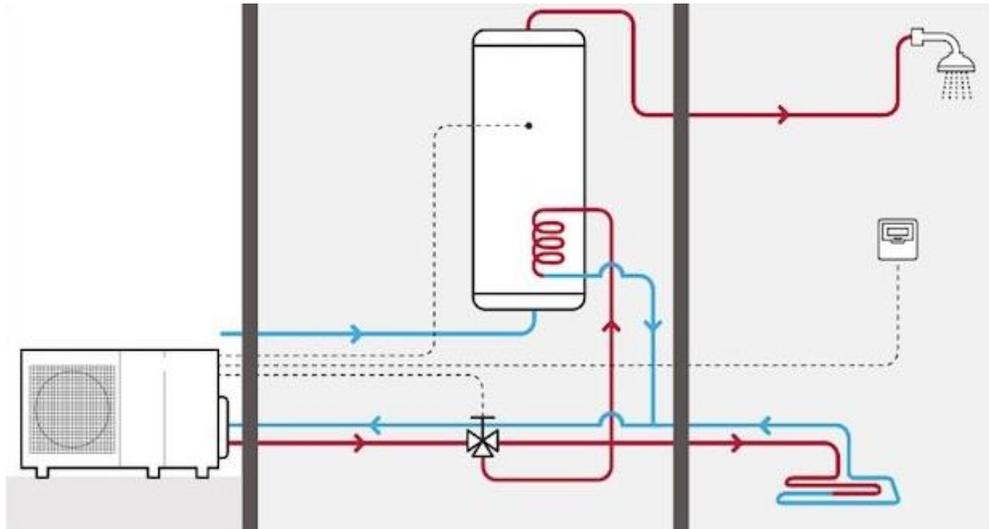


Figura 4 POMPE DI CALORE ARIA-ACQUA

Alla base del funzionamento di queste macchine si pone il classico ciclo frigorifero riportato schematicamente, nel piano  $p, h$  (pressione ed entalpia specifica) in figura 1, funzionante fra due sorgenti a temperature  $T_F$  (sorgente fredda) e  $T_C$  (sorgente calda). In tal modo una stessa macchina può raffreddare un ambiente (es. la cella di un frigorifero) e riscaldarne un altro (es. la cucina in cui il frigorifero è posto). La pompa di calore ha come scopo quello di riscaldare e/o raffreddare gli ambienti abitati. Nella configurazione più comune usata per usi civili la pompa di calore è costituita da due unità: una esterna, in cui sono contenuti il compressore con il relativo motore ed uno scambiatore che funziona da evaporatore d'inverno e da condensatore d'estate, ed una interna contenente l'altro scambiatore funzionante in modo complementare al precedente. (2)

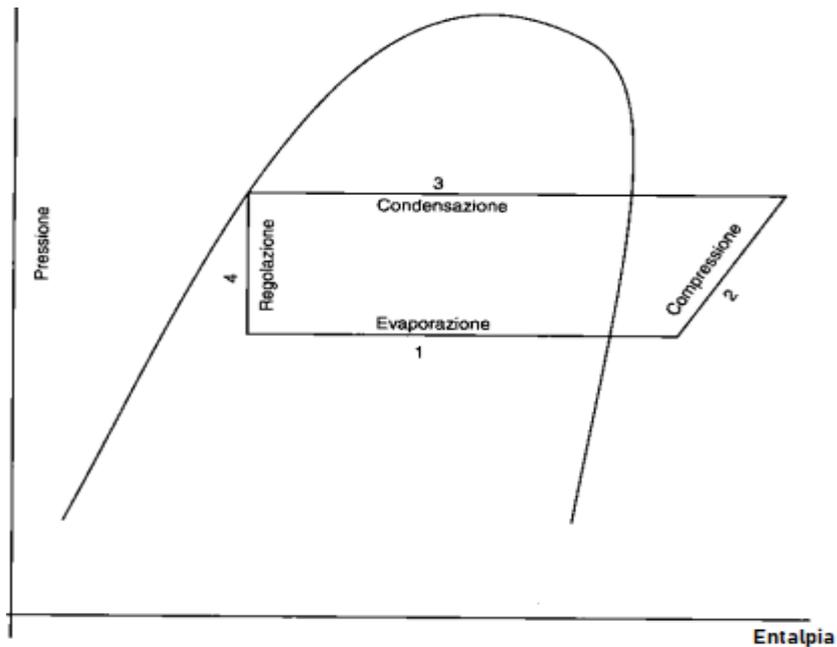


Figura 5 CICLO TERMODINAMICO; (2)

Nella figura 6 si nota la campana termodinamica del fluido circolante nella pompa di calore. Nella parte laterale del ramo di sinistra abbiamo la zona di liquido. Nella zona interna alla campana siamo in condizioni di miscela liquido e vapore, è la zona in cui avviene il cambiamento di fase, uscendo dalla campana dal lato destro vi è la zona di vapore. Il punto culminante la campana viene definito punto critico, descritto da pressione critica e temperatura critica ed indica il punto oltre il quale non è più possibile effettuare il cambiamento di fase tramite raffreddamento o riscaldamento. Nella figura 7 vengono ben indicate tutte queste zone caratteristiche.

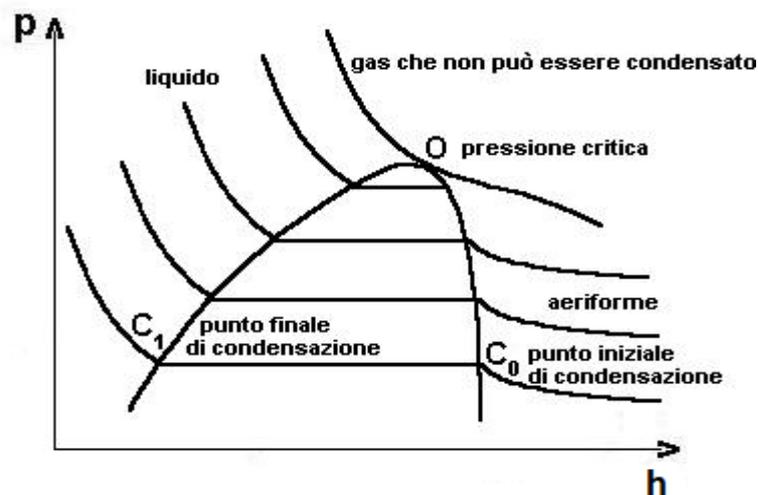


Figura 6 CAMPANA TERMODINAMICA; Wikipedia

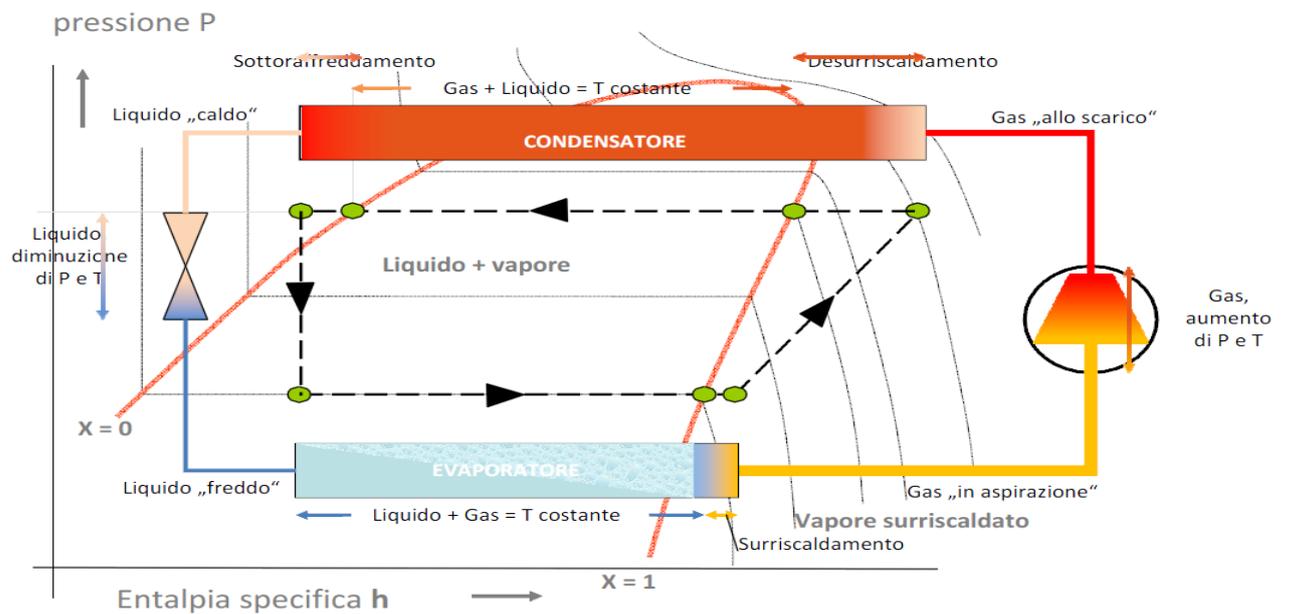


Figura 7 CICLO DELLA POMPA DI CALORE; (3)

Il fluido evapora nell'evaporatore assorbendo calore dalla sorgente a temperatura minore aumentando la sua entalpia specifica ( $h$ ); il vapore viene compresso da un compressore e questo comporta un aumento di pressione ( $P$ ) e temperatura ( $T$ ); una volta compresso il gas rilascia energia all'ambiente a temperatura più alta nel condensatore tornando in fase liquida; infine il fluido si espande nella valvola di espansione diminuendo la sua pressione e tornando nella situazione iniziale.

Nelle condizioni invernali è il condensatore a cedere calore ad essi, mentre d'estate, è possibile, tramite la commutazione di una valvola a quattro vie, invertire il moto del fluido in modo che il condensatore funzioni come un evaporatore e quest'ultimo da condensatore. Vi sono macchine destinate al solo riscaldamento, al solo raffrescamento o ad entrambe le condizioni tramite l'inversione del ciclo.

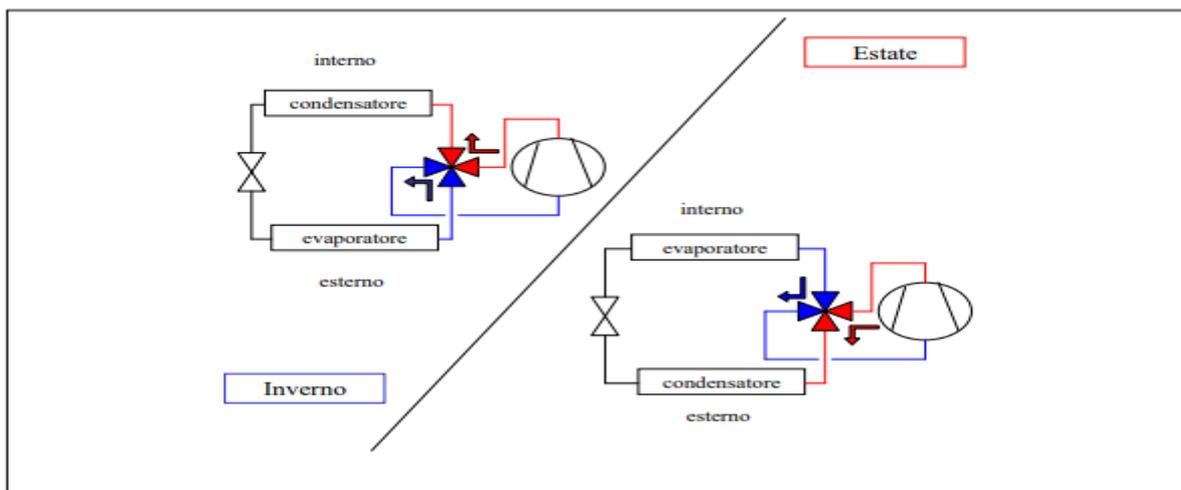


Figura 8 FUNZIONAMENTO ESTIVO E INVERNALE; (3)

### INDICE DI PRESTAZIONE (COP)

Il coefficiente che caratterizza il comportamento di queste macchine dal punto di vista energetico è il cosiddetto coefficiente di prestazione COP (coefficient of performance), definito come il rapporto fra l'effetto utile (potenza ceduta ai locali in inverno e sottratta ad essi d'estate) e la potenza meccanica, spesa. Nel caso di funzionamento come refrigeratore il coefficiente caratterizzante è l'EER (energetic efficiency ratio).

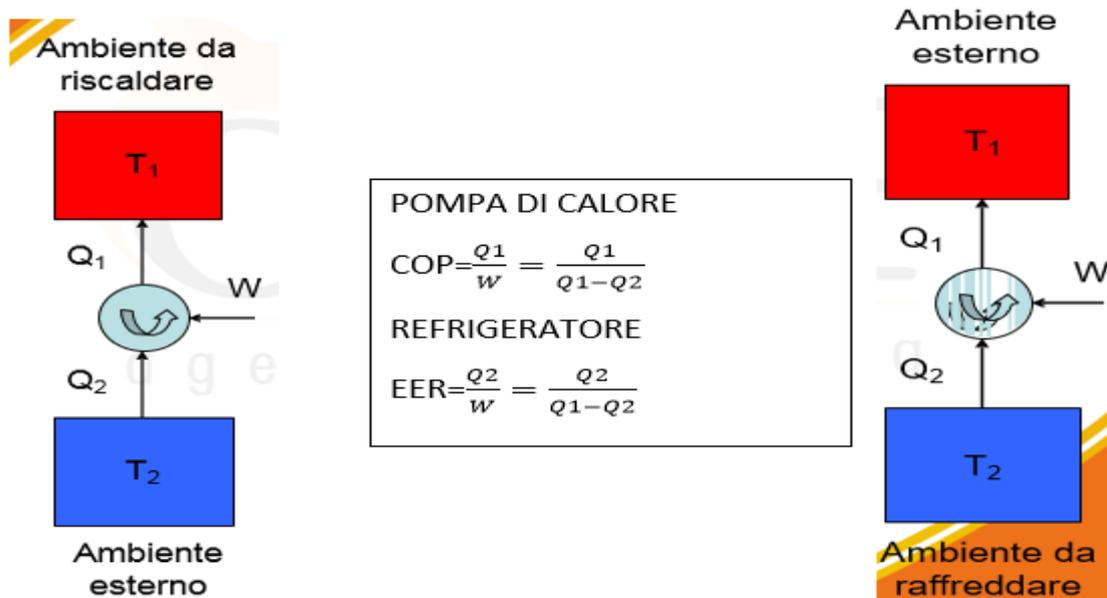


Figura 9 INDICI DI PRESTAZIONE; (3)

I valori della COP per una pompa di calore vanno da un valore di circa 2 fino a raggiungere valori di circa 5 ma in alcune applicazioni particolari ed a carichi parziali si possono raggiungere COP di circa 8. Analizzando i valori divulgati da Daikin per le sue pompe di calore aria-acqua da 4, 6 ed 8 kW si può dichiarare che la COP cresce con l'aumento della temperatura ambiente e diminuisce con l'aumento della T di mandata dell'acqua. Più precisamente la COP dipende dal salto di temperatura che c'è tra temperatura ambiente e temperatura dell'acqua di mandata in quanto questo salto di energia deve essere compensato dall'energia fornita dal compressore. Nello specifico sono stati analizzati i dati di una pompa di calore da 6 kW al 100 % del carico. (4)

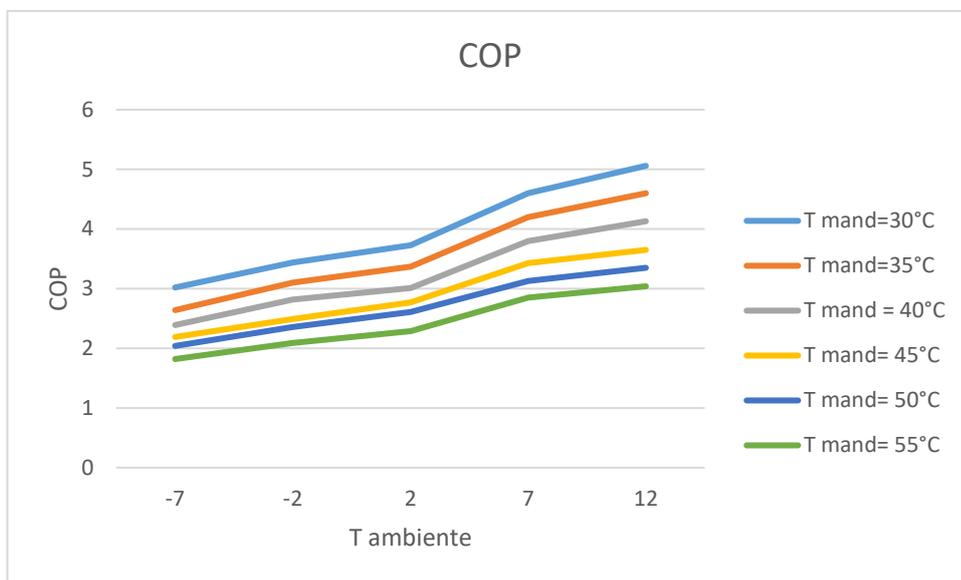


Figura 10 COP AL VARIARE DELLA T AMBIENTE,

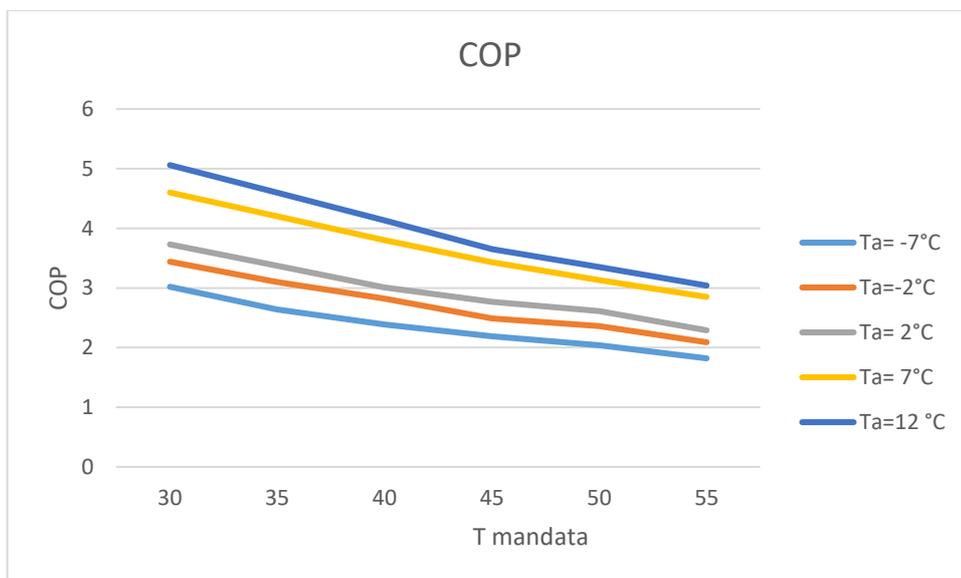


Figura 11 COP AL VARIARE DI T MANDATA

Si nota dai grafici come all'aumentare della temperatura ambiente la COP aumenta in quanto l'aria in ingresso tende ad avere un'entalpia più elevata e quindi il compressore deve alimentare un salto di energia minore. Aumentando la temperatura di mandata la COP diminuisce in quanto vi è necessità di innalzare l'entalpia del fluido refrigerante in maniera più importante e quindi questo comporta un salto di pressione più elevato ed un conseguente aumento del lavoro del compressore.

## COMPONENTI DELLE POMPE DI CALORE

I componenti fondamentali di una pompa di calore a compressione sono:

- **il compressore**, che ha il compito di mantenere il salto di pressione fra l'evaporatore ed il condensatore in modo da ottenere i corretti valori delle temperature dei cambiamenti di stato nei suddetti scambiatori;
- **la valvola di laminazione**, che consente di tornare, attraverso una trasformazione assolutamente irreversibile, dalla pressione di condensazione a quella di evaporazione;
- **il condensatore**, in cui il fluido in uscita dal compressore (vapore surriscaldato) subisce prima un de-surriscaldamento e, successivamente il passaggio di stato da vapore saturo secco a liquido;
- **l'evaporatore** in cui avviene la completa evaporazione della miscela proveniente dalla laminazione fino all'aspirazione del compressore.

## IL COMPRESSORE

Il compressore è l'elemento più critico per una pompa di calore, dato il suo compito primario di effettuare la compressione del fluido refrigerante, e spesso è molto indicativo nel design e nella progettazione della macchina. In alcuni casi si parte dalla scelta del compressore per poi dimensionare tutti gli altri elementi della pompa di calore.

Esistono diversi tipi di compressore con diversi campi di utilizzo a seconda della potenza da dover sviluppare. (5)

<b>Tipologia compressore</b>	<b>Potenza</b>
Centrifugo	>1 MW
Vite	100-5000 kW
Scroll	5-80 kW
Rotativi	0-10 kW
Alternativi	0-800 kW

*Tabella 1 TIPOLOGIE DI COMPRESSORI*

Nelle pompe di calore per riscaldamento e produzione di acqua calda i tipi di compressore più utilizzati sono quelli Scroll e rotativi (segnati in giallo).

Di seguito viene fatta una rapida panoramica sui diversi tipi di compressori citati.

### **Compressori centrifughi**

Nei compressori centrifughi l'effetto di compressione è dovuto alla forza centrifuga esercitata sul gas da un elemento girante a velocità relativamente elevata. All'effetto di spinta centrifuga si aggiunge la trasformazione a valle della girante dell'energia cinetica acquistata dal gas in energia di pressione per progressiva riduzione di velocità in un elemento diffusore. L'aria viene aspirata assialmente dalla parte centrale della girante (impeller eye) e fatta ruotare velocemente dalla palettatura. In ogni punto del flusso attraverso la girante, la pressione statica aumenta dal centro all'estremità della pala per equilibrare la forza centrifuga. L'ulteriore aumento di pressione statica avviene nel diffusore, nel quale l'elevata velocità dell'aria all'estremità della girante (impeller tip) è ridotta all'incirca al valore che aveva all'ingresso. Per quanto riguarda la pressione di ristagno, essa aumenta nella girante e diminuisce nel diffusore (perdite per attrito). Solitamente il compressore è progettato per realizzare metà dell'aumento di pressione statica nel rotore e metà nel diffusore. (6)

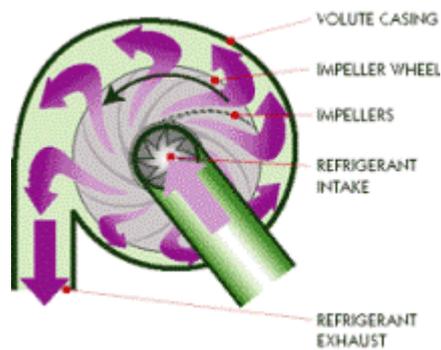


Figura 12 COMPRESSORE CENTRIFUGO; (5)

### Compressore alternativo

In un cilindro si muove un pistone azionato da biella e manovella o da un sistema ad eccentrico ed è molto simile ad un motore automobilistico. Non è chiaramente presente la candela di accensione e le valvole di aspirazione e di mandata sono valvole ad apertura automatica. Le valvole sono realizzate mediante delle lamine flessibili a sviluppo circolare, in modo da garantire la maggiore sezione di flusso possibile con limitate perdite di carico.

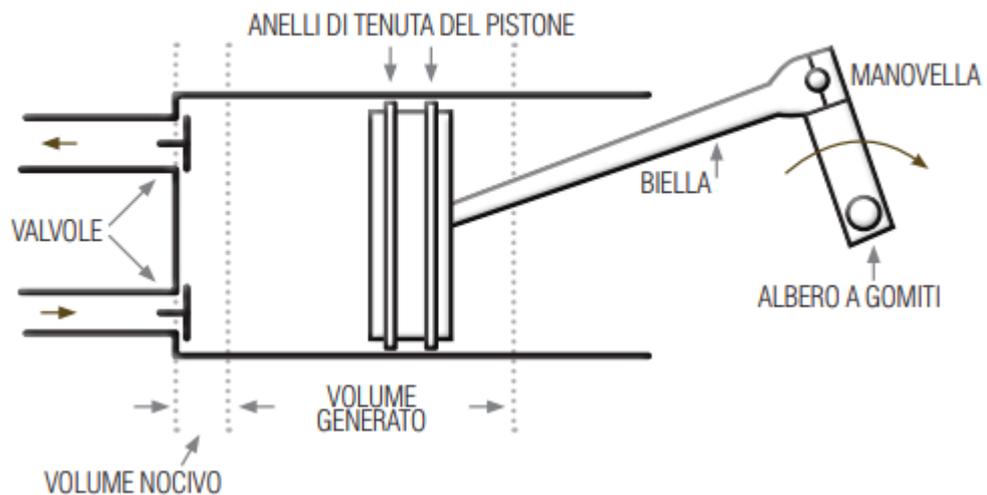


Figura 13 COMPRESSORE ALTERNATIVO; (5)

Nella corsa dal punto morto superiore (PMS) verso il punto morto inferiore (PMI) il pistone crea una depressione che comporta l'apertura della valvola di aspirazione e il deflusso del vapore di refrigerante dall'evaporatore, dove si trova alla pressione più bassa di ciclo. Le varie fasi di funzionamento possono essere graficate in un diagramma P-V.

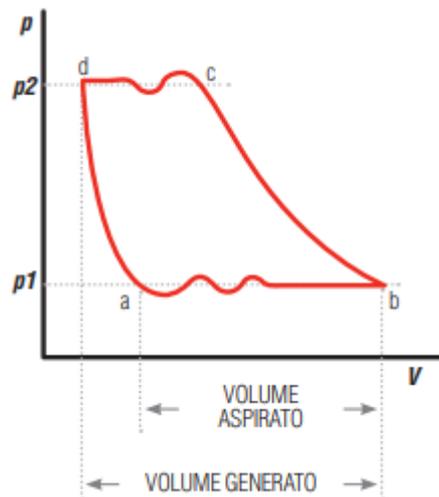


Figura 14 CICLO COMPRESSORE ALTERNATIVO; (5)

Da **d** ad **a** si ha l'espansione del vapore intrappolato nel volume nocivo, mentre da **a** a **b** si ha l'effetto di aspirazione e il volume spazzato dal pistone in quella fase è tutto volume aspirato di vapore da comprimere. Nella corsa dal PMI al PMS il pistone riduce lo spazio a disposizione del vapore: subito la valvola di aspirazione sottoposta ad una pressione si chiude e la corsa dal punto **b** al punto **c** avviene a valvole chiuse. La pressione aumenta fino al valore di taratura della valvola di mandata (pressione  $p_2$ ): a quel punto si apre la valvola di mandata e il vapore viene inviato verso il condensatore. L'utilizzo di compressori alternativi è diminuito molto negli anni lasciando spazi alle altre tipologie in quanto: per alte potenze (>100 kW) le sue dimensioni risultano ingombranti, per definizione esso fornisce un fluido compresso in maniera alternata e non continuativa ed infine necessita una grande potenza per l'avviamento, questo comporta difficoltà nelle situazioni di utilizzo ON-OFF. (5)

### Compressore a vite

il compressore a vite si basa su un'idea di partenza abbastanza semplice che, in una delle tante versioni che si sono realizzate, prevede due viti (un maschio e una femmina) che

ingranano l'una nell'altra con spazi definiti nel percorso da ingresso a uscita. Le due viti sono ospitate in un frame di contenimento che è dotato dei collegamenti con la zona di aspirazione nella parte iniziale e di mandata, nel terminale opposto con un cassetto di distribuzione che può prelevare il gas compresso in una zona a piacere nel percorso longitudinale fra ingresso e uscita. Il vapore di refrigerante resta intrappolato nella tasca che si forma fra le due viti a partire dalla zona di aspirazione e viene spinto verso la zona assialmente opposta con volumi via via più ridotti. (3) Il funzionamento del compressore garantisce una buona uniformità nel flusso di gas compresso, dato che nella rotazione si alternano al tempo stesso momenti di aspirazione con momenti in cui il gas ha completato il suo percorso di compressione. (5)

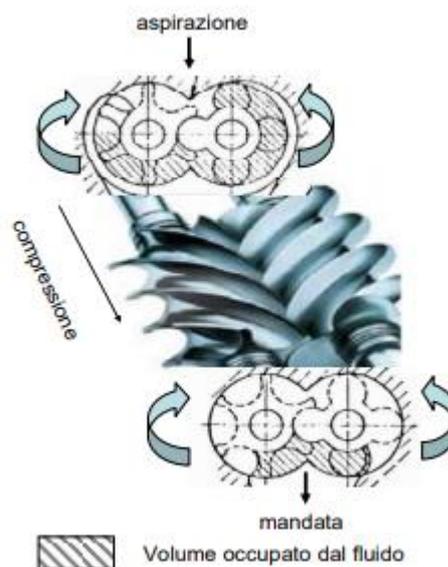


Figura 15 COMPRESSORE A VITE; (6)

### Compressore a palette

I compressori volumetrici rotativi a palette realizzano rapporti di compressione manometrici massimi (su un singolo stadio) pari a 6. Le massime portate volumiche elaborabili sono dell'ordine di qualche metro cubo al secondo. Questo compressore è formato da una cassa fissa con all'interno un rotore in cui sono presenti delle scanalature con delle palette mobili che regolano il volume di passaggio di fluido. Il rotore girando fa entrare dall'aspirazione il fluido che viene spazzato dall'aletta. In questo modo il fluido va ad occupare lo spazio tra 2

alette successive, con la rotazione questo volume diminuisce ed il gas viene compresso fino ad arrivare al foro di mandata in cui il fluido viene scaricato. Le fughe attraverso il compressore sono abbastanza ridotte, anche grazie alla forza centrifuga che spinge le palette contro lo statore, garantendo così una buona tenuta. Nella realizzazione delle palette, al fine di ridurre al minimo le perdite per attrito, è necessario utilizzare un materiale autolubrificante, quale ad esempio la grafite.

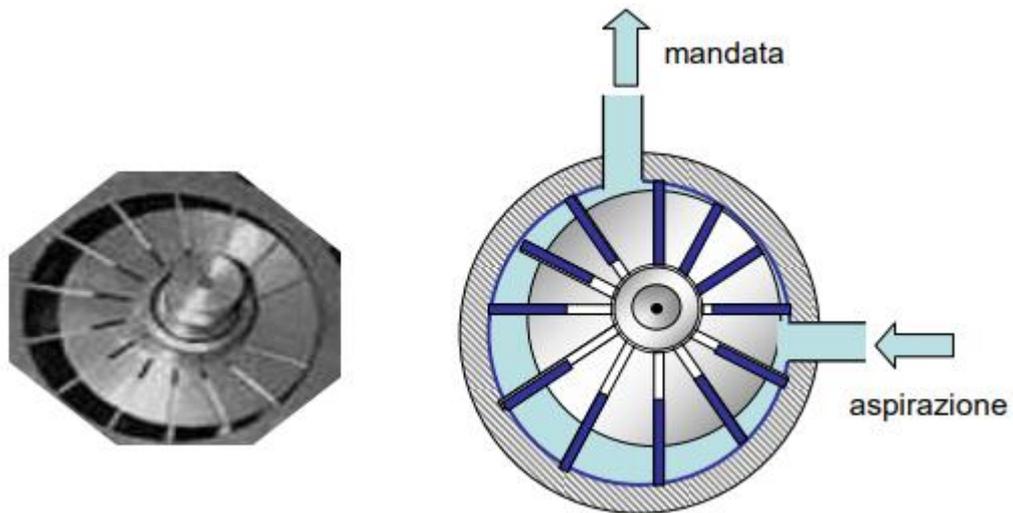
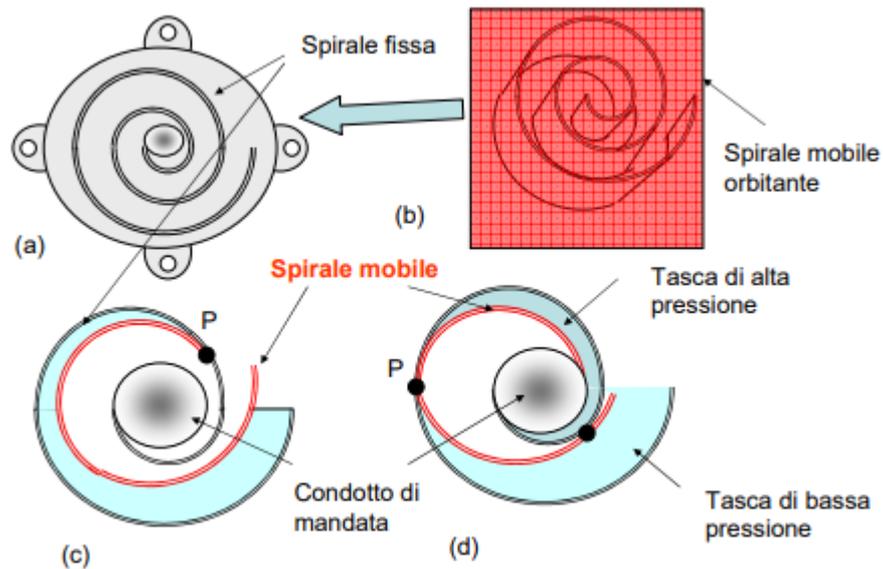


Figura 16 COMPRESSORE A PALETTE

### Compressori scroll

La caratteristica fondamentale di questi compressori risiede nella presenza di due spirali, una fissa ed una mobile. Quest'ultima è guidata da un alberino che le consente di ruotare eccentricamente rispetto all'asse della spirale fissa. In tal modo il suo moto non è rotatorio, ma orbitante rispetto alla parte fissa. In questo modo fra le due spirali si forma una camera (detta anche tasca), il cui volume si riduce progressivamente dal momento in cui essa è in contatto con l'aspirazione fino a quando giunge all'apertura di mandata. La tenuta fra spirale mobile e fissa è garantita dalla necessaria precisione delle lavorazioni e da un velo d'olio lubrificante. Inizialmente, come detto, la tasca è in contatto con l'aspirazione e lascia che il fluido entri. Dopo una frazione di giro ( $1/4$ ) il movimento chiude l'aspirazione, per cui il fluido contenuto nella tasca resta confinato fra le due spirali e viene gradualmente compresso, finché non giunge al condotto di mandata, in cui viene inviato. (5)



La spirale mobile, orbitando relativamente a quella fissa, figure (a) e (b), determina il formarsi di camere di volume sempre più, avvicinandosi alla mandata

Figura 17 COMPRESSORE SCROLL

## EVAPORATORE E CONDENSATORE

Questi scambiatori, in cui evolve il fluido refrigerante, possono scambiare calore con sorgenti interne ed esterne differenti. Vi sono sistemi, i più comuni, in cui lo scambiatore esterno interagisce con aria soffiata da un apposito ventilatore, in genere assiale, ed uno o più (sistemi split) interni che costituiscono le batterie di terminali d'impianto del tipo fan coil, anch'essi interagenti con aria. Questi sistemi sono detti ad espansione diretta. La sorgente esterna può essere costituita da acqua e quella interna ancora da aria. Oppure può accadere che la sorgente esterna sia aria o acqua e quella interna acqua di un impianto di riscaldamento e/o raffrescamento o acqua sanitaria (ACS). Infine la sorgente esterna può essere costituita dal terreno.

### Scambiatore a piastre

Quando il refrigerante scambia con liquidi si usano scambiatori a piastre saldo brasate.

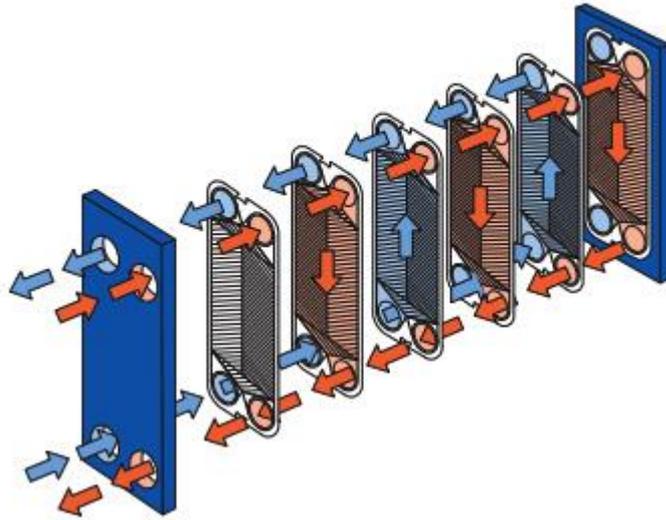


Figura 18 SCAMBIATORE A PIASTRE; diogni.com

Essi sono costituiti da piastre opportunamente corrugate, in modo da ricavare, fra ciascuna coppia di piastre, percorsi attraversati dai due fluidi che scambiano calore (figura 18). Questi scambiatori sono ad alta efficienza e molto compatti. Per quanto riguarda il dimensionamento di questi elementi si sfrutta il semplice bilancio energetico definito dal sistema di equazioni caratteristico degli scambiatori di calore:

$$Q = \dot{m} * c_p * dT$$

$$Q = k * S * dT_{ml}$$

Considerando k=coefficiente di scambio globale

S=superficie di scambio

dT =differenza di temperatura al condensatore che solitamente è nell'intorno di 5 °C

dT<sub>ml</sub>= differenza di temperatura media logaritmica

Viste le grandi perdite di carico presenti nello scambiatore a piastre a volte si utilizza la pratica di dimensionamento che inizia con la scelta del compressore ed in seguito si va a definire uno scambiatore ce non mi preclude il corretto fluire del fluido con perdite di carico accettabili. (7)

## **Batteria alettata**

Nel caso si abbia come sorgente aria, lo scambiatore consiste in una batteria alettata in cui l'aria attraversa una sezione ricoperta da tubi alettati in cui scorre il fluido refrigerante che assorbe calore dall'aria stessa. I tubi sono prodotti in rame e le alette solitamente in alluminio. Per quanto riguarda il dimensionamento della batteria si considerano diversi parametri fisici come il numero di tubi, il tube pitch (distanza tra due tubi), la lunghezza della batteria, il passo delle alette, il numero di alette ed i ranghi, ossia il numero di serie di tubi visti trasversalmente. Il numero di circuiti all'interno di una batteria è maggiore di 1 in quanto introdurre un solo circuito comporterebbe grandi perdite di carico. Nella batteria esterna un passaggio molto importante è quello dello sbrinamento. Nei tubi dell'evaporatore fluisce il refrigerante a temperature molto basse quindi è possibile che si formino e congelino lungo la batteria delle gocce di acqua proveniente dall'umidità dell'aria. Questo comporta un'occlusione della batteria ed una diminuzione della superficie di scambio con una diminuzione importante dell'efficienza di scambio termico. Solitamente si imposta lo sbrinamento quando la temperatura del refrigerante va sotto gli zero gradi centigradi. (7)

Per effettuare lo sbrinamento (defrost) si fa lavorare la pompa di calore in modalità inversa per un certo periodo di tempo in modo da far cedere calore al refrigerante e sciogliere la brina formatasi. È anche possibile intervenire iniettando vapore surriscaldato, proveniente dalla compressione, direttamente nell'evaporatore tramite un'apposita valvola di sbrinamento, evitando di raffreddare l'interno, ma comunque sottraendo una quota della potenza alla pompa di calore.

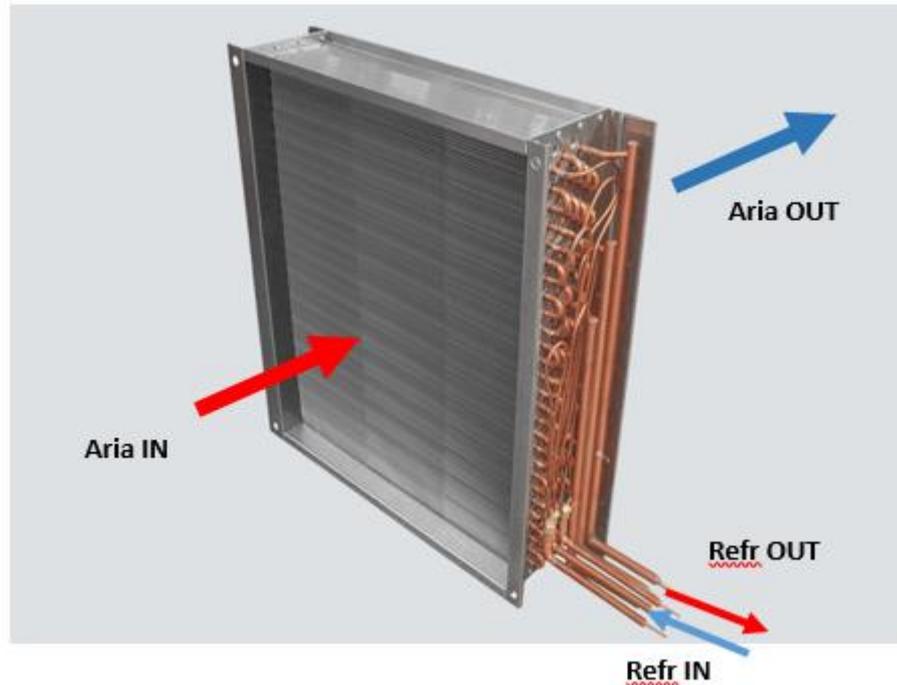


Figura 19 BATTERIA ALETTATA

#### VALVOLA DI LAMINAZIONE

Nel funzionamento della pompa di calore a compressione risulta indispensabile che fra condensatore a più alta pressione e l'evaporatore a più bassa pressione sia presente una strozzatura che consenta, data la portata volumetrica che il compressore è in grado di elaborare, di mantenere il dislivello di pressione.

In passato si è fatto spesso ricorso ad una strozzatura vera e propria, vale a dire un tubo di piccolo diametro sufficientemente lungo da fornire la perdita di carico indicata. Questo sistema è stato superato in quanto non è in grado di adattarsi a condizioni variabili del carico e da molto tempo è stato sostituito in tutte le macchine superiori alle dimensioni di un frigorifero da una valvola termostatica. Essa consiste in una valvola ad apertura variabile in funzione di un segnale di comando, fornito di solito dal grado di surriscaldamento all'uscita dell'evaporatore.

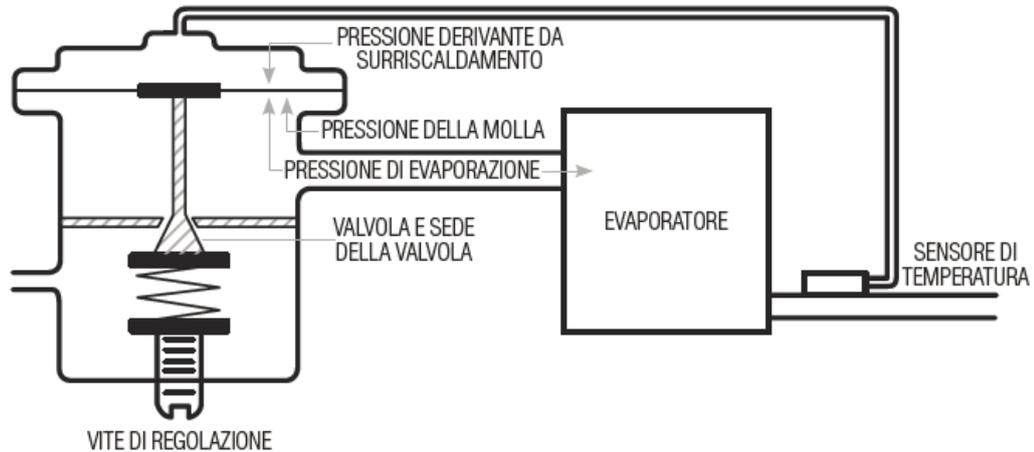


Figura 20 VALVOLA DI LAMINAZIONE; (5)

Nella figura si vede appunto la valvola che può muoversi in direzione verticale, lasciando passare una minore o una maggiore quantità di refrigerante a seconda della pressione del gas contenuto nel soffietto superiore, valore determinato dalla temperatura all'uscita dell'evaporatore, dalla pressione di taratura di una molla di regolazione e dalla pressione di evaporazione. Nel caso in cui il grado di surriscaldamento tende a crescere viene applicata una maggiore pressione sul soffietto che fa scendere la valvola e consente l'ingresso di una maggiore quantità di refrigerante comportando la diminuzione del grado di surriscaldamento.

Qualora invece il grado di surriscaldamento scenda rispetto al valore prefissato, sarà presente una minore pressione sul soffietto e di conseguenza la valvola tenderà a chiudersi, facendo passare una minore quantità di refrigerante nell'evaporatore e di conseguenza aumentare il grado di surriscaldamento.

Nel caso in cui i dislivelli di temperatura (e quindi di pressione) fra condensatore ed evaporatore diventino piuttosto ridotti la valvola termostatica non riesce ad adattarsi bene alle piccole variazioni dei parametri e ad operare in maniera soddisfacente.

Per ovviare a queste limitazioni sono state introdotte recentemente le valvole di laminazione di tipo elettronico (EEV, *Electronic Expansion Valve*) nelle quali la posizione della valvola è comandata da un microprocessore con un motorino passo-passo. Il deflusso di refrigerante viene regolato in funzione di una serie di parametri, il più significativo è il grado di

surriscaldamento che in questo caso si può fissare a valori molto ridotti. L'impiego di queste valvole è molto diffuso soprattutto negli impianti frigoriferi, ma considerata la progressiva riduzione di costo delle EEV è possibile un loro impiego in un prossimo futuro anche nelle pompe di calore. (5)

#### VALVOLA A 4 VIE

La valvola a 4 vie permette il funzionamento sia in riscaldamento che in raffreddamento dell'apparecchiatura. Essa consiste in una valvola con 4 luci con all'interno un inserto mobile lungo l'asse della valvola, che permette di variare il percorso del fluido refrigerante.



Figura 21 VALVOLA A 4 VIE

Se si vuole l'utilizzo in riscaldamento il fluido che arriva dal compressore ad alta pressione viene mandato verso il condensatore interno, condensando rilascia calore nella stanza e continua il suo ciclo verso la valvola di espansione e l'evaporatore esterno. Nel caso si voglia far lavorare la macchina in modalità di raffreddamento il fluido ad alta pressione viene mandato verso il condensatore esterno in questo modo il calore viene rilasciato verso l'esterno e assorbito dall'evaporatore interno. (3)

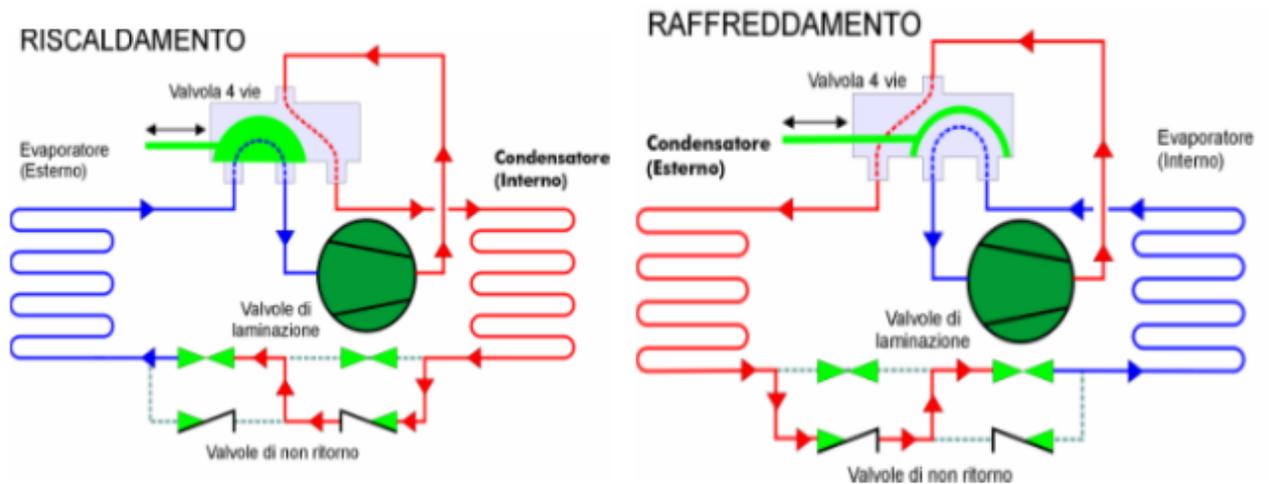


Figura 22 FUNZIONAMENTO VALVOLA A 4 VIE; (3)

## REFRIGERANTI

Le prestazioni, il design, la progettazione, ed in generale le caratteristiche di una pompa di calore dipendono in primo luogo dal tipo di refrigerante usato. Considerando il ciclo frigorifero e le diverse trasformazioni termodinamiche a cui il fluido è soggetto si possono definire le seguenti caratteristiche che un fluido refrigerante deve avere:

- Pressione di condensazione non eccessiva alla temperatura di utilizzo
- Pressione di evaporazione non troppo bassa ed in generale maggiore della pressione ambiente
- Calore di transizione di fase elevato
- Volume specifico del vapore saturo non troppo elevato (contenimento dimensione del compressore)
- Atossicità
- Ininfiammabilità
- Compatibilità con materiali strutturali dell'impianto
- Limitato danno all'ambiente in caso di rilascio

Chiaramente la sostanza con tutte queste caratteristiche non esiste e sono stati fatti, e continuano ad esserci, numerosi studi per trovare una sostanza che possa avvicinarsi ad esse ed essere il miglior compromesso tra tutte queste qualità.

La storia e l'utilizzo di fluidi refrigeranti per "trasportare" calore ha radici molto antiche, i primi studi ed esperimenti di sostanze con queste caratteristiche risalgono addirittura al 1500 ma la vera svolta nel settore la si ha avuta quando sono stati introdotti i gas artificiali conosciuti come Freon. Si può fare quindi una prima classificazione dei gas refrigeranti a seconda della loro natura.

<b>GAS NATURALI</b>	<b>GAS SINTETICI</b>
Ammoniaca Idrocarburi (metano, butano, propano) Anidride carbonica	CFC (clorofluorocarburi) HCFC (Idroclofluorocarburi) HFC (Idrofluorocarburi) HFO (idrofluoroolefine)*

*Tabella 2 CLASSIFICAZIONE GAS REFRIGERANTI*

\*sostanze sintetiche di ultima generazione

Prima dell'introduzione dei gas artificiali all'inizio del '900 tutti i sistemi frigoriferi progettati utilizzano refrigeranti naturali. I gas artificiali in pochissimi anni hanno monopolizzato quasi tutto il mercato grazie alle loro caratteristiche che verranno descritte in seguito.

Questi gas vengono classificati nella famiglia degli alogenuri alchilici, chiamati in maniera gergale con il nome di Freon. Sono dei composti chimici sintetici che derivano dagli idrocarburi ai quali gli atomi di idrogeno vengono sostituiti da alogeni (cloro, fluoro, bromo). A differenza dei fluidi utilizzati precedentemente (anidride carbonica, ammoniaca, etere etilico), essi derivano da una manipolazione artificiale degli idrocarburi e quindi non esistono in natura. I freon a seconda del numero di idrogeni sostituiti si dividono in diverse famiglie:

- CFC (clorofluorocarburi): sono idrocarburi che non presentano alcun atomo di idrogeno, e non sono più utilizzati a causa della loro dannosità per lo strato di ozono stratosferico (dannosità dovuta esclusivamente al cloro); i CFC (completamente clorurati o fluorurati) sono comunemente gas incolori, senza odore o con debole odore di etere, ininfiammabili, chimicamente stabili, senza alcuna azione tossica

- HCFC (idroc fluorocarburi): rispetto ai CFC presentano idrogeno e quindi meno cloro; sono dunque meno pericolosi per lo strato di ozono, ma anche questi gas non sono più impiegati; questi composti, contenenti almeno un atomo di idrogeno, sono più tossici rispetto agli omologhi CFC;
- HFC (idro fluorocarburi): sono totalmente privi di cloro e quindi non rappresentano un problema per quanto riguarda l'ozono; bisogna però sottolineare che tutti questi fluidi (HFC e i cosiddetti fluidi ecologici quali l'R410a) contribuiscono all'effetto serra; (8)

I capostipiti della famiglia sono i CFC, vennero sintetizzati da Thomas Midgley, che ne annunciò l'invenzione ad un convegno dell'American Chemical Society nell'aprile del 1930. Questi composti derivano dal metano (CH<sub>4</sub>) dall'etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) e dal propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) nei quali vengono sostituiti tutti gli atomi di idrogeno con degli alogeni. I CFC più diffusi erano l'R-11 (CFCl<sub>3</sub>), l'R-12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), che si ottenevano secondo la reazione seguente:



Si faceva reagire tetracloruro di carbonio, derivante dalla sostituzione degli atomi di idrogeno del metano con atomi di cloro, insieme al fluoruro di idrogeno creando una miscela di R-12 e R-11. (8)

Il principio alla base della sintetizzazione dei Freon sta nelle caratteristiche fisiche e termodinamiche del cloro e del fluoro. L'introduzione del fluoro nella molecola di idrocarburo provoca un aumento di densità, mentre l'aggiunta di cloro comporta un aumento del calore latente di evaporazione ed una diminuzione della temperatura di ebollizione. È chiaro che combinando questi due effetti si ottiene un fluido che ha caratteristiche ottimali per lavorare in un circuito frigorifero. Altre caratteristiche che hanno permesso un loro veloce ed imponente sviluppo sono l'atossicità e la non infiammabilità. (9) Andando nello specifico, di seguito viene raffigurato uno schema che raggruppa i refrigeranti maggiormente usati che fanno parte delle famiglie degli CFC, HCFC e HFC ed inoltre i diversi tipi di gas refrigeranti naturali.

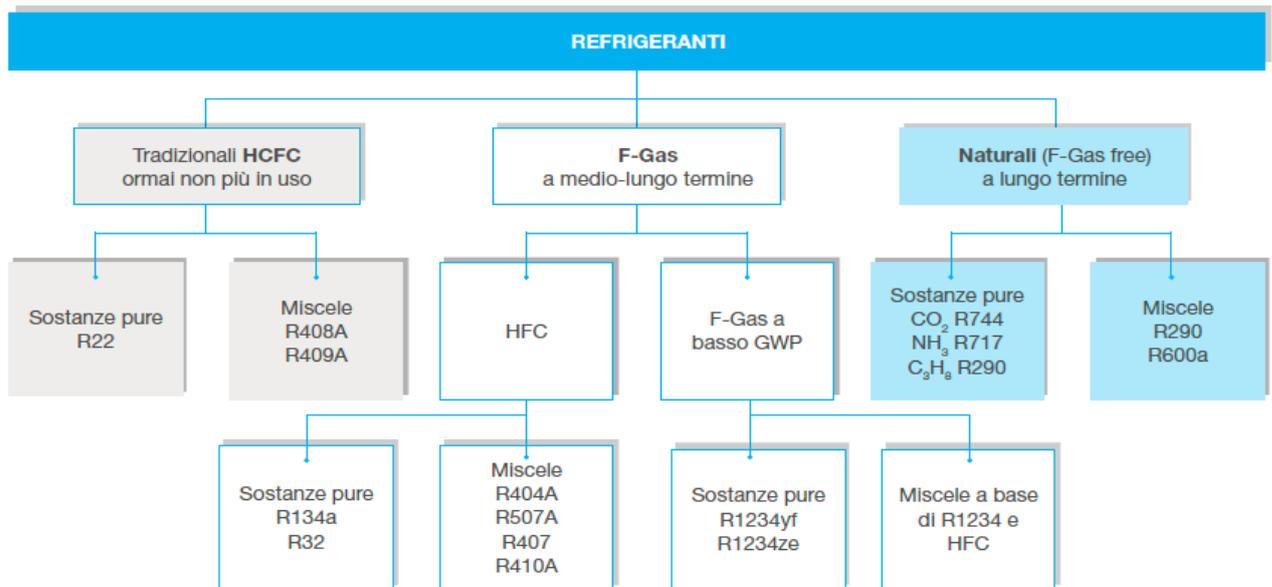


Figura 23 fluidi refrigeranti più utilizzati; (10)

## NOMENCLATURA

La nomenclatura dei refrigeranti è molto particolare e precisa, deriva direttamente dalle caratteristiche chimiche e fisiche della sostanza. La nomenclatura dei fluidi refrigeranti è stata indicata dalle industrie Dupont e standardizzata nella codifica ANSI/ASHRAE 34.

I refrigeranti si definiscono con la lettera R ad indicare “Refrigerants” seguita da una serie di numeri. Considerando il primo numero si evidenziano diverse serie di refrigeranti a seconda delle loro caratteristiche fisiche e chimiche e dalle sostanze di base da cui derivano. (3)

SERIE	Caratteristiche
R0000	composti derivanti dal metano (R50)
R100	composti derivanti dall'etano (R170)
R200	composti derivanti dal propano (R290)
R300	composti derivanti dal butano (R600)
R400	Miscela zeotropiche
R500	miscele azeotropiche
R600	Composti organici
R700	Composti inorganici con massa molecolare inferiore o uguale a 99
R1000	Composti inorganici insaturi
R7000	Composti inorganici con massa molecolare superiore a 99

Tabella 3 SERIE REFRIGERANTI

Ogni numero presente nella denominazione ha uno specifico significato che viene evidenziato nei seguenti esempi.

#### TETRAFLUOROETANO **R134a**

Fluido refrigerante derivante dall'etano ( $C_2H_6$ ) in cui sono stati sostituiti 4 atomi di idrogeno con atomi di fluoro, ottenendo  $CH_2FCF_3$

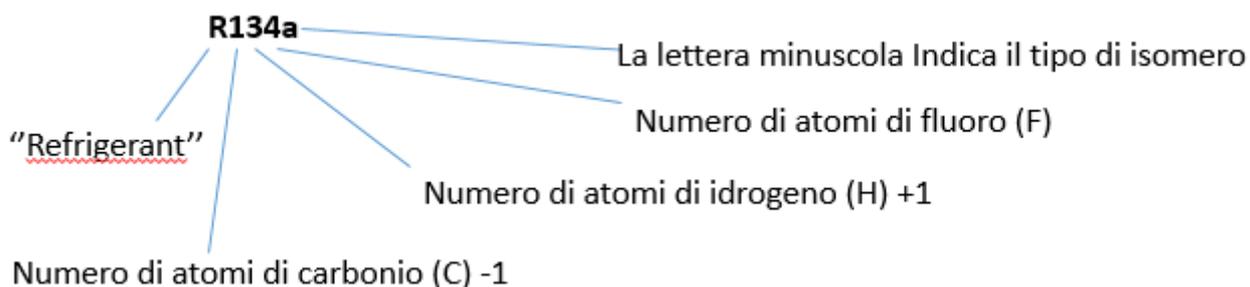


Figura 24-NOMNCLATURA R134a; (11)

## R404A

L' R404A è una miscela zeotropica di 3 gas: R-125 (44%), R134a (4%) e R143a (52%).

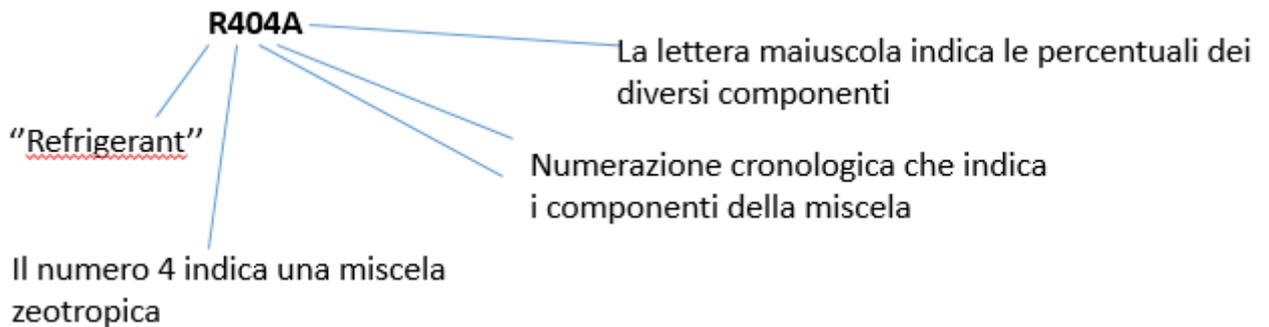


Figura 25-NOMENCLATURA R404A; (11)

## Tetrafluoropropene **R1234ze(E)**

Il tetrafluoropropene fa parte della famiglia degli HFO (Hidro-Fluoro-Olefine) in cui vi è un doppio legame tra il carbonio ed il fluoro.

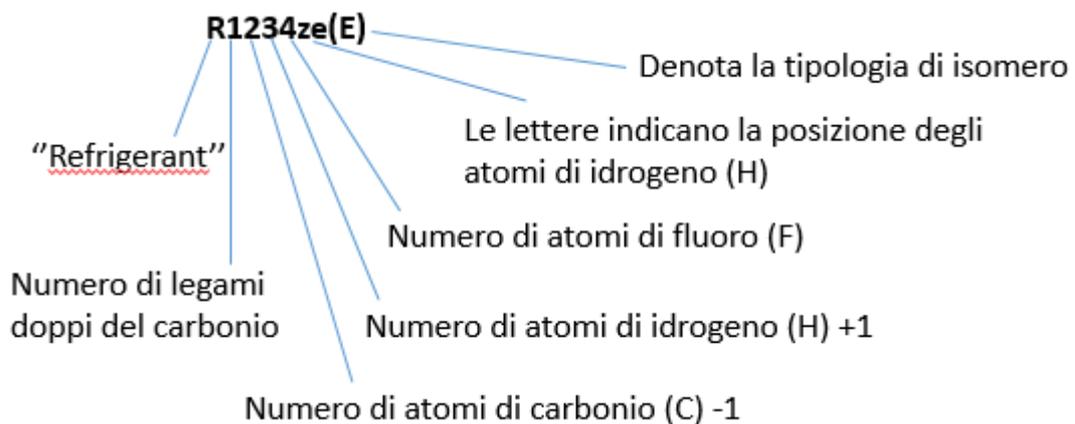


Figura 26-NOMENCLATURA R1234ze(E); (11)

La nomenclatura cambia quindi nel caso in cui si abbia una molecola artificiale derivante da idrocarburi o una miscela di diverse sostanze (serie 400 e 500). Per quanto riguarda i composti organici si fa riferimento alla serie R700 e la nomenclatura consiste nell'inserire

accanto al 7 il peso molecolare della sostanza; un esempio è l'ammoniaca che ha un PM= 17 e quindi la sua sigla è R717.

Considerando solo le serie fino alla 300 per ricavare la formula bruta del composto è sufficiente inserire 90 al numero indicativo, in questo modo il primo numero da SX indica gli atomi di Carbonio, il secondo gli atomi di Idrogeno ed il terzo gli atomi di Fluoro o Bromo. Es. R134a, aggiungendo 90 ottengo 224, la formula bruta della sostanza è  $C_2H_2F_4$ . (11)

## INDICI DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE

### **ODP (Ozone Depletion Potential)**

Un aspetto da evidenziare dei CFC e di tutti i gas sintetici in cui vi è presenza di cloro (HCFC) è la loro stabilità, questo aspetto può considerarsi positivo in quanto permette una invariabilità della sostanza nelle diverse condizioni operative e quindi a livello termodinamico permette una progettazione molto più semplice, ma ha anche un risvolto molto critico. Essendo composti molto stabili sono estremamente persistenti ed inerti nei confronti dei normali processi di degradazione che naturalmente provvedono a ripulire l'atmosfera dalla maggior parte degli inquinanti. I CFC una volta immessi in troposfera vi rimangono per anni, raggiungono inalterati la stratosfera in cui è presente l'ozono che è la principale barriera del pianeta contro i raggi UV. I gas Freon risultano altamente dannosi contro lo strato di ozono. La reazione chimica che comporta la distruzione dell'ozono da parte dei gas Freon è molto semplice: le molecole di gas arrivano intatte fino alla stratosfera dove, grazie ai raggi UV i legami molecolari si rompono e vengono rilasciati atomi di cloro. Questi atomi di cloro strappano un atomo di ossigeno dalla molecola di Ozono ( $O_3$ ) tramutandola in ossigeno; il cloro agisce da catalizzatore della reazione e rimane intatto dopo che essa avviene, in questo modo può "attaccare" molte molecole di ozono creando danni enormi per lo strato di ozono atmosferico. È stato scoperto che un atomo di cloro può distruggere fino a 100000 molecole di ozono. Questo aspetto dannoso dei CFC è stato evidenziato solo molti anni dopo la loro introduzione e da quel momento la comunità scientifica si è mossa per trovare sostanze alternative che non siano pericolose per lo strato di ozono. Il punto critico è la presenza di cloro per questo motivo si è passati all'HCFC in cui è presente una quantità minore di cloro, fino agli HFC in cui non vi è presenza di cloro e quindi

non risultano dannosi per l'ozono. (12) La capacità di distruzione dell'ozono di una certa sostanza è indicata dall'indice chiamato ODP (Ozone depletion potential). Questo indice è stato introdotto dal Dott. Wuebbles nel 1983, l'ODP è definito come la quantità di ozono distrutto dal gas durante la sua vita in atmosfera relativa alla quantità di ozono distrutto dalla stessa quantità di CFC-11.

$$ODP = \frac{O_3 \text{ distrutta dalla sostanza}}{O_3 \text{ distrutta da CFC - 11}}$$

La misurazione dell'ODP risulta abbastanza complessa in quanto dipende da molti fattori uno in particolare è la distinzione che si deve fare tra vita troposferica e vita stratosferica. Se una sostanza ha una lunga vita stratosferica ma breve vita troposferica significa che rilascerà pochi atomi di cloro nella stratosfera e molti nella troposfera, considerando che lo strato di ozono si trova nella stratosfera essa sarà molto meno pericolosa per l'ozono rispetto ad una con caratteristiche opposte. È questo il caso degli HCFC che oltre ad avere meno atomi di cloro in essi risultano avere una vita troposferica più breve rispetto ai CFC e quindi le molecole tendono a modificarsi prima di raggiungere lo strato di ozono. (13)

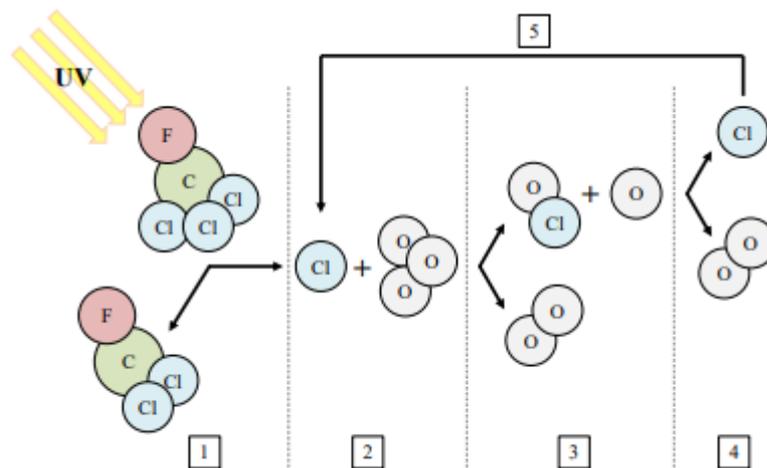


Figura 27-processo di degradazione dell'ozono

## GWP (Global Warming Potential)

Un altro fattore critico per quanto riguarda i gas Freon è il loro potenziale di riscaldamento globale. Questo aspetto è stato evidenziato in un secondo momento rispetto al danneggiamento dell'ozono, è risaputo che il problema dell'effetto serra e del riscaldamento globale è forse il più grande pericolo ambientale che l'umanità deve fronteggiare in questi ultimi decenni. L'effetto serra è un fenomeno assolutamente naturale ed è alla base della vita nel nostro pianeta. I raggi solari provenienti dal sole ( $1320 \text{ w/m}^2$ ) raggiungono l'atmosfera terrestre, una parte, circa il 30 %, viene respinta dall'atmosfera, un'altra parte passa attraverso l'atmosfera riscaldando la superficie terrestre, essa si comporta come un corpo nero rilasciando radiazioni infrarosse una porzione delle quali rimane intrappolata nell'atmosfera riscaldando la terra. La situazione negli ultimi decenni è diventata problematica in quanto i gas che intrappolano queste radiazioni infrarosse (i gas serra) sono aumentati in maniera esponenziale a causa delle emissioni antropogeniche e questo provoca un innalzamento innaturale della temperatura terrestre. (14) I gas freon sono tra le sostanze che hanno un maggior effetto sul riscaldamento globale e per esprimere la loro capacità di influire sull'effetto serra è stato introdotto il GWP (Global Warming Potential). Questo indice è stato introdotto per quantificare gli effetti delle diverse sostanze nel protocollo di Kyoto ed introdurre quindi i vincoli necessari. Esso rappresenta la quantità di radiazione che la sostanza è in grado di assorbire rispetto alla CO<sub>2</sub> in un periodo di 100 anni. Nello specifico si considera come grandezza la forzante radiativa ("radiative forcing") che è definita come la quantità di variazione dell'energia del globo per unità di area ed è espressa in W/m<sup>2</sup>.

$$GWP_i = \frac{\int_0^{100} RF_i}{\int_0^{100} RF_{CO_2}}$$

Nel 2005 i CFC e gli HCFC hanno provocato una RF di  $+0,32 \text{ W/m}^2$ .

## TEWI (Total Equivalent Warming Impact)

Un altro indice relativo alle conseguenze sull'effetto serra dei gas refrigeranti è il TEWI (Total Equivalent Warming Impact). Il TEWI tiene conto di due contributi: la parte diretta che consiste nella quantità di gas refrigerante rilasciato dal macchinario (è la parte definita dal GWP) ed una parte indiretta che comprende le emissioni di CO<sub>2</sub> che il macchinario produce per avere l'energia necessaria al suo funzionamento, quindi le emissioni derivanti dalla produzione di energia elettrica necessaria al compressore. Per rendere più basso questo indice spesso la pompa di calore viene accoppiata ad un impianto fotovoltaico. Questo indice è interessante in quanto introduce il concetto di efficienza dell'apparecchiatura oltre che sostenibilità del fluido refrigerante.

## LCCP (Life Cycle Climate Performance)

Un ultimo indice relativo ai sistemi refrigeranti è l'LCCP (Life Cycle Climate Performance). Questo parametro analizza tutto il ciclo di vita dell'apparecchiatura dall'inizio alla fine, tiene quindi conto delle emissioni che si hanno dalla progettazione, produzione, messa in opera, funzionamento e rottamazione dell'apparecchiatura. Si può riassumere nel seguente modo.

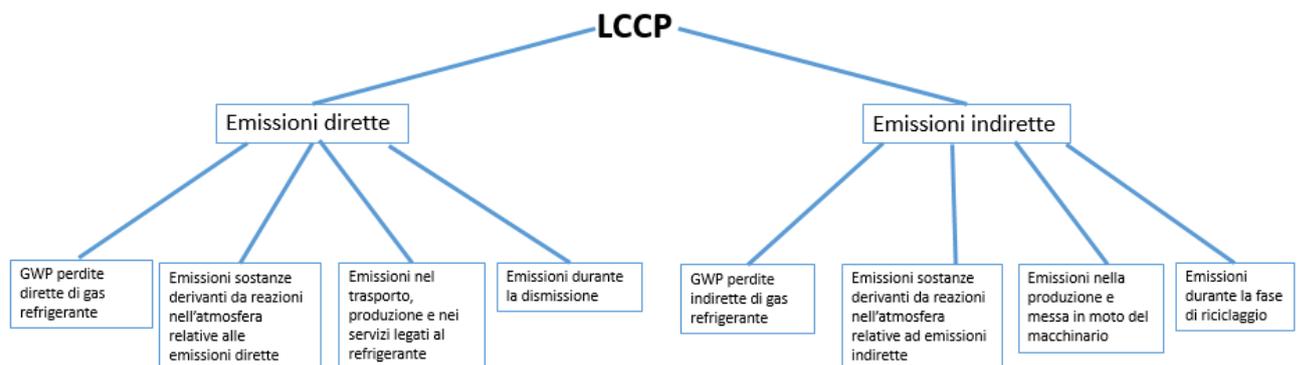


Figura 28-INDICE LCCP

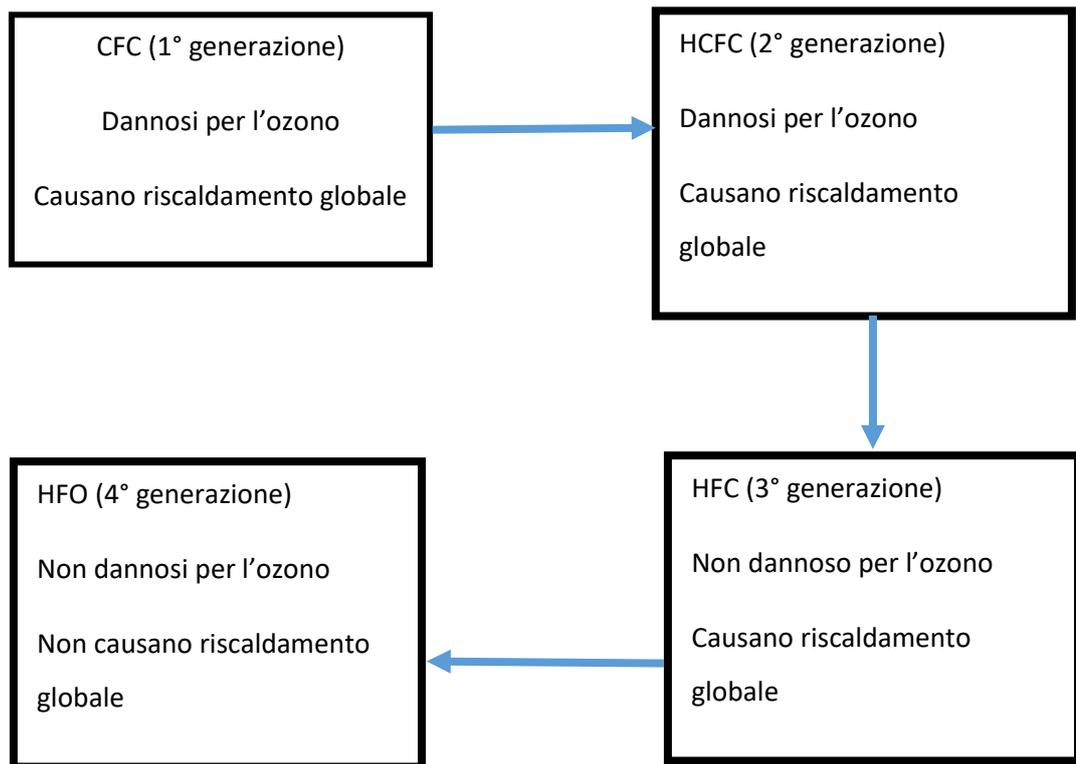
Il coefficiente LCCP tiene quindi conto di tutto il processo di produzione e tecnologico di un macchinario quindi risulta molto variabile e difficile da calcolare, anche l'indice TEWI fa

riferimento alle caratteristiche della macchina e quindi è molto variabile a seconda del tipo di apparecchiatura che si vuole analizzare. Per questo nelle normative vengono considerati gli indici OGP e GWP. Di seguito una tabella in cui vengono classificati i valori dei suddetti indici per diverse sostanze. (14)

Compositional group	Refrigerants	Ozone depletion potential (ODP)	Global warming potential (GWP) ( 100 years' horizon)
<b>CFCs</b>	R11	1	3800
	R12	1	8100
	R113	0.8	4800
	R114	1	9000
	R115	0.6	9000
<b>HCFCs</b>	R22	0.055	1500
	R123	0.02	90
	R124	0.022	470
	R141b	0.11	630
	R142b	0.065	2000
<b>HFCs</b>	R23	0	11700
	R32	0	650
	R125	0	2800
	R134a	0	1300
	R143a	0	3800
	R152a	0	140
<b>Natural Refrigerants</b>	R290	0	3
	R600a	0	3
	R717	0	0
	R718	0	0
	R744	0	1

Tabella 4-VALORI ODP E GWP; (14)

Considerati gli aspetti sopra citati, la comunità scientifica internazionale negli ultimi decenni ha profuso grandissimi sforzi per trovare una sostanza efficiente e sostenibile da utilizzare come fluido frigorifero. I grandi sforzi effettuati nella ricerca sono stati sostenuti anche da un impegno molto importante dei governi in tutto il mondo e dalle organizzazioni internazionali. Negli ultimi decenni si possono definire 4 grandi classi di fluidi refrigeranti, sviluppati durante gli anni, con lo scopo di diminuire contenere e per ultimo eliminare gli effetti nocivi dei gas refrigeranti sull'ambiente.



## NORMATIVE

Lo sviluppo di fluidi refrigeranti alternativi e la sostituzione dei gas Freon sono state supportate e regolate da una legislazione molto intensa a livello internazionale, introducendo molte norme vincoli e accordi internazionali, che hanno portato all'abolizione e al ritiro dal mercato delle sostanze di 1° e 2° generazione e stanno gradualmente limitando l'utilizzo delle sostanze di 3° generazione per favorire l'introduzione di refrigeranti alternativi a bassissimo impatto ambientale. Gli accordi principali che ci sono stati negli ultimi 30 anni sono i seguenti:

- Protocollo di Montreal
- Protocollo di Kyoto
- Regolamento F-Gas

Nell'immagine seguente viene evidenziato lo sviluppo dei diversi tipi di refrigeranti negli anni.

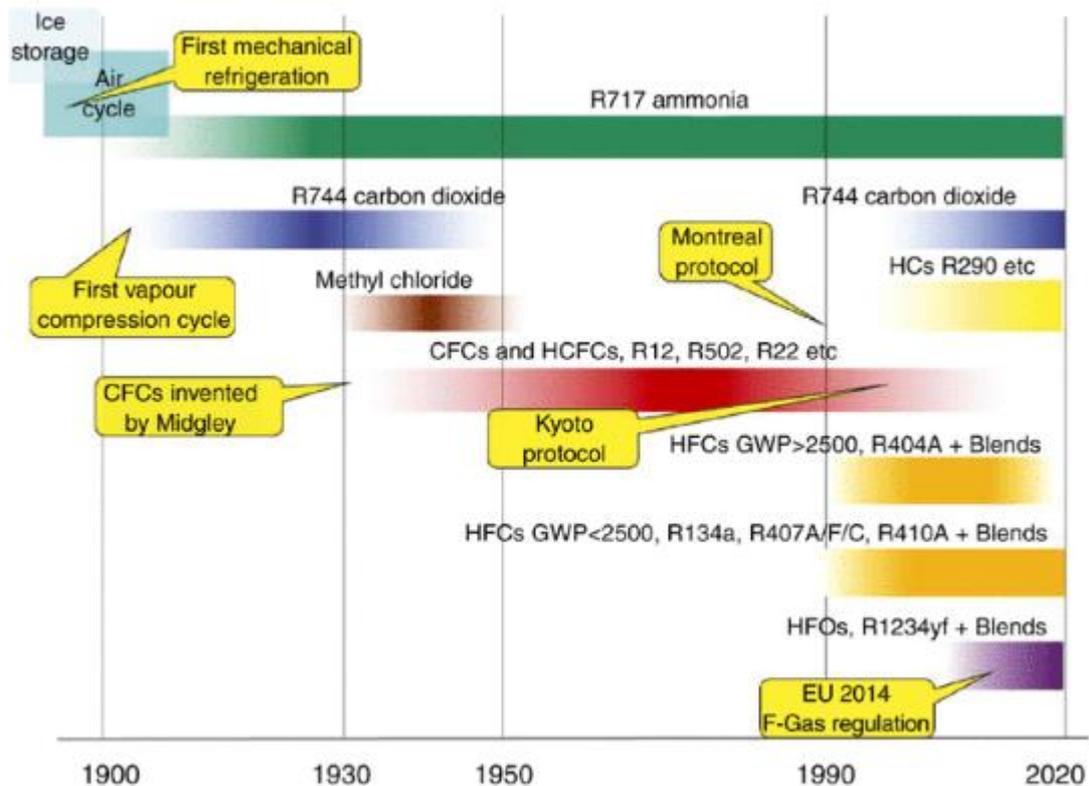


Figura 29-REFRIGERANTI NEGLI ANNI

## PROTOCOLLO DI MONTREAL

Il protocollo di Montreal venne stilato a Montreal il 16 settembre 1987 per definire un accordo tra diversi stati per combattere la distruzione dello strato di Ozono in atmosfera. Il protocollo venne aggiornato, modificato ed implementato in diverse occasioni: Londra 1990, Copenaghen 1992, Vienna 1995, Montreal 1997, Pechino 1999. Il documento ufficiale dell'accordo è composto da 20 Articoli e 5 allegati. Gli stati che hanno aderito al protocollo devono:

- “Essere attenti dei loro obblighi riguardo all'accordo nel prendere misure appropriate per proteggere la salute umana e dell'ambiente da effetti negativi derivanti o probabilmente derivanti da attività umane che possono modificare lo strato di ozono”.
- “Riconoscere che le emissioni in tutto il mondo di determinate sostanze possono danneggiare o modificare lo strato di ozono in un modo che può essere dannoso per la salute umana e dell'ambiente”.

- “Essere coscienti dei potenziali effetti climatici che le emissioni di queste sostanze hanno”.
- “Essere consapevoli che le misure adottate per proteggere lo strato d’ozono dalla diminuzione devono essere basate su conoscenze scientifiche, prendendo in considerazione aspetti economici e tecnici”.
- “Essere determinati a proteggere lo strato di ozono prendendo misure precauzionali per controllare equamente le emissioni globali di sostanze che lo danneggiano, con l’obiettivo della loro eliminazione basandosi sullo sviluppo scientifico delle conoscenze scientifiche, considerando aspetti tecnici ed economici tenendo presente le necessità dei paesi in via di sviluppo”
- “Riconoscere che è necessario un apporto speciale per aiutare i paesi in via di sviluppo, incluso l’apporto di risorse finanziarie aggiuntive e l’accesso alle nuove tecnologie”
- “Considerare che delle misure precauzionali per il controllo delle emissioni di alcuni CFC sono già state prese a livello nazionale e regionale”.
- “Considerare l’importanza di promuovere la cooperazione internazionale nella ricerca, nello sviluppo ed il trasferimento di nuove tecnologie alternative collegate al controllo ed alla riduzione delle emissioni di sostanze dannose per lo strato di ozono”.

Nell’articolo 2 vengono definite le misure di controllo sugli impegni presi nell’accordo esplicitando i limiti di produzione e di consumo dei diversi gas dannosi per l’ozono definiti nei 5 allegati. (15)

#### Allegato A:

- Gruppo 1: CFC (R-11, R-12, R113, R-114, R-115)
- Gruppo 2: halon

#### Allegato B:

- Gruppo 1: CFC (R-13, R111, R112, da R-212 a R-217)
- Gruppo 2: tetracloruro di carbonio
- Gruppo 3: tricloroetano

Allegato C:

- Gruppo 1: HCFC
- Gruppo 2: HBFC
- Gruppo 3: Bromoclorometano

Allegato D:

- È una lista di prodotti contenenti i CFC indicati nell'allegato A

Allegato E:

- Metilbromuro

Per i maggiori gruppi di sostanze vengono definiti i seguenti limiti nel corso degli anni descritti dai seguenti grafici.

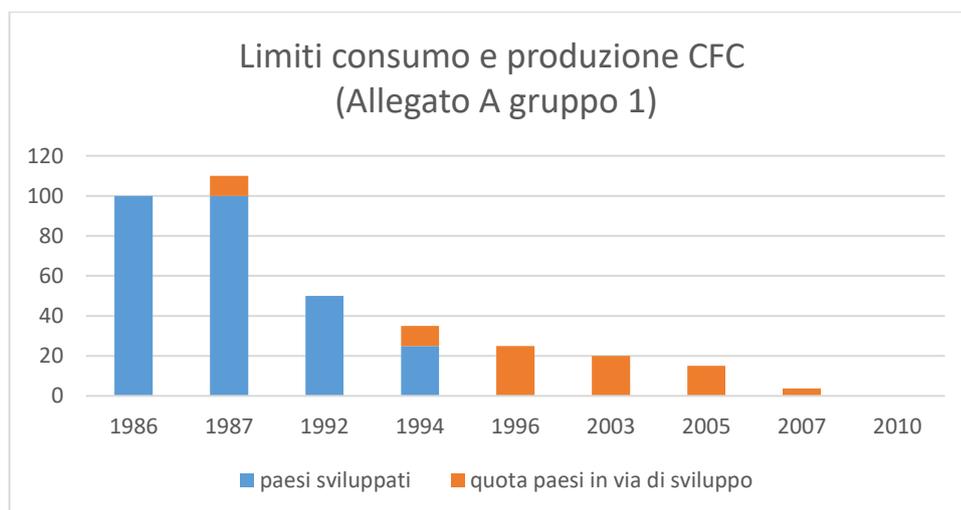
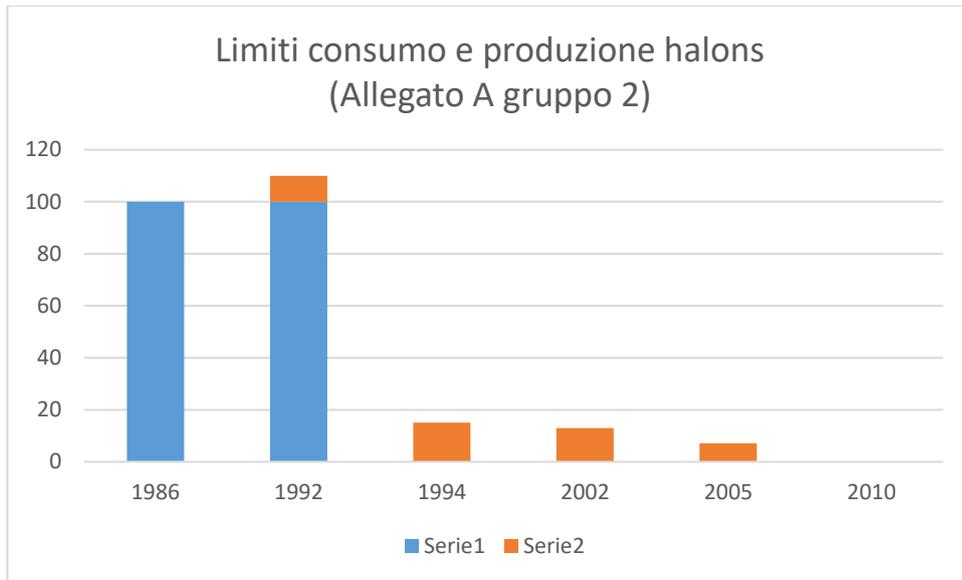
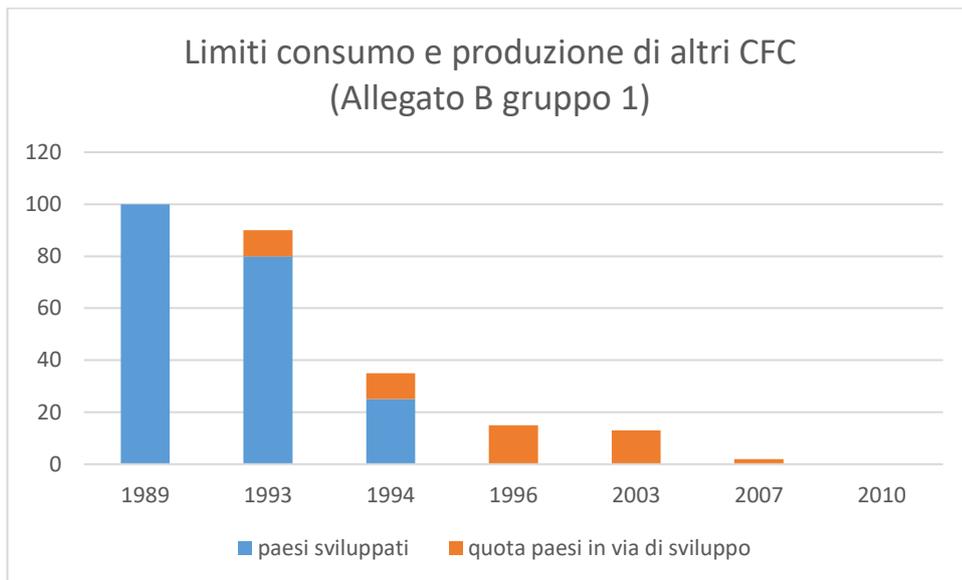


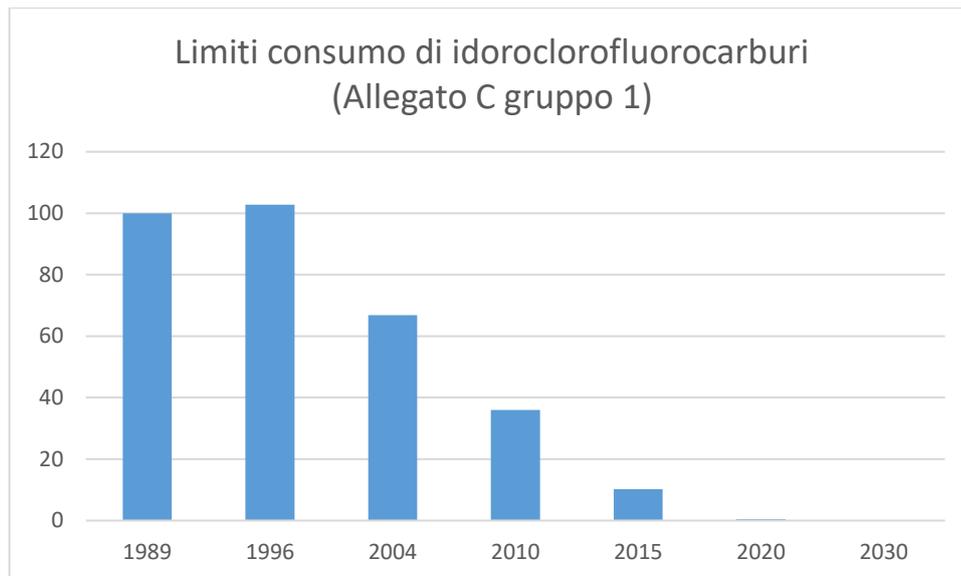
Figura 30-LIMITE CONSUMO E PRODUZIONE CFC



*Figura 31-LIMITI CONSUMO E PRODUZIONE HALONS*



*Figura 32-LIMITI CONSUMO E PRODUZIONE CFC ALLEGATO B*



*Figura 33-LIMITI CONSUMO HCFC*

Nell'articolo 3 viene indicato in maniera specifica come calcolare il livello di produzione e di consumo delle sostanze controllate. Per quanto riguarda la *produzione* si deve calcolare la produzione di ogni sostanza moltiplicandola per il potenziale di danneggiamento dell'ozono indicato negli allegati e sommando le diverse voci. Per quanto riguarda il *consumo* si deve sommare il livello di produzione a quello delle importazioni sommando la quantità di sostanze esportata.

Nell'articolo 4 si definiscono le regolamentazioni riguardo agli scambi di sostanze con paesi che aderiscono al protocollo e con paesi esterni all'accordo. Nello specifico viene dichiarato che:

- “Dal 1 gennaio 1990 gli stati membri devono interrompere le importazioni delle sostanze controllate nell'allegato A dagli stati che non aderiscono al protocollo”

Viene dichiarato lo stop delle importazioni delle altre sostanze negli anni successivi al 1990.

Viene anche scoraggiata l'esportazione di sostanze e tecnologie per la produzione e l'utilizzo delle sostanze controllate:

- “Ogni stato si impegna il più possibile a dissuadere l'esportazione agli stati esterni al protocollo di tecnologia per l'utilizzo e la produzione di sostanze controllate indicate negli allegati”

Nell'articolo 5 è definita la situazione dei paesi in via di sviluppo. Se un paese rientra in determinati parametri che lo definiscono *in via di sviluppo* ha diritto ad avere dei limiti meno restrittivi nella produzione e l'utilizzo di sostanze e ad una valutazione posticipata nel tempo.

- “Qualsiasi paese che è in via di sviluppo, e che ha un livello di consumo annuo delle sostanze nell'allegato A minore di 0,3 kg pro capite nell'anno dell'entrata in vigore del protocollo, in modo da soddisfare le necessità di base, ha diritto a un posticipo di 10 anni per rispettare le misure di controllo”.
- “Ogni stato che rispetta il paragrafo 1 dell'articolo 5 (considerato paese in via di sviluppo) non deve superare il livello di consumo annuo delle sostanze nell'allegato A di 0,3 kg pro capite, né un livello di consumo annuo delle sostanze nell'allegato B di 0,2 kg pro capite”.

In caso uno stato non sia in grado di rispettare gli obblighi e gli impegni derivanti dall'adesione al protocollo deve darne comunicazione al Segretario che ne trasmetterà notifica agli altri stati per poter prendere decisioni a riguardo.

Punto fondamentale è la cooperazione tecnologica tra gli stati, in particolare in aiuto agli stati definiti nell'articolo 5.

- “Un incontro tra gli stati deve verificare, non più tardi del 1995, la situazione degli stati in via di sviluppo, inclusa l'efficacia della cooperazione finanziaria e del trasferimento della tecnologia a questi stati”

Nell'articolo 6 vengono definiti gli aggiornamenti dei limiti di controllo definiti nell'articolo 2. In particolare ogni 4 anni, vengono riverificati i limiti imposti e se necessario modificati seguendo i risultati di analisi effettuate da esperti.

- “Iniziando nel 1990, ed almeno ogni 4 anni, i partecipanti devono valutare le misure di controllo definite nell'articolo 2 sulla base delle informazioni scientifiche ambientali tecniche ed economiche disponibili. Almeno un anno prima della valutazione, i partecipanti devono convocare appropriati gruppi di esperti qualificati menzionando la composizione e le referenze di ogni gruppo. Entro un anno dalla convocazione i gruppi devono comunicare le loro conclusioni agli altri stati attraverso il Segretario”.

Nell'articolo 9 viene sviluppato l'argomento della ricerca e dello sviluppo scientifico e dello scambio di informazioni, sottolineando il fatto che i partecipanti devono cooperare e

favorire la diffusione delle informazioni riguardanti: “le migliori tecnologie per migliorare il contenimento, il recupero, il riciclo, o la distruzione delle sostanze controllate o la riduzione delle emissioni; le possibili alternative alle sostanze controllate, ai prodotti contenenti queste sostanze, ed ai prodotti costruiti con esse; i costi ed i benefici di rilevanti strategie di controllo”. Nell’articolo viene espressa anche il dovere di cooperazione nella promozione della pubblica informazione riguardo alla situazione ambientale legata ai gas dannosi per l’ozono.

Nell’articolo 10 viene descritta la formazione e l’organizzazione del *fondo multilaterale*, un ente finanziato e governato dai partecipanti al protocollo che favorisce la cooperazione tecnica dei diversi paesi e finanzia i diversi progetti che possono essere utili alla causa, ponendo un’attenzione particolare al supporto ai paesi in via di sviluppo. (15)

## PROTOCOLLO DI KYOTO

Il protocollo di Kyoto è un trattato internazionale in materia ambientale riguardante il surriscaldamento globale, redatto l'11 dicembre 1997 nella città giapponese di Kyoto da più di 180 Paesi in occasione della Conferenza delle Parti "COP3" della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC). Il trattato è entrato in vigore il 16 febbraio 2005, dopo la ratifica da parte della Russia. A maggio 2013 gli Stati che hanno aderito e ratificato il protocollo sono 192.

I punti principali su cui si concentra il protocollo di Kyoto sono i seguenti:

- Aumento dell’efficienza energetica nei settori rilevanti dell’economia.
- Protezione ed aumento degli assorbitori dei gas serra non controllati dal protocollo di Montreal, promozioni di politiche sostenibili nella gestione delle foreste.
- Promozione di forme sostenibili di agricoltura considerando i cambiamenti climatici.
- Ricerca, promozione e sviluppo di forme di energia nuove e rinnovabili.
- Riduzione o eliminazione delle imperfezioni di mercato, introduzione di tasse e more per chi emette gas serra e va contro i propositi di questo incontro.
- Incoraggiamento di riforme appropriate in settori rilevanti con lo scopo di promuovere misure e politiche che limitano e riducono le emissioni di gas serra.

- Introdurre misure per ridurre e limitare le emissioni di gas serra non controllate dal protocollo di Montreal nel settore dei trasporti.
- Limitazione e riduzione delle emissioni di metano.

Il documento originale è composto da 28 articoli e 2 allegati (allegato A include le sostanze definite come gas serra ed i diversi processi in cui sono presenti; l'allegato B definisce il quantitativo di emissioni concesso ad ogni stato). Le sostanze limitate dal Protocollo sono:

- Anidride carbonica CO<sub>2</sub>
- Metano CH<sub>4</sub>
- Ossido di diazoto N<sub>2</sub>O
- Idrofluorocarburi HFC
- Perfluorocarburi PFC
- Esafluoruro di zolfo SF<sub>6</sub>

Nell'articolo 3 viene specificato che: "l'obiettivo è di ridurre le emissioni totali di questi gas (gas serra) di almeno 5% rispetto al livello del 1990 nel periodo che va dal 2008 al 2012." Per quanto riguarda le sostanze: HFC, PFC e SF<sub>6</sub> l'anno di riferimento è il 1995.

Nell'articolo 5 viene dichiarato che in seguito dell'entrata in vigore del Protocollo: "entro un anno ogni partecipante deve organizzare un sistema nazionale per la stima delle emissioni antropogeniche [...] di tutti i gas serra non controllati dal protocollo di Montreal".

Il protocollo di Kyoto introduce un "mercato" di crediti di emissioni, nello specifico uno stato che raggiunge e supera il suo obiettivo annuale di decremento delle emissioni o sviluppa progetti atti alla riduzione delle emissioni riceve dei crediti che può cedere alle nazioni che non sono riuscite a raggiungere la soglia definita. Questo meccanismo viene chiamato *Emission trading* e viene spiegato nell'articolo 6: "Con l'obiettivo di rispettare i loro impegni, ogni partecipante può trasferire o acquisire da un altro partecipante unità di riduzione delle emissioni risultanti da progetti finalizzati a ridurre le emissioni antropogeniche o aumentare la rimozione di gas serra". Si crea quindi un meccanismo di compravendita, con lo scopo di promuovere lo sviluppo di iniziative che favoriscano il raggiungimento dell'obiettivo. (16)

Le informazioni fornite da ogni partecipante vengono giudicate da un team di esperti come specificato nell'articolo 8: "il processo di revisione deve fornire un giudizio tecnico

esauriente di tutti gli aspetti implementati con questo Protocollo. Il team di esperti deve preparare un report alla Conferenza dei partecipanti giudicando il rispetto degli impegni da parte dei partecipanti e identificando potenziali problemi, e fattori che influenzano, il raggiungimento degli obiettivi.”

Per raggiungere lo scopo devono essere promossi sia progetti regionali (Articolo 10) che progetti internazionali come definito nell’articolo 10 in cui si dichiara: “Formulare, implementare, pubblicare e aggiornare regolarmente programmi regionale e nazionali contenenti misure per mitigare il cambiamento climatico e misure per facilitare l’adattamento ai cambiamenti climatici”. Nello stesso articolo viene anche definita l’importanza della divulgazione delle tecnologie per opporsi al cambiamento climatico nello specifico: “Cooperare nella promozione di modalità efficaci per lo sviluppo l’applicazione e la diffusione, facendo tutti i passi necessari al finanziamento il trasferimento e l’accesso, di tecnologie riguardanti l’ambiente il know how, le pratiche ed i processi pertinenti il cambiamento climatico...”.

Nell’articolo 12 viene definito il concetto di *Clean development mechanism* in cui i diversi stati si impegnano a promuovere iniziative finalizzate alla riduzione di emissioni di gas serra nei paesi in via di sviluppo ottenendo in cambio certificati di riduzione di emissioni.

Il protocollo è entrato in vigore nel 2005, anno in cui è stato sottoscritto dalla Russia raggiungendo l’obiettivo di almeno 55 Paesi partecipanti che rappresentano almeno il 55 % delle emissioni mondiali di gas serra.

#### [NORMATIVA CE 842/2006](#)

A seguito dell’impegno preso con il Protocollo di Kyoto di ridurre le emissioni di gas serra dell’8% nel periodo 2008 2012 rispetto al 1990 la Comunità europea ha varato questo regolamento per continuare il progetto con l’obiettivo di ridurre le emissioni delle sostanze trattate nel protocollo di Kyoto, con particolare attenzione ai gas fluorurati, fino al 70 %. Il regolamento redatto il 17 maggio 2006 riguarda il contenimento, l’uso, il recupero e la distruzione dei gas fluorurati ad effetto serra, l’etichettatura e lo smaltimento di prodotti ed apparecchiature contenenti tali gas, la comunicazione di informazioni su questi gas, ed i divieti in materia di immissioni in commercio dei prodotti e apparecchiature utilizzando gas

fluorurati nonché la formazione e certificazione del personale e delle società addetti alle attività collegate alle sostanze oggetto del regolamento.

I gas interessati nello specifico sono:

- Esafloruro di zolfo
- HFC
- PFC

Nell'articolo 3 sono descritte le misure da adottare per il contenimento di tali gas, per la prevenzione di perdite degli stessi, e per la riparazione di apparecchiature danneggiate. Le applicazioni considerate sono: refrigerazione, condizionamento d'aria, pompe di calore, sistemi di protezione antincendio.

<b>Quantità di gas</b>	<b>Frequenza controlli</b>	<b>note</b>
>3kg	1 anno	Non si applica ad apparecchiature chiuse ermeticamente ed etichettate come tale contenenti meno di 6 kg di gas
>30 kg	6 mesi	
>300 kg	3 mesi	Installazione di sistemi di rilevamento delle perdite controllati 1 volta l'anno

*Tabella 5-FREQUENZA CONTROLLI*

Viene introdotto l'obbligo di un registro in cui vengono riportate le quantità ed il tipo di gas fluorurato presente nell'apparecchiatura, il gas utilizzato nelle operazioni di manutenzione, riparazione e smaltimento ed altre informazioni pertinenti riguardante la ditta e l'operatore che eseguono l'intervento.

Nell'articolo 5 viene definita l'introduzione di corsi di formazione e certificazione nello specifico vengono definiti i parametri ed i requisiti minimi che il personale deve acquisire per il trattamento dei gas in oggetto ed in base ad essi entro il 4 luglio 2008 ogni stato notifica programmi di formazione e certificazione assicurando che essi forniscano all'operatore una conoscenza appropriata dei regolamenti e delle norme applicabili, e che disponga della necessaria competenza in materia di prevenzione delle emissioni di recupero dei gas fluorurati ad effetto serra e di manipolazione sicuro del tipo e delle dimensioni dell'apparecchiatura in questione.

Nell'articolo 6 si specifica l'obbligo di ogni produttore, importatore ed esportatore di gas fluorurati ad effetto serra di fornire alla Commissione europea annualmente una relazione con le informazioni sul tipo e sulle quantità di gas utilizzato.

I produttori, che producono più di una tonnellata di gas fluorurati ad effetto serra, devono dichiarare:

- La produzione totale di gas indicando le principali applicazioni
- La quantità di gas che ha immesso in commercio
- La quantità di gas che ha riciclato, rigenerato o distrutto

Gli importatori, che importano più di una tonnellata di gas fluorurato ad effetto serra devono dichiarare:

- La quantità ed il tipo di gas che ha importato o immesso in commercio nella comunità europea specificando le diverse applicazioni
- La quantità di ciascun gas che ha importato per essere riciclato, rigenerato o distrutto

Gli esportati, che esportano più di una tonnellata di gas fluorurato ad effetto serra, devono dichiarare:

- La quantità ed il tipo di gas che hanno esportato dalla Comunità europea
- La quantità di gas che hanno esportato per essere riciclato, rigenerato o distrutto.

Un altro aspetto importante introdotto dal regolamento riguarda l'etichettatura delle apparecchiature, gli involucri ed i prodotti contenenti gas fluorurato. Ognuno di essi può essere immesso in commercio solo se identificato da un'etichettatura in cui è indicato il tipo di gas, le relative quantità posizionate in modo chiaro nella zona in cui è contenuto il gas, inoltre vengono fornite informazioni aggiuntive come il GWP nei manuali di istruzione forniti con il prodotto.

Nell'articolo 9 vengono introdotti divieti di immissione in commercio di determinate applicazioni dei gas fluorurati che sono specificate nell'allegato 2.

Gas fluorurati ad effetto serra	Prodotti e apparecchiature	Data del divieto
Gas fluorurati ad effetto serra	Contenitori non ricaricabili	4 luglio 2007
Idrofluorocarburi e perfluorocarburi	Sistemi non confinati ad evaporazione diretta contenenti refrigeranti	4 luglio 2007
Perfluorocarburi	Sistemi di protezione antincendio ed estintori	4 luglio 2007
Gas fluorurati ad effetto serra	Finestre ad uso domestico	4 luglio 2007
Gas fluorurati ad effetto serra	Altre finestre	4 luglio 2008
Gas fluorurati ad effetto serra	Calzature	4 luglio 2006
Gas fluorurati ad effetto serra	Pneumatici	4 luglio 2007
Gas fluorurati ad effetto serra	Schiume monocomponenti, tranne quelle conformi a norme di sicurezza nazionali	4 luglio 2008
Idrofluorocarburi	Aerosol a fini ludico-decorativi	4 luglio 2009

Tabella 6-DATE DIVIETI

Nell' articolo 10 viene proposta la possibilità di modifiche e miglioramenti del suddetto a seguito di una relazione pubblicata dalla commissione entro il 4 luglio 2011 che riguarda l'effettivo impatto delle disposizioni introdotte sulle emissioni di gas fluorurati e l'efficacia economica, l'eventuale aggiunta di sostanze alla lista di gas controllati, la valutazione dei programmi di formazione e certificazioni, l'efficacia delle misure di contenimento adottate, l'efficacia della comunicazione delle informazioni fornite e la necessità di ulteriori interventi da parte della Comunità e degli stati membri.

Viene infine favorita la promozione dell'immissione in commercio di prodotti ed apparecchiature che utilizzano sostanze alternative ad alta efficienza e con un minore impatto climatico.

Il regolamento entra in vigore dal 4 luglio 2007 ad eccezione dell'articolo 9 che entra in vigore un anno prima. (17)

La quarta relazione dell'IPCC (Intergovernmental Panel on climate change) facente parte dell'UNFCCC (United Nation Framework Convention on Climate Change) ha dichiarato che gli stati sviluppati debbano ridurre dell'80- 95 % le emissioni di gas serra rispetto ai livelli del 1990 entro il 2050 in modo da evitare un innalzamento della temperatura maggiore di 2°C che potrebbe portare ad effetti indesiderati ed irreversibili sul clima mondiale. A seguito della relazione della comunità europea del 2011 per raggiungere l'obiettivo è stata introdotta una tabella di marcia che consiste nel diminuire sensibilmente le emissioni di gas serra diversi dalla CO<sub>2</sub>. Si prescrive una diminuzione del 72-73 % entro il 2030 e del 70-78% entro il 2050 rispetto ai dati del 1990 o del 60% entro il 2030 rispetto al 2005, arrivando ad una quantità di emissioni di circa 35 Mt di CO<sub>2</sub> equivalenti nel 2030. La relazione ha dichiarato che una riduzione di 2/3 delle emissioni rispetto al 2010 entro il 2030 è economicamente sostenibile in quanto in molti settori sono già presenti soluzioni alternative efficaci e testate. Viene suggerito di promuovere un processo di eliminazione graduale degli HCFC favorendo sostanze alternative a basso potenziale di riscaldamento globale introducendo una formazione specifica nell'uso di queste sostanze che possono risultare tossiche, infiammabili o ad alta pressurizzazione, e viene ritenuto opportuno il divieto dell'uso di refrigeranti con GWP maggiore di 2500 in apparecchiature contenenti più di 40 tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalenti di sostanza. È stata dichiarata la necessità di introdurre divieti di immissione in commercio di determinate apparecchiature utilizzando gas fluorurati ad effetto serra che possono essere sostituite con alternative valide ed efficaci ed è stata promossa come misura efficace la riduzione dei quantitativi di HFC che possono essere immessi nel mercato. Per attuare questa riduzione la Commissione dovrà assegnare ai singoli produttori e importatori delle quote massime ammissibili per il commercio delle suddette sostanze, introducendo un sistema di calcolo e compravendita delle quote partendo dalle quantità immesse nel periodo 2009-2012 stabilendo delle soglie minime per evitare un onere amministrativo sproporzionato.

Questi aspetti sottolineati nella relazione del 2011 vengono presi in carico dalla Commissione Europea attraverso il Regolamento N.517 del 16 aprile 2014, comunemente detto regolamento F-gas, che abroga il regolamento 842 del 2006.

I punti focali del regolamento sono i seguenti:

- Stabilire disposizioni in tema di contenimento, uso, recupero e distruzione dei gas fluorurati a effetto serra.
- Imporre condizioni per l'immissione in commercio dei prodotti e apparecchiature specifici che contengono o il cui funzionamento dipende da gas fluorurati a effetto serra.
- Imporre condizioni per particolari usi di gas fluorurati ad effetto serra
- Stabilire limiti quantitativi per l'immissione in commercio di idrofluorocarburi

Il regolamento si compone di 27 articoli ed 8 allegati.

### **PREVENZIONE DELLE EMISSIONI**

**Nell'articolo 3** vengono definite le modalità per la prevenzione delle emissioni dei gas fluorurati ad effetto serra dichiarando che "il rilascio intenzionale nell'atmosfera di gas fluorurati ad effetto serra è vietato se non è tecnicamente necessario per l'uso previsto". Vengono specificati gli obblighi degli operatori che consistono nella riparazione tempestiva dell'apparecchiatura in caso di perdita rilevata, nello specifico si dichiara che la riparazione va effettuata senza un "ingiustificato ritardo" ossia vi è l'obbligo di attuare degli interventi proporzionali alla situazione specifica. Ogni operatore e fornitore deve essere provvisto dell'idonea certificazione e preparazione per svolgere le attività di riparazione, manutenzione o installazione e deve adottare misure precauzionali per prevenire la perdita di gas. (18)

### **PREVENZIONI DELLE FUGHE E TRATTAMENTO**

Vengono introdotte nell'**articolo 4** le apparecchiature che necessitano controlli ricorrenti ed indicata la frequenza degli stessi.

<b>Apparecchiatura</b>	<b>Frequenza controlli</b>	<b>note</b>
Apparecchiature sigillate ermeticamente contenenti quantità inferiori a 10 tonnellate equivalenti di CO2	Non necessitano controlli	Necessaria presenza etichettatura che dichiara che sia ermeticamente sigillata
Commutatori elettrici	Non necessitano controlli	Tasso di perdita inferiore allo 0,1 %  Presenza dispositivo controllo pressione o densità  <6 kg di gas fluorurato a effetto serra
Apparecchiature contenenti > 5 tonnellate equivalenti di CO2 di gas	12 mesi  24 se presente sistema di rilevamento perdite	
Apparecchiature contenenti >50 tonnellate equivalenti di CO2 di gas	6 mesi  12 se presente sistema di rilevamento perdite	
Apparecchiature contenenti >500 tonnellate equivalenti di CO2 di gas	3 mesi  6 mesi se presente un sistema di rilevamento delle perdite	

*Tabella 7-PREVENZIONE FUGHE*

Le diverse soglie non vengono più espresse in kg ma in tonnellate di CO2 equivalente questo comporta che i limiti della carica con cui vengono applicati i controlli dipende dal tipo di refrigerante e dal suo GWP.

Tonnellate di CO2 equivalenti= Tonnellate di gas fluorurato x GWP

Le nuove soglie avranno effetti molto importanti sulle apparecchiature che funzionano con refrigeranti ad alto GWP, in cui comporta un valore elevato di teqCO2 anche con cariche basse.

La Figura 34 seguente indica i passaggi per definire i periodi di controllo delle apparecchiature.

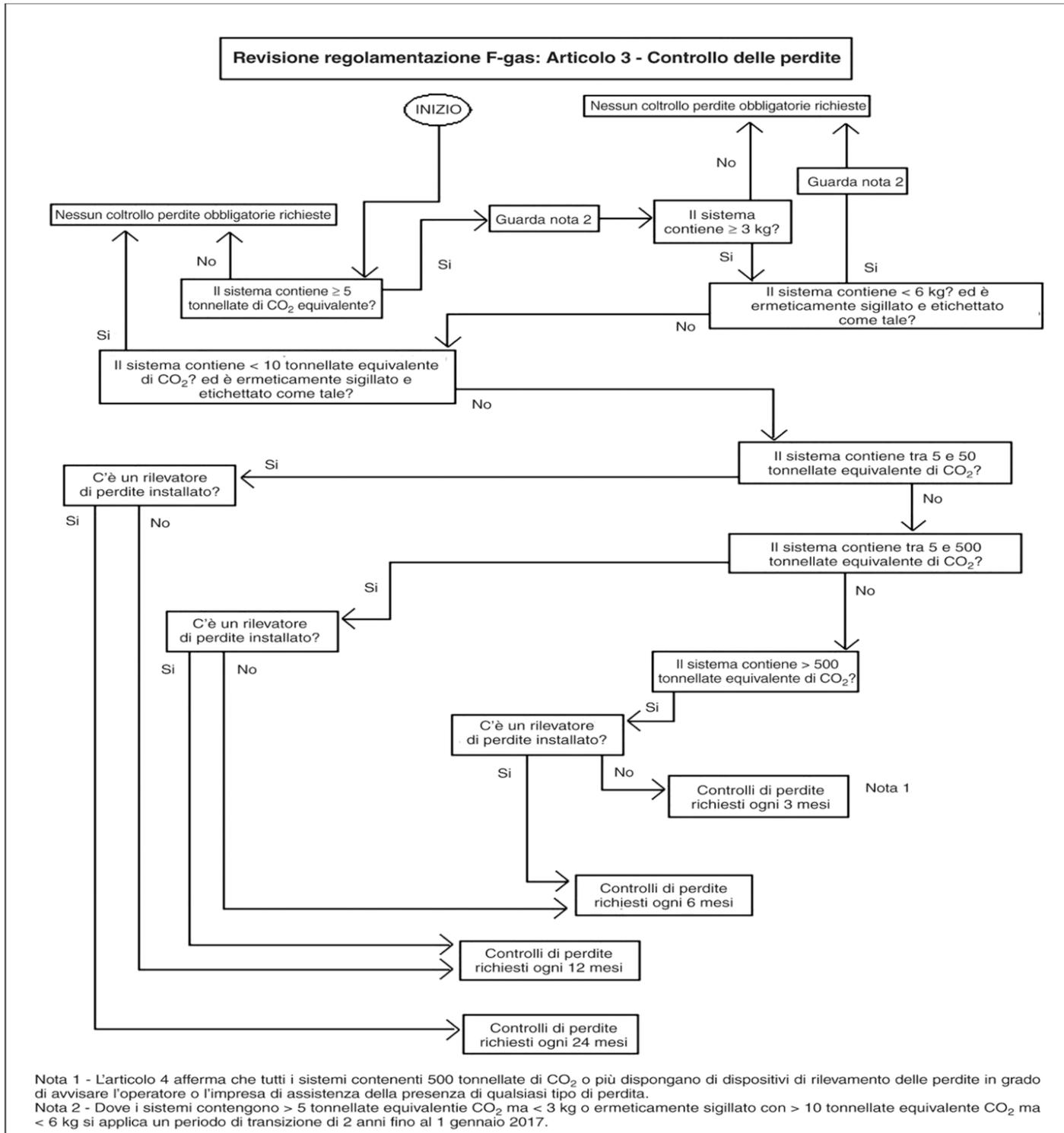


Figura 34-SCHEMA CONTROLLI; (20)

Il sistema di rilevamento delle fughe viene definito nell'articolo 2 come "un dispositivo tarato meccanico, elettrico o elettronico per il rilevamento delle perdite di gas fluorurati ad effetto serra che avverta l'operatore in caso di perdita". Nell'articolo 5 il sistema di rilevamento fughe viene dichiarato obbligatorio nelle apparecchiature di refrigerazione, di protezione antincendio, nei commutatori elettrici e nei cicli Rankine a fluido organico contenenti più di 500 tonnellate equivalenti di CO<sub>2</sub> di gas fluorurato a effetto serra. Vengono prescritti dei controlli con frequenza annuale per i primi 3 sistemi ed ogni 6 anni per i cicli Rankine organici. (18)

### **TENUTA DEI REGISTRI**

Si sottolinea l'obbligo di istituire un registro contenente tutte le informazioni degli interventi eseguiti sulle apparecchiature contenenti gas fluorurati (**Articolo 6**) in cui si specificano:

- Quantità e tipo di gas fluorurato a effetto serra
- La quantità di gas aggiunti durante l'intervento
- L'eventuale riciclo o rigenerazione dei gas installati
- Quantità di gas recuperato
- Impresa che ha svolto l'intervento
- Data e risultati dell'intervento
- Le misure adottate in caso di dismissione dell'apparecchiatura

### **FORMAZIONE E CERTIFICAZIONE**

Nell'**articolo 10** viene discusso l'aspetto della formazione degli operatori e dei componenti delle aziende che trattano gas fluorurati. Vengono ripresi molti aspetti già introdotti dal regolamento CE 842 del 2006 e ne vengono introdotti anche di nuovi.

Vengono definiti i requisiti di certificazione a seconda del tipo di apparecchiatura su cui lavorare ed il tipo intervento che va effettuato. Le certificazioni possono essere obbligatorie per l'operatore e/o per l'azienda a seconda dei casi. (19)

	<b>Installazione, assistenza, manutenzione</b>	<b>Riparazione</b>	<b>Smantellamento</b>	<b>Controllo delle perdite</b>	<b>Recupero</b>
Dispositivi fissi  A/C e pompe di calore	 	 	 		
Camion frigo e rimorchi					
Impianto A/C nei veicoli stradali					

Tabella 8-CERTIFICAZIONI; (19)



persona fisica



azienda

I programmi di certificazioni e di formazione devono trattare i temi già inclusi negli attuali schemi in virtù del Regolamento (CE) 842/2006, con in aggiunta:

- Regolamenti e norme applicabili
- Prevenzione di emissione
- Recupero dei gas fluorurati ad effetto serra
- Maneggio sicuro, dei tipi e dimensioni dei dispositivi coperti dal certificato
- Informazioni sulle tecnologie pertinenti alla sostituzione e riduzione dell'uso dei gas fluorurati ad effetto serra e il loro sicuro trattamento.

Il nuovo regolamento specifica anche che la certificazione può essere ottenuta solamente quando il candidato ha ottenuto e completato con successo un processo di valutazione.

L'articolo 11 introduce restrizioni e divieti per l'immissione in commercio di determinate apparecchiature. Le diverse apparecchiature sono indicate nell'allegato 3 con le relative date di divieto.

<b>Prodotti e apparecchiature</b>		Data del divieto
1. Contenitori non ricaricabili per gas fluorurati a effetto serra utilizzati per l'assistenza, la manutenzione o la ricarica di apparecchiature di refrigerazione e di condizionamento d'aria, per pompe di calore o per sistemi di protezione antincendio, per commutatori, o impiegati come solventi		4 luglio 2007
2. Sistemi a evaporazione diretta non confinati contenenti HFC e PFC come refrigeranti		4 luglio 2007
3. Apparecchiature di protezione antincendio	contenenti PFC	4 luglio 2007
	contenenti HFC-23	1 gennaio 2016
4. Finestre a uso domestico contenenti gas fluorurati a effetto serra		4 luglio 2007
5. Altre finestre contenenti gas fluorurati a effetto serra		4 luglio 2008
6. Calzature contenenti gas fluorurati a effetto serra		4 luglio 2006
7. Pneumatici contenenti gas fluorurati a effetto serra		4 luglio 2007
8. Schiume monocomponenti, tranne quelle soggette a norme di sicurezza nazionali, contenenti gas fluorurati a effetto serra con potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 150		4 luglio 2008
9. Generatori di aerosol immessi in commercio e destinati alla vendita al grande pubblico a scopi di scherzo o di decorazione contenenti HFC con potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 150		4 luglio 2009
10. Frigoriferi e congelatori domestici contenenti HFC con potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 150		10 gennaio 2015

11. Frigoriferi e congelatori per uso commerciale (apparecchiature ermeticamente sigillate)	contenenti HFC con potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 2500	10 gennaio 2020
	contenenti HFC con potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 150	10 gennaio 2022
12. Apparecchiature fisse di refrigerazione contenenti HFC con potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 2500, o il cui funzionamento dipende dai suddetti HFC, a eccezione delle apparecchiature concepite per raffreddare prodotti a temperature inferiori a – 50 °C		10 gennaio 2020
13. Sistemi di refrigerazione centralizzati multipack per uso commerciale di capacità nominale pari o superiore a 40 kW contenenti o il cui funzionamento dipende da gas fluorurati a effetto serra con potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 150, tranne nel circuito refrigerante primario di sistemi a cascata in cui possono essere usati gas fluorurati a effetto serra con potenziale di riscaldamento globale inferiore a 1500		10 gennaio 2022
14. Apparecchiature mobili di climatizzazione (sistemi ermeticamente sigillati che l'utente finale può spostare da una stanza all'altra) contenenti HFC con un potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 150		10 gennaio 2020
15. Sistemi di condizionamento d'aria monosplit contenenti meno di 3 chilogrammi di gas fluorurati a effetto serra, che contengono o il cui funzionamento dipende da gas fluorurati a effetto serra con potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 750		10 gennaio 2025
16. Schiume contenenti HFC con potenziale di riscaldamento globale > o = a 150 tranne quelle soggette a norme di sicurezza nazionali	Polistirene estruso (XPS)	10 gennaio 2020
	Altre schiume	10 gennaio 2023

17. Aerosol tecnici contenenti HFC con potenziale di riscaldamento globale pari o superiore a 150 tranne quelli soggetti a norme di sicurezza nazionali o utilizzati per applicazioni mediche	10 gennaio 2018
---	--------------------

*Tabella 9-SCADENZE APPARECCHIATURE F-GAS; (18)*

Il regolamento permette l'introduzione di deroghe nel caso in cui non ci siano alternative disponibili per il prodotto o l'apparecchiatura vietata, oppure queste alternative comportino costi sproporzionati. I divieti non si applicano ai dispositivi Ecodesign provando che producono meno emissioni di CO<sub>2</sub>-equivalente durante il proprio ciclo di vita, rispetto a un dispositivo equivalente che risponde sempre ai requisiti Ecodesign e non contiene HFCs. (18)

## **ETICHETTATURA**

Nell'**articolo 12** viene definita una modalità di etichettatura obbligatoria per diverse apparecchiature che utilizzano gas fluorurato, nello specifico: pompe di calore, apparecchiature antincendio, commutatori elettrici, generatori di aerosol (esclusi quelli con applicazioni mediche), contenitori di gas, solventi, cicli Rankine a fluido organico.

L'etichetta deve contenere le seguenti informazioni:

- Un' indicazione che l'apparecchiatura o il prodotto contiene gas fluorurati ad effetto serra
- La denominazione del gas presente
- Quantità espressa in peso ed in CO<sub>2</sub> equivalenti ed il potenziale di riscaldamento globale
- In caso di commutatore elettrico un'indicazione che il tasso di perdita è inferiore a 0,1% l'anno
- Deve essere posta vicino ai punti in cui è contenuto il gas
- Vicino ai punti di ricarica o recupero

In assenza di etichettatura il prodotto non può essere immesso in commercio.

## PHASE DOWN DEGLI HFC

L'aspetto più significativo e innovativo dell'intero regolamento riguarda la fase di "phase down" degli HFC, comprese le miscele, e viene discusso nell'articolo 15 "Riduzione della quantità di idrofluorocarburi immessa in commercio". Citando il primo paragrafo dell'articolo: "La Commissione provvede affinché la quantità di idrofluorocarburi che i produttori e gli importatori possono immettere in commercio nell'Unione ogni anno non superi la quantità massima per l'anno in questione calcolata conformemente all'allegato 5." La fase di eliminazione si applica a tutti i produttori o importatori di almeno 100 tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalente di sostanza. L'allegato 5 fornisce le regole di calcolo per la quota totale di immissioni in commercio permesse a partire dal 2015. La quota di riferimento è quella media nel triennio 2009 -2012.

Anni	Percentuale per calcolare la quantità massima degli idrofluorocarburi da immettere in commercio e relative quote
2015	100 %
2016-17	93 %
2018-20	63 %
2021-23	45 %
2024-26	31 %
2027-29	24 %
2030	21 %

Tabella 10-PERCENTUALI MASSIME HFC

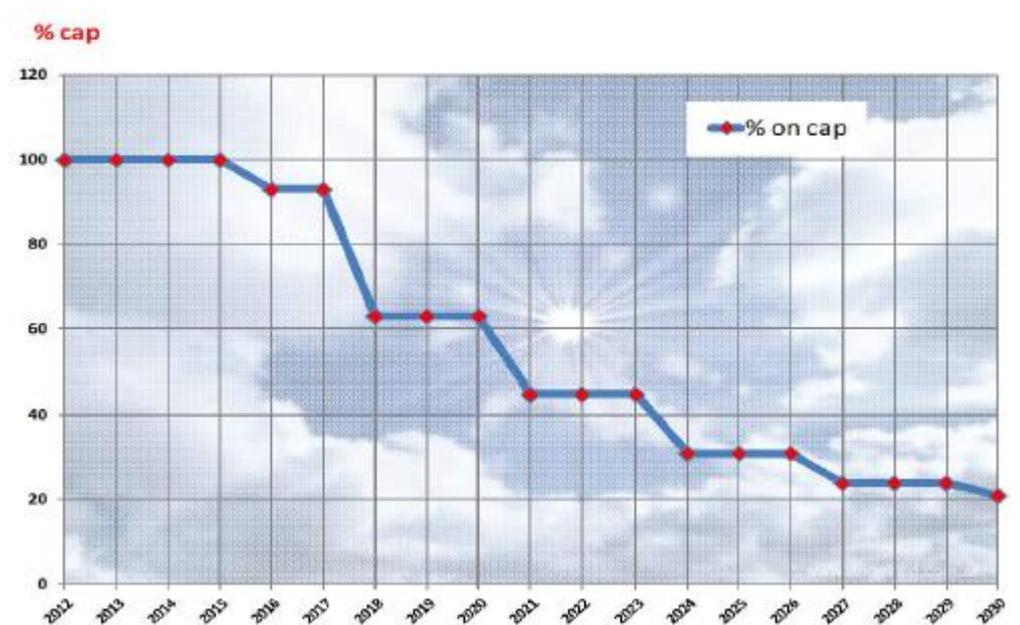


Figura 35-QUOTE MASSIME HFC; Rivoira refrigerants

Queste limitazioni non si applicano alle sostanze appartenenti alle seguenti categorie:

- idrofluorocarburi importati nell'Unione per essere distrutti;
- idrofluorocarburi usati come materia prima da un produttore o forniti direttamente da un produttore o da un importatore a imprese ai fini del loro utilizzo come materia prima;
- idrofluorocarburi forniti direttamente da un produttore o da un importatore a imprese ai fini dell'esportazione fuori dell'Unione, nei casi in cui tali idrofluorocarburi non siano successivamente resi disponibili a un'altra parte all'interno dell'Unione, prima dell'esportazione;
- idrofluorocarburi forniti direttamente da un produttore o da un importatore a imprese ai fini del loro utilizzo in materiale militare;
- idrofluorocarburi forniti direttamente da un produttore o da un importatore a un'impresa che li utilizza per l'incisione di materiale semiconduttore o la pulizia di camere adibite alla deposizione chimica da fase vapore nel settore della fabbricazione di semiconduttori;

- a partire dal 10 gennaio 2018, idrofluorocarburi forniti direttamente da un produttore o da un importatore a un'impresa produttrice di aerosol dosatori per la somministrazione di ingredienti farmaceutici.

Il procedimento dell'assegnazione delle quote alle diverse aziende interessate è definito nell'articolo 16 e nell'allegato 6. Il meccanismo è definito da diversi passaggi.

#### **STEP 1 DETERMINAZIONE QUOTE ASSEGNATE**

- 1) Determinazione della quantità da assegnare alle imprese per le quali è stato fissato un valore di riferimento: "Ogni impresa per la quale è stato fissato un valore di riferimento riceve una quota corrispondente all'89 % del valore di riferimento moltiplicato per la percentuale di riferimento per l'anno in questione."
- 2) Determinazione della quantità da assegnare alle imprese che non hanno immesso sostanze nel triennio 2009-2012 ma dichiarano di voler importare gas ad effetto serra nell'anno considerato. "La somma delle quote assegnate alle aziende con valore di riferimento è sottratta dalla quantità massima per l'anno in questione per determinare la quantità da assegnare alle imprese per le quali non è stato fissato un valore di riferimento e che hanno presentato una dichiarazione di immissione in commercio".

#### **STEP 2 CALCOLO**

- 1) Ogni impresa riceve un'assegnazione corrispondente alla quantità richiesta nella sua dichiarazione, ma non superiore a una quota percentuale della quantità da assegnare nella fase 1. La quota percentuale è calcolata dividendo 100 per il numero di imprese che hanno presentato la dichiarazione. La somma delle quote assegnate nella fase 1 è sottratta dalla quantità totale da assegnare per stabilire la quantità da assegnare nella fase 2.
- 2) Ogni impresa che non ha ottenuto il 100 % della quantità richiesta nella dichiarazione nella fase 1 riceve un'assegnazione supplementare corrispondente alla differenza tra la quantità richiesta e la quantità ottenuta nella fase 1. Tuttavia, tale assegnazione non deve superare la quota percentuale della quantità da assegnare nella fase 2. La

quota percentuale è calcolata dividendo 100 per il numero di imprese ammissibili all'assegnazione nella fase 2. La somma delle quote assegnate nella fase 2 è sottratta dalla quantità rimanente da assegnare dopo la fase 1 per stabilire la quantità da assegnare nella fase 3.

- 3) La fase 2 viene ripetuta fino a quando tutte le richieste sono soddisfatte oppure la quantità restante da assegnare nella fase successiva è inferiore a 500 tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalente.

### **STEP 3 DETERMINAZIONE DELLA QUANTITÀ DA ASSEGNARE ALLE IMPRESE CHE AVENDO UN VALORE DI RIFERIMENTO HANNO DICHIARATO LA QUANTITÀ AGGIUNTIVA NECESSARIA**

Per l'assegnazione delle quote per il periodo 2015-2017 la somma delle quote assegnate inizialmente è sottratta dalla quantità massima per l'anno in questione di cui all'allegato 5 ed esse vengono divise secondo il calcolo sopra descritto. Per l'assegnazione delle quote per il 2018 e successivamente per ogni anno, le imprese soggette di questo paragrafo vengono trattate come imprese che dichiarano la loro quantità di immissione per la prima volta (vedi STEP 1 punto 2).

Ragionando sulla base della media dei livelli di GWP di refrigeranti collocati sul mercato europeo ne deriva un interessante quadro sull'impatto della fase di eliminazione. Le stime sulla media del livello di GWP nell'UE puntano approssimativamente a 2300 di CO<sub>2</sub>-equivalente (nel 2015). É possibile trasformare queste percentuali nelle cifre di consumo medio di CO<sub>2</sub>-equivalente per ogni anno. (18)

La tabella sottostante definisce il valore GWP medio dei gas che potranno essere introdotti negli anni a venire. (20)

Anno	Phase down percentuale	Media CO2 equivalente
2015	100%	2300
2016-17	93%	2139
2018-20	63%	1449
2021-23	45%	1035
2024-26	31%	713
2027-29	24%	552
2030	21%	483

Tabella 11-CO2 MEDIO EQUIVALENTE

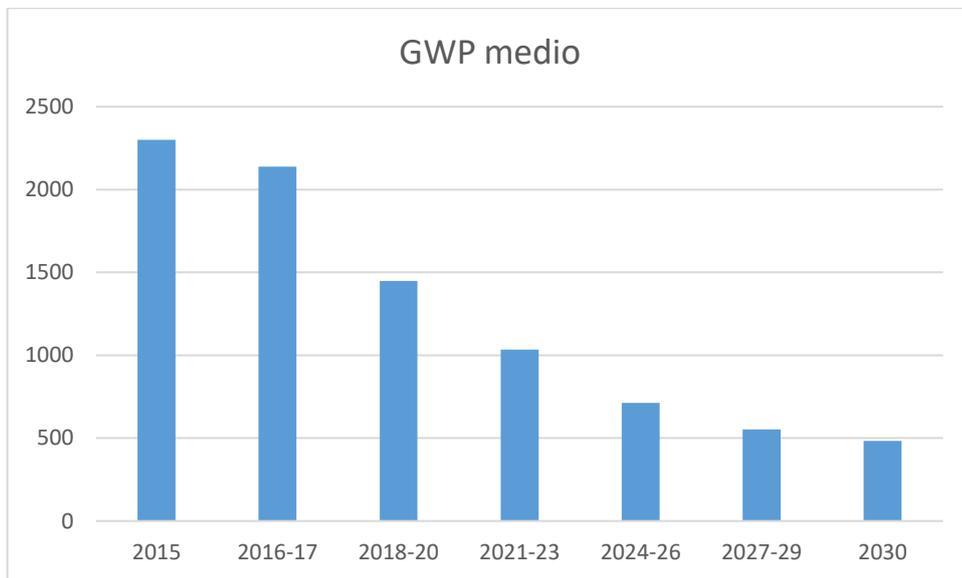


Figura 36-GWP MEDIO

Da questo grafico si può prendere un'indicazione sui tipi di refrigeranti che potranno essere messi in commercio nei prossimi anni, ad esempio già nel 2018 sarà difficile l'utilizzo dell'R410a (GWP= 2088) e dell'R134a (GWP= 1430).

Per la gestione delle quote viene introdotto un registro in cui vengono inseriti i diversi produttori e importatori con le loro rispettive quote, i trasferimenti di quota che sono avvenuti tra le imprese, i produttori e importatori che intendono presentare una dichiarazione per immettere gas nel mercato.

### UNI EN 378

La norma Europea UNI-EN 378 è una norma europea intitolata: "Impianti di refrigerazione e pompe di calore, requisiti di sicurezza e ambientali" ed è divisa in 4 parti.

- Requisiti di base, definizioni, criteri di classificazione e selezione
- Progettazione, costruzione, prova, marcatura e documentazione
- Sito di installazione e protezione delle persone
- Conduzione, manutenzione, riparazione e recupero

L'ultima versione della norma è quella del 2017. In questo passaggio verranno descritti gli aspetti salienti della norma ed in particolare quelli relativi ai refrigeranti alternativi, la loro introduzione e le pratiche da applicare nel loro utilizzo. Lo scopo generale della normativa è quello di fornire delle limitazioni, delle pratiche, e degli indici per minimizzare i danni collegati con gli impianti di refrigerazione e dall'utilizzo di fluidi refrigeranti.

Innanzitutto la norma Europea 378 è quella a cui si deve far riferimento se si ha a che fare con impianti di refrigerazione di qualsiasi tipo ed a seconda dei casi e del tipo di apparecchiature sono collegate altre direttive europee, come indicato nella figura seguente.

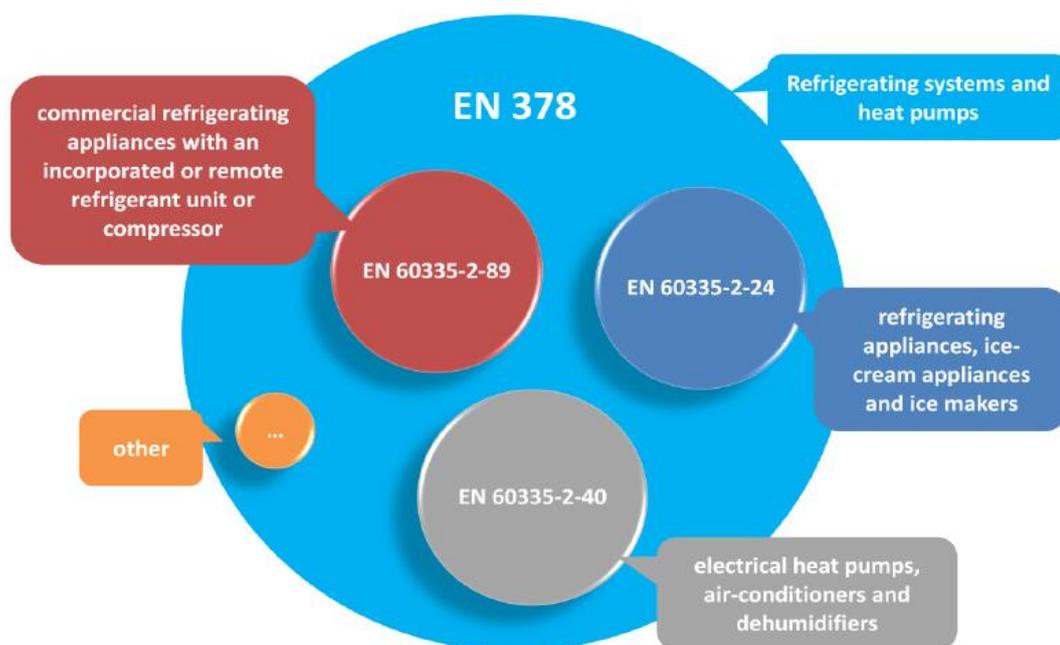


Figura 37-DIRETTIVE COLLEGATE CON EN378; (21)

La prima parte della norma introduce diverse definizioni e classificazioni delle apparecchiature di refrigerazione in modo da determinare diversi livelli di pericolosità e sicurezza e le procedure da applicare nei diversi casi.

Una prima classificazione molto significativa data dalla norma è lo scopo di utilizzo dell'impianto in oggetto, vengono definite 3 tipologie di utilizzo (vedi tabella).

Categories	General characteristics	Examples <sup>a</sup>
General occupancy A	Rooms, parts of buildings, building where — people may sleep; — people are restricted in their movement; — an uncontrolled number of people are present or to which any person has access without being personally acquainted with the necessary safety precautions.	Hospitals, courts or prisons, theatres, supermarkets, schools, lecture halls, public transport termini, hotels, dwellings, restaurants.
Supervised occupancy B	Rooms, parts of buildings, buildings where only a limited number of people may be assembled, some being necessarily acquainted with the general safety precautions of the establishment.	Business or professional offices, laboratories, places for general manufacturing and where people work.
Authorised occupancy C	Rooms, parts of buildings, buildings where only authorized persons have access, who are acquainted with general and special safety precautions of the establishment and where manufacturing, processing or storage of material or products take place.	Manufacturing facilities, e.g. for chemicals, food, beverage, ice, ice-cream, refineries, cold stores, dairies, abattoirs, non-public areas in supermarkets.

Tabella 12-CATEGORIE UTILIZZO IMPIANTI REFRIGERAZIONE; (22)

La categoria A è relativa a luoghi pubblici, o comunque luoghi accessibili da qualsiasi individuo in cui è possibile la presenza di molte persone contemporaneamente. La categoria B si riferisce a luoghi privati in cui solo determinate categorie di persone possono essere

presenti, ed in cui è necessario un determinato piano di sicurezza. La categoria C è riferita a luoghi in cui solo persone autorizzate hanno accesso e nei quali sono presenti precauzioni di sicurezza importanti.

Un secondo punto trattato nella norma è la caratterizzazione dei diversi sistemi in particolare viene fatta la distinzione tra sistemi diretti e sistemi indiretti. Nello specifico un sistema diretto è quello in cui il sistema contenente il fluido refrigerante è in comunicazione diretta con l'ambiente che va raffreddato o riscaldato, mentre in un sistema indiretto vi è un circuito intermedio attraversato da un fluido secondario che scambia con il fluido refrigerante e con l'ambiente interessato.

Nell'allegato C vengono definite le limitazioni nella quantità di carica di refrigerante presente in un impianto. Le quantità ammesse si basano su come è installata l'apparecchiatura nel luogo d'interesse.

- Macchinari allocati in uno spazio occupato
- Macchinari con compressore, ricevitore di liquido ed uno scambiatore allocati in uno spazio esterno o non occupato
- Macchinari con tutti i componenti contenenti fluido refrigerante posti in uno spazio non occupato o all'aria aperta.

Un secondo aspetto che interessa la quantità ammissibile di carica è la categoria del luogo in cui è presente il macchinario, classificazione fornita dalla tabella 12 precedentemente descritta. (20)

Un altro aspetto per la classificazione è se il macchinario sia di tipo diretto o indiretto. Infine un ultimo punto si riferisce alla tipologia di liquido refrigerante e alle sue caratteristiche di tossicità ed infiammabilità. A seconda delle caratteristiche della sostanza se essa risulta più tossica (limite di tossicità minore rispetto al limite di infiammabilità), o più infiammabile (limite di tossicità maggiore rispetto a quello di infiammabilità) la quantità di carica ammissibile viene definita in 2 modi diversi. Le tabelle seguenti forniscono due esempi di calcolo della quantità massima ammissibile nei casi di sostanze di categoria A1 (più tossica che infiammabile) e categoria A2L (non tossica e poco infiammabile).

Toxicity class	Access category		Location classification			
			I	II	III	IV
A	a		Toxicity limit × Room volume or see C.3		No charge restriction <sup>a</sup>	The charge requirements based on toxicity shall be assessed according to location I, II or III, depending on the location of the ventilated enclosure
	b	Upper floors without emergency exits or Below ground floor level	Toxicity limit × Room volume or see C.3			
		Other	No charge restriction <sup>a</sup>			
	c	Upper floors without emergency exits or Below ground floor level	Toxicity limit × Room volume or see C.3			
		Other	No charge restriction <sup>a</sup>			

Tabella 13 CARICA REFRIGERANTE CLASSE A1; (21)

Per limite di tossicità si considera il più basso tra i tre valori di RCL (Refrigerant concentration limit), QLAV (Quantity limit with additional ventilation), QLMV (Quantity limit with Minimum ventilation).

Refrigerant	Allowable concentration (kg/m <sup>3</sup> ) RCL	QLMV (kg/m <sup>3</sup> )	QLAV (kg/m <sup>3</sup> )
R-22	0.21	0.28	0.50
R-134a	0.21	0.28	0.58
R-407C	0.27	0.44	0.49
R-410A	0.39	0.42	0.42
R-744	0.072	0.074	0.18
R-32	0.061	0.063	0.15
R-1234yf	0.058	0.060	0.14
R-1234ze	0.061	0.063	0.15

Tabella 14 limiti di tossicità; (21)

Nel caso di una stanza di 30 m<sup>3</sup> in cui è presente un sistema di condizionamento che utilizza R410a il limite massimo della carica sarà:

$$M_{\max} = RCL \times V_{\text{stanza}} = 0,39 \times 30 = 11,7 \text{ kg}$$

Nel caso di sostanze classificate come A2L la carica massima dipende dalla sua infiammabilità e quindi si fa riferimento alla tabella seguente.

Flammability class	Access category	Location classification			
		I	II	III	IV
2L	a	Human comfort		No charge restriction <sup>c</sup>	Refrigerant charge not more than $m_3^b \times 1,5$
		According to C.2 and not more than $m_1^a \times 1,5$ or According to C.3 and not more than $m_3^b \times 1,5$			
	Other applications				
	20 % x LFL x Room volume and not more than $m_2^a \times 1,5$ or According to C.3 and not more than $m_3^b \times 1,5$				
	b	Human comfort			
		According to C.2 and not more than $m_1^a \times 1,5$ or According to C.3 and not more than $m_3^b \times 1,5$			
	Other applications				
	20 % x LFL x Room volume and not more than $m_2^a \times 1,5$ or according to C.3 and not more than $m_3^b \times 1,5$		20 % x LFL x Room volume and not more than 25 kg <sup>c</sup> or according to C.3 and not more than $m_3^b \times 1,5$		
	c	Human comfort			
According to C.2 and not more than $m_1^a \times 1,5$ or According to C.3 and not more than $m_3^b \times 1,5$					
20 % x LFL x Room volume and not more than $m_2^a \times 1,5$ or according to C.3 and not more than $m_3^b \times 1,5$		20 % x LFL x Room volume and not more than 25 kg <sup>c</sup> or according to C.3 and not more than $m_3^b \times 1,5$			
< 1 person per 10 m <sup>2</sup>		20 % x LFL x Room volume and not more than 50 kg <sup>a</sup> or according to C.3 and not	No charge restriction <sup>c</sup>		

Tabella 15 CARICA REFRIGERANTE CLASSE A2L; (21)

Le quantità  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  sono rispettivamente uguali a:

$$m_1 = 6m^3 \times \text{LFL}$$

$$m_2 = 26m^3 \times \text{LFL}$$

$$m_3 = 130m^3 \times \text{LFL}$$

LFL (Lower Flammable Limit) = la concentrazione minima alla quale la sostanza può incendiarsi

Essi indicano i limiti massimo oltre il quale la carica di una certa apparecchiatura in un determinato luogo indicati in tabella non può andare, a prescindere dal volume del luogo interessato.

La carica massima in un determinato volume viene calcolata con la formula seguente:

$$M_{\max} = 2,5 \times \text{LFL}^{5/4} \times h_0 \times A^{1/2}$$

$h_0$  = Altezza dell'installazione del macchinario

$A$  = Area della stanza

Per sistemi mobili, tipo condizionatori monoblocco trasportabili, la formula per definire la carica massima è la seguente:

$$M_{\max} = 0,25 \times \text{LFL} \times 2,2 \times A$$

Nel caso in cui il valore di carica massima è minore di  $m_1 \times 1,5$  allora il sistema è accettabile senza modifiche; se  $M_{max}$  è maggiore di  $m_1 \times 1,5$  e minore di  $m_2 \times 1,5$  è necessario introdurre un sistema di controllo aggiuntivo nell'impianto oltre il sistema di controllo fughe; se è compreso tra il valore di  $m_2 \times 1,5$  e  $m_3 \times 1,5$  sono necessari 2 sistemi di controllo aggiuntivi oltre il sistema di controllo fughe; se  $M_{max}$  supera il valore  $m_3 \times 1,5$  la quantità della carica non è accettabile. I sistemi di controllo possono essere: sistemi di aereazione, o sistema di valvole che isolano il circuito in cui è presente il refrigerante.

Il grafico seguente definisce l'esempio di carica massima per l'R1234ze in cui si distinguono i limiti in cui è presente una misura di controllo aggiuntiva o 2 misure di controllo aggiuntive.

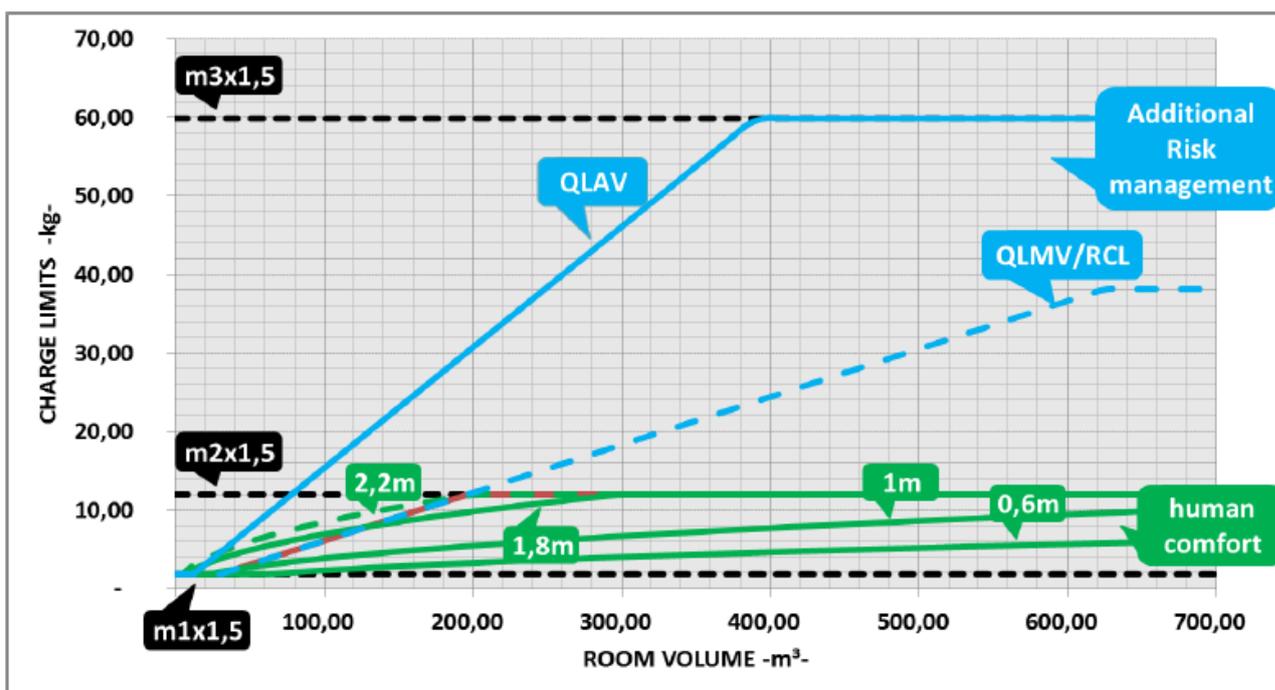


Figura 38 SCHEMA LIMITI CARICA MASSIMA REFRIGERANTE; (21)

La seconda parte della norma UNI-EN 378 si concentra sulla progettazione e costruzione degli impianti frigoriferi e di pompe di calore. Innanzitutto vengono definite le direttive standard che ogni componente che fa parte dei sistemi in oggetto deve rispettare. Si specifica che per le pompe di calore vanno indicati:

- la ditta di produzione
- l'applicazione del macchinario
- a pressione massima di esercizio

- il numero seriale
- l'anno di produzione
- il tipo di refrigerante
- la quantità di refrigerante.

I diversi componenti devono superare i seguenti test durante la produzione: test in pressione, test di durezza e test funzionale. Vengono indicati diversi parametri per il dimensionamento dei diversi componenti e le condizioni per l'introduzione di diversi sistemi di sicurezza, in particolare i sistemi di protezione per le alte pressioni di esercizio. Viene introdotto l'obbligo di introdurre indicatori di pressione ed indicatori di livello nel ricevitore di liquido nei seguenti casi:

- sistemi che utilizzano più di 100 kg di refrigerante di categoria A1
- sistemi che utilizzano più di 25 kg di refrigerante categoria A2 A2L B1 o B2
- sistemi che utilizzano più di 2,5 kg di refrigerante categoria B3

Nell'allegato A vengono introdotte informazioni aggiuntive per i sistemi di refrigerazione e pompe di calore che utilizzano ammoniaca R717. I sistemi con una carica di refrigerante superiore a 50 kg devono avere un sistema di spegnimento ed isolamento dei componenti in cui vi è una grande presenza di fluido come il ricevitore di liquido, lo scambiatore di calore e l'accumulatore; sono inoltre necessarie due valvole di sicurezza in caso di pressione troppo elevata. Per i sistemi con più di 300 kg di carica di refrigerante è necessaria l'introduzione di un controllo remoto per lo spegnimento del sistema in caso di malfunzionamento che deve funzionare sia in maniera automatica che in maniera manuale, la pompa deve essere ermetica o dotata di una doppia copertura di sicurezza.

La terza parte dell'EN 378 si focalizza sulla caratterizzazione del luogo in cui è posizionata l'apparecchiatura e delle prerogative di sicurezza necessarie nei diversi ambienti. Vengono presentate le diverse possibilità di locazione: aria aperta, sala macchine, sale occupate, sale non occupate, impianto posto in una zona chiusa e ventilata. Vengono date informazioni dettagliate sul concetto di sala macchine. Alcuni accorgimenti che devono essere presi in una sala macchine:

- l'eventuale fuoriuscita di gas refrigerante non deve andare verso le stanze adiacenti ma essere indirizzato verso l'esterno

- in caso di pericolo deve essere possibile lasciare la stanza in velocità e completa sicurezza, tramite porta antipanico
- Nessuna sostanza infiammabile può essere lasciata nella stanza oltre il fluido lubrificante per la pompa ed il gas refrigerante
- È necessaria l'introduzione di una ventilazione meccanica
- Le tubazioni dell'impianto di ventilazione devono essere adeguatamente isolate
- Un sistema di spegnimento di emergenza dell'impianto deve essere posto all'interno e all'esterno dell'impianto
- Deve esserci la disponibilità di un sistema antincendio

Vengono specificate accorgimenti nel caso di refrigeranti infiammabili: materiali comburenti non devono essere presenti nella stanza in cui si trova il refrigerante, le superfici non devono avvicinarsi a meno di 100°C dalla temperatura di autoaccensione della sostanza. Nel caso in cui sia presente una quantità di sostanza refrigerante superiore 25 kg è necessario introdurre dei sensori che rilevano quando si raggiunge il 25% dell'LFL o il 50% del limite di tossicità ed avvertono il responsabile d'impianto tramite un allarme. Diversi equipaggiamenti sono necessari a seconda del tipo di pericolo e del tipo di sostanza presente. Per tutti i tipi di refrigeranti sono necessari guanti e occhiali protettivi, in caso di fluidi tossici classificati B2 è necessaria anche una maschera respiratoria per il filtraggio dell'aria.

La quarta ed ultima parte si concentra sul funzionamento la manutenzione, la riparazione ed il recupero delle attrezzature refrigeranti. Viene definita la necessità da parte del responsabile del sistema di refrigerazione di mantenere una documentazione precisa delle caratteristiche del macchinario e degli interventi effettuati. Nello specifico vanno registrati:

- I dettagli delle riparazioni e degli interventi eseguiti
- La quantità ed il tipo di refrigerante sostituita e trasferita negli interventi
- I dettagli del refrigerante riutilizzato
- Sostituzione e riparazione di componenti
- Risultati dei test periodici
- Particolari periodi di non utilizzo

Vengono trattate nello specifico le procedure di manutenzione e riparazione la tabella seguente raggruppa i punti principali indicati dalla norma relativi ai due aspetti.

<b>MANUTENZIONE</b>	<b>RIPARAZIONE</b>
Minimizzazione dei rischi per persone e cose Minimizzazione uso di energia Rilevamento di perdite o malfunzionamenti e risoluzione dei problemi Lo scopo ed il funzionamento del sistema va mantenuto Test di tutti i sistemi di sicurezza "leakage test" Controllo del livello di carica del refrigerante Test funzionale dell'impianto	Fare l'analisi di rischio Indottrinamento del personale sul problema Disconnessione e isolamento del componente difettoso Scarica del circuito Pulitura del sistema Effettuazione della riparazione o sostituzione Test del componente riparato o sostituito Ricarica del refrigerante
Entrambi gli interventi vanno fatti da personale competente riguardo a sistemi frigoriferi e certificato	

*Tabella 16-MANUTENZIONE E RIPARAZIONE*

In caso di sostituzione di tipologia di fluido refrigerante va rispettata la procedura indicata dalla norma. In primo luogo vanno fatti i controlli sulla compatibilità del nuovo tipo di refrigerante con il sistema in oggetto ed in particolare va controllata: la compatibilità con l'olio lubrificante utilizzato e la buona condizione dell'olio presente nel sistema, i livelli di pressione di utilizzo dei due refrigeranti, verificare la capacità del motore, e l'idoneità del ricevitore di liquido. Nella sostituzione va controllato che il nuovo refrigerante sia effettivamente entrando nel circuito tramite i rilevatori di livello, va evitato il contatto tra nuovo refrigerante ed i residui del vecchio gas e del vecchio olio (se sostituito), recuperare il vecchio gas refrigerante.

Viene definita la procedura per il riciclo o l'utilizzo del refrigerante estratto da un macchinario, essa è descritta dal seguente diagramma a blocchi.

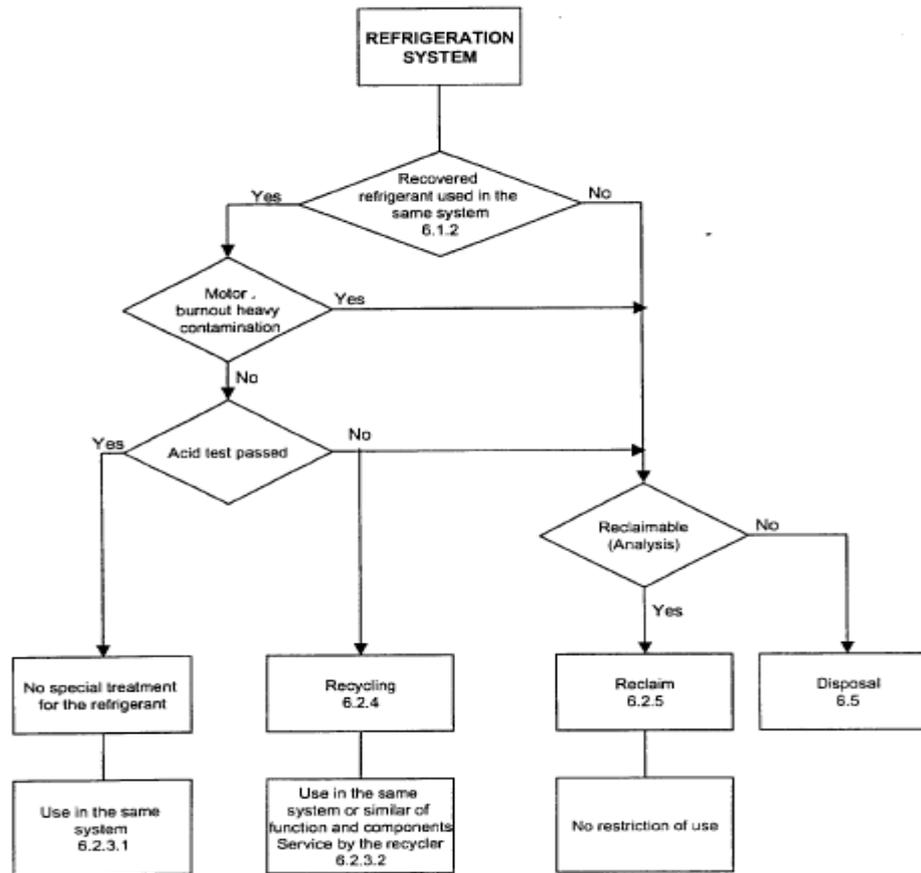


Figura 39 SCHEMA RECUPERO REFRIGERANTE; (22)

Il fluido recuperato (recovery) da un macchinario deve passare il test acido per verificare il livello di contaminazione presente a causa dell'olio esausto del compressore. Se il test non viene passata il fluido va bonificato (reclaim) ed in seguito può essere utilizzato per qualsiasi scopo, se la bonifica non è possibile il fluido va eliminato (disposal). Se il test dell'acido viene passato il fluido può essere utilizzato direttamente in un altro macchinario simile a quello da cui è stato prelevato. Se la contaminazione non è importante vengono effettuati dei piccoli trattamenti che permettono il riciclaggio (recycling) del fluido che può essere utilizzato in sistemi simili a quello da cui proviene. La procedura di trasferimento del refrigerante è definita dalla norma in maniera precisa. Nella fase della scarica se non è possibile usufruire del compressore del sistema per far fuoriuscire il refrigerante si deve utilizzare l'equipaggiamento di recupero del refrigerante, la pressione del circuito va portata a 0,3 bar assoluti; il refrigerante va messo in contenitori specifici per il tipo di fluido, non vanno mischiati diversi refrigeranti nello stesso contenitore, ed esso va etichettato con una dicitura che specifica la sostanza, la quantità ed il fatto che è stata recuperata da un sistema; inoltre si evidenzia l'importanza di non riempire i container oltre la loro capacità in quanto

comporterebbe pressioni rischiose. I test di controlli delle fughe devono essere fatti periodicamente e la norma è allineata con la direttiva F-Gas e con le tempistiche definite nella Tabella 7. È presente un capitolo specifico per i lavori di riparazione e manutenzione in caso di refrigerante infiammabile. In esso si specifica che vi è la necessità di fare controlli specifici sui componenti elettrici in modo da evitare che danneggiamenti dei fili o di altri componenti possono generare scintille che fungano da avviatore per incendiare il refrigerante. In caso di riparazione ad impianti che contengono fluidi infiammabili vanno considerati gli aspetti presenti nella tabella seguente.

<p style="text-align: center;"><b>Fasi preliminari per effettuare una riparazione in apparecchiature frigorifere che contengono gas infiammabili</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Assicurarsi che non ci siano fluidi infiammabili posizionati nella stanza (oltre il fluido nell'apparecchiatura)</li> <li>• Assicurarsi che ci siano sistemi antincendio</li> <li>• Assicurarsi che la stanza si ben ventilata</li> <li>• Assicurarsi che i sistemi di rilevamento delle fughe funzionano</li> <li>• Assicurarsi che il personale sia correttamente formato</li> <li>• Vuotare il circuito frigorifero</li> <li>• Pulirlo con gas inerte</li> <li>• Portare la pressione a 0,3 bar</li> <li>• Far rifluire gas inerte</li> <li>• Iniziare la lavorazione</li> </ul>
--	--

*Tabella 17 FASI PRELIMINARI RIPARAZIONE*

## REFRIGERANTI ALTERNATIVI

A seguito delle normative internazionali sopra descritte la comunità scientifica si è mossa per trovare refrigeranti alternativi con ODP nullo e GWP basso che possano sostituire i CFC gli HCFC e gli HFC in maniera efficace. La strada intrapresa risulta molto complessa in quanto non esiste in natura una sostanza che unisce l'efficacia energetica dei vecchi refrigeranti e la sostenibilità ambientale. Le soluzioni che sono state introdotte sono di 4 tipi:

- Refrigeranti naturali
- Miscelazione di diversi refrigeranti

- HFO (idro-Fluoro-Olefine)
- HFC con basso GWP

La reintroduzione dei refrigeranti naturali, può essere visto come un “ritorno alle origini” in quanto erano usati prima della scoperta dei gas Freon. Di conseguenza vi è già una conoscenza pregressa sul loro utilizzo e sulla loro efficacia, che è sicuramente minore. Le miscele di diversi refrigeranti è un’opzione interessante in quanto è possibile combinare più sostanze, alcune con ottime caratteristiche termodinamiche (basso volume specifico, alta entalpia di evaporazione) ed altre con ottime caratteristiche ambientali (basso GWP, ODP nullo) in modo da ottenere una miscela intermedia che possa risultare un buon compromesso. Gli HFO sono sostanze sintetiche composte da atomi di Fluoro, Idrogeno ed un doppio legame Carbonio. Come soluzione intermedia prima del bando completo vengono utilizzati HC a basso GWP un esempio è l’R32.

Alcuni esempi delle diverse soluzioni vengono raggruppati nella seguente tabella.

	Tipo	Fattori caratterizzanti	GWP <sup>2</sup>	Temp. Sat. <sup>3</sup>	Campi d’impiego
R744	Anidride carbonica, CO <sub>2</sub>	Alte pressioni	1	-78 °C	Refrigerazione commerciale, pompe di calore, apparecchiature monoblocco
R717	Ammoniaca, NH <sub>3</sub>	Tossica, media infiammabilità	0	-33 °C	Industriale
R32	Idrofluorocarburo, HFC	Media infiammabilità	675	-52 °C	Condizionatori split
R1234ze	HFC insaturo (idro-fluoro-olefine, HFO)	Media infiammabilità	7	-19 °C	Chiller, condizionatori split, apparecchiature monoblocco
R600a	Isobutano, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , idrocarburo (HC)	Infiammabile	3	-12 °C	Refrigeratori domestici e piccolo commerciali
R290	Propano, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , idrocarburo (HC)	Infiammabile	3	-42 °C	Chiller, apparecchiature monoblocco
R1270	Propilene, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , idrocarburo (HC)	Infiammabile	3	-48 °C	Chiller, apparecchiature monoblocco

Tabella 18-REFRIGERANTI ALTERNATIVI; (19)

Le maggiori problematiche riguardo ai refrigeranti alternativi sono la loro infiammabilità e tossicità, ed alle alte pressioni di esercizio. (19)

## TOSSICITÀ

La tossicità di una sostanza viene classificata su 2 livelli A e B, il livello A indica bassa tossicità che si definisce come una sostanza che con una concentrazione di 400 ml/m<sup>3</sup> non provoca danni a persone che ne entrano in contatto per 8 ore al giorno, per un totale di 40 ore settimanali. Il livello B indica alta tossicità e definisce sostanze che, ad una concentrazione di 400ml/m<sup>3</sup>, risultano pericolose per persone che ne entrano in contatto per 8 ore al giorno per un totale di 40 ore settimanali.

## INFIAMMABILITÀ

L'infiammabilità è classificata su 4 livelli: 1, 2, 2L, 3. Nello specifico la codificazione è fornita secondo i criteri espressi in tabella.

Classificazione di sicurezza	Limite di infiammabilità inferiore, volume % in aria	Calore di combustione, J/kg	Propagazione di fiamma
<b>1</b>	Nessuna propagazione di fiamma in prove condotte a 60 °C e 101,3 kPa		
<b>2, bassa infiammabilità</b>	> 3,5	< 19.000	Presenza di propagazione di fiamma in prove condotte a 60° C e 101,3 kPa
<b>2L, bassa infiammabilità, proposta di sotto classificazione</b>	> 3,5	< 19.000	Presenza di propagazione di fiamma in prove condotte a 60 ° C e 101,3 kPa e velocità di combustione ≤ 10 cm/s a 23 °C e 101,3 kPa
<b>3, alta infiammabilità</b>	≤ 3,5	≥ 19.000	Presenza di propagazione di fiamma in prove condotte a 60 ° C e 101,3 kPa

Tabella 19-CRITERI LIVELLI DI INFIAMMABILITÀ; (19)

Combinando le due caratteristiche si ottiene lo schema riassuntivo seguente che esprime i diversi livelli di tossicità ed infiammabilità. (19)

## ISO 817 Refrigerant Classification Scheme

<b>A3</b>	<b>B3</b>	<b>Higher Flammability</b>
<b>A2</b>	<b>B2</b>	<b>Flammable</b>
<b>A2L</b>	<b>B2L</b>	<b>Lower Flammability</b>
<b>A1</b>	<b>B1</b>	<b>Non-Flammable</b>
<b>Lower Toxicity</b>	<b>Higher Toxicity</b>	

Tabella 20-INFIAMMABILITÀ E TOSSICITÀ; (21)

Nella tabella seguente vengono definite le classificazioni di tossicità ed infiammabilità dei diversi refrigeranti alternativi. (21)

<b>Refrigerante</b>	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	R32	HFO	R600a	R290	R1270
<b>Classificazione</b>	A1	B2L	A2L	A2L	A3	A3	A3

Tabella 21-LIVELLI INFIAMMABILITÀ E TOSSICITÀ REFRIGERANTI ALTERNATIVI

Ogni sostanza ha un diverso campo di impiego e a seconda delle sue caratteristiche chimiche e fisiche può essere più adatta ad una certa apparecchiatura. Lo scopo di questa tesi è focalizzare l'attenzione sull'utilizzo negli impianti di condizionamento ed in particolare nelle pompe di calore. Nella tabella seguente viene definita l'idoneità dei diversi refrigeranti alternativi all'utilizzo nei sistemi di interesse. Il verde indica che la sostanza ha caratteristiche ottimali, il giallo definisce che la sostanza può essere utilizzata ma comporta delle limitazioni, il rosso indica che la sostanza non è adatta.

Refrigerante	Condizionatori split / pompe di calore
R744	
R717	
R32	
R1234ze	
R600a	
R290 and R1270	

Tabella 22-REFRIGERANTI ALTERNATIVI UTILIZZABILI NELLE POMPE DI CALORE; (19)

Per l'applicazione nelle pompe di calore le sostanze più indicate sono quindi gli HFO (R1234ze) e gli HFC a basso GWP (R32); risultano utilizzabili la CO<sub>2</sub> (R744) ed i diversi idrocarburi R600a(isobutano), R290 (propano), R1270 (propilene); non è invece adatta l'ammoniaca (R717) che può essere più adatta per chiller di grandi dimensioni.

## CO<sub>2</sub>

Tra i refrigeranti naturali esistenti l'anidride carbonica è molto promettente in quanto non risulta infiammabile, tossica o cancerogena. Inoltre l'utilizzo della CO<sub>2</sub> come refrigerante può essere uno sviluppo interessante collegato ai sistemi di cattura dell'anidride carbonica in modo da influenzare positivamente i cambiamenti climatici. La CO<sub>2</sub> era usata come refrigerante naturale agli inizi del '900 e dopo l'introduzione dei gas alogenati era stata accantonata. Il primo ad interessarsi in maniera specifica di una reintroduzione della CO<sub>2</sub> come refrigerante era stato Lorentzen nel 1994 con il suo studio: "The use of natural refrigerants: a complete solution to the CFC/HCFC predicament" in cui con i suoi studi afferma l'efficienza di produzione di acqua calda e contemporaneo condizionamento dell'aria sfruttando la CO<sub>2</sub> come fluido termovettore. (22)

La CO<sub>2</sub> ha un valore di ODP pari a zero ed un GWP pari ad 1, infatti la scala del GWP fa riferimento alla CO<sub>2</sub>. La CO<sub>2</sub> ha una temperatura critica molto bassa pari a 31°C; una capacità di raffreddamento alta rispetto ad altri refrigeranti, le temperature di scarico del

circuito sono molto più alte rispetto ad altri refrigeranti. Queste caratteristiche comportano una serie di vantaggi ma anche degli svantaggi. L'alta capacità frigorifera permette una quantità di carica necessaria per l'impianto molto minore in quanto il fluido è in grado di scambiare molto più calore in relazione al suo quantitativo, di conseguenza un impianto a CO<sub>2</sub> necessita di tubazioni più piccole e soprattutto di un compressore con cilindrata fino a 5 volte minori rispetto a quelli usati nelle pompe di calore con refrigeranti tradizionali. Gli aspetti più critici per l'utilizzo della CO<sub>2</sub> sono le alte temperature di esercizio, la bassa temperatura critica che porta il condensatore a lavorare in una zona in cui la CO<sub>2</sub> rimane completamente gassosa, e nonostante la sua atossicità la CO<sub>2</sub> ha caratteristiche asfissianti. In luoghi chiusi occupati da persone dove si possono registrare concentrazioni che possono pregiudicare tentativi di fuga è necessario installare un sistema di rilevamento delle perdite fisso. Si raccomanda di impostare un livello di allarme al 50% del Limite di Esposizione di Tossicità Acuta (ATEL).

La bassa temperatura critica comporta che il ciclo frigorifero caratteristico per la CO<sub>2</sub> è spesso un ciclo transcritico, ossia la zona di condensazione nello scambiatore di alta temperatura si trova in una zona in cui la CO<sub>2</sub> è completamente gassosa.

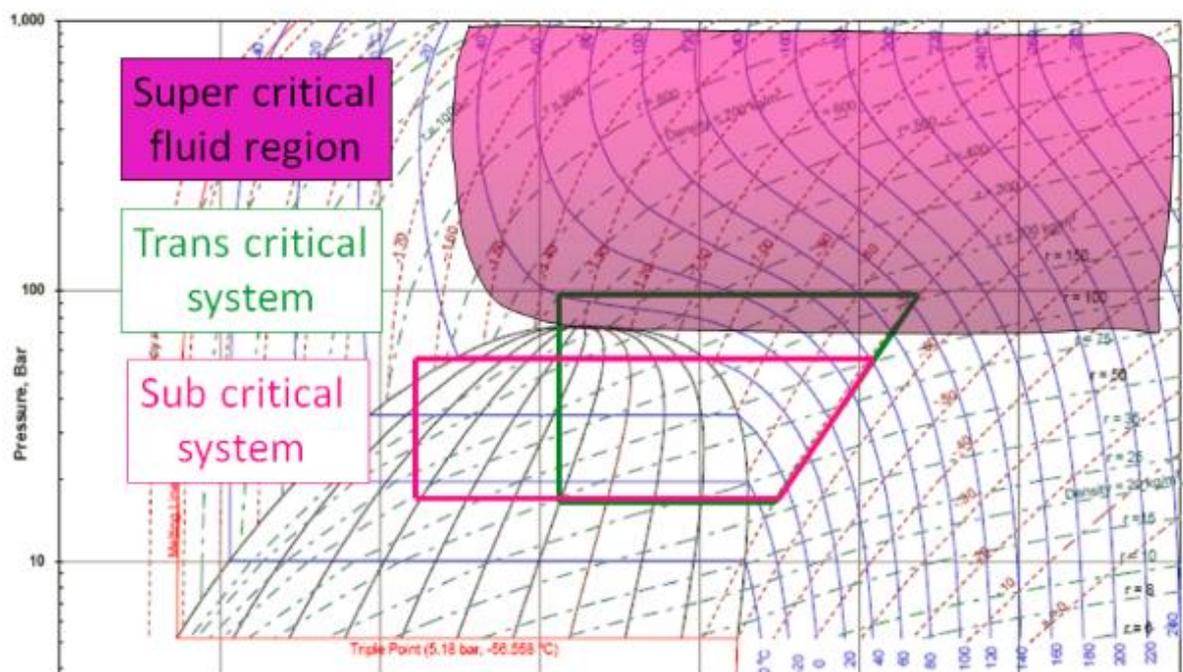


Figura 40-CICLO SUBCRITICO E TRANSCRITICO; (19)

La CO<sub>2</sub> può lavorare sia in maniera transcritica nelle apparecchiature in cui l’anidride carbonica è l’unico fluido refrigerante sia in maniera subcritica negli impianti a cascata in cui sono presente 2 o più stadi e nel primo stadio è presente un circuito a CO<sub>2</sub> che lavora in maniera subcritica e cede il calore al secondo stadio in cui è presente un altro refrigerante, solitamente HFC, che assorbe il calore ceduto dalla CO<sub>2</sub> ed evapora. Lo sviluppo in un ciclo transcritico comporta dei cambiamenti importanti nell’impianto: nelle tubazioni a valle dello scambiatore in cui fluisce un gas, nello scambiatore che deve essere idoneo per far fluire non più un fluido bifase, ma un fluido completamente in fase gassosa, e soprattutto nel compressore che deve essere un compressore transcritico.

Un componente che richiede una progettazione diversa rispetto alle classiche pompe di calore subcritiche è lo scambiatore nel quale il fluido cede calore che non è più un condensatore ma viene chiamato gas cooler, in quanto nelle pompe di calore “classiche” il fluido refrigerante condensa e quindi la sua temperatura resta perlopiù costante, mentre nelle pompe di calore transcritiche il fluido rimane nella sua forma gassosa e quindi lo scambio di calore avviene sotto forma di calore sensibile e si ha un glide rilevante della temperatura.

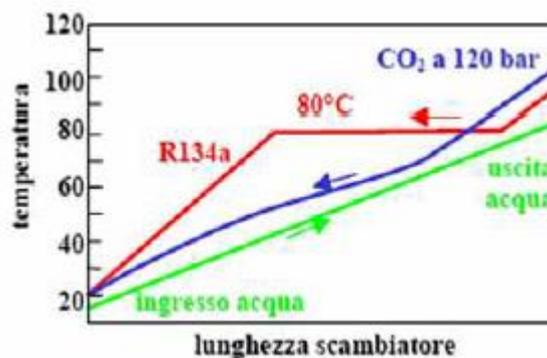


Figura 41 ANDAMENTO TEMPERATURE NEL CONDENSATORE CON R134A E R717; (24)

È importante accoppiare al meglio gli andamenti di temperatura dell’acqua da riscaldare e del refrigerante che va a raffreddarsi. (23) La pompa di calore a CO<sub>2</sub> lavorando in maniera transcritica permette un accoppiamento molto migliore e quindi un’efficacia di scambio termico maggiore rispetto a quelle che utilizzano fluidi convenzionali. Le pompe di calore a ciclo transcritico sono in grado di scaldare acqua fino a 90°C, a differenze dell’applicazione dei fluidi frigoriferi tradizionali la cui temperatura di riscaldamento si attesta attorno ai 65°C,

mantenendo valori di COP abbastanza alti attorno al 4. Sfruttando il raffreddamento da 100 °C a 20°C, a 120 bar, subito dall'anidride carbonica nel gas cooler, è possibile riscaldare l'acqua sanitaria da 15 °C a 80 °C mediante uno scambiatore di calore in controcorrente in maniera molto efficiente. Se, infatti, per ottenere lo stesso obiettivo, a parità di superficie di scambio termico, si decidesse di utilizzare una pompa di calore a R134a, si verrebbe ad avere la condensazione dell'R134a a 80 °C e, quindi, un coefficiente di scambio termico nettamente più modesto. È quindi possibile ottenere salti di temperatura del fluido secondario più elevati nel gas cooler. In particolare l'utilizzo della CO2 come refrigerante risulta molto efficiente nelle pompe di calore che si interfacciano con acqua che deve scaldarsi in maniera significativa (acqua calda domestica), in quanto le curve di temperatura dei due fluidi nel gas cooler sono molto simili.

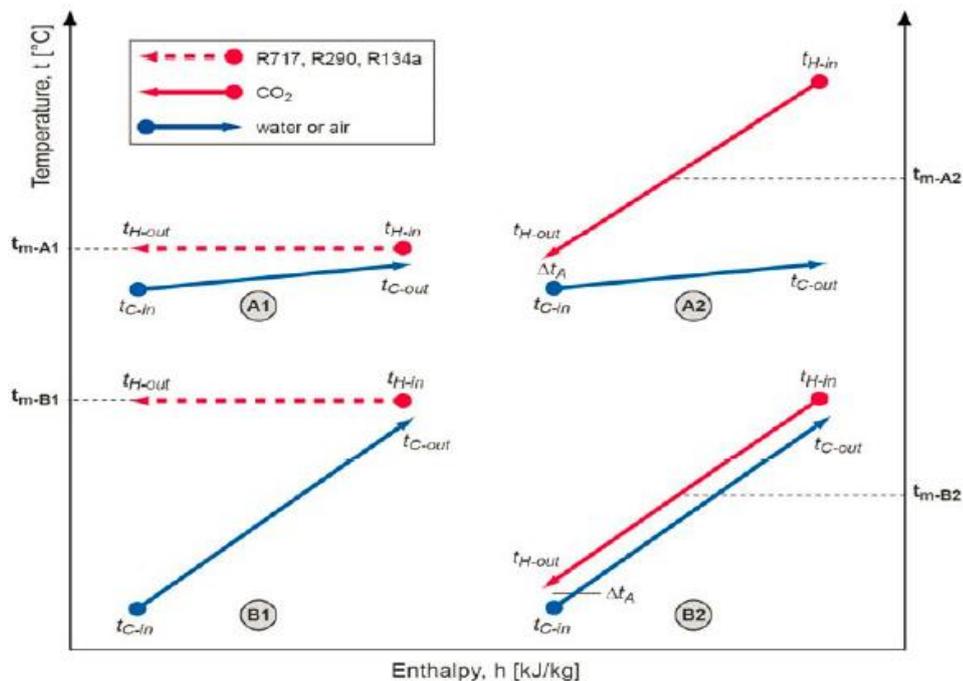


Figura 42 FITTING DELLE TEMPERATURE CON DIVERSI REFRIGERANTI

Il gas cooler deve avere caratteristiche specifiche che includono l'efficienza termica, l'economicità, la compattezza ma nel caso della CO2 deve soprattutto contenere il fluido per evitare perdite e resistere ad alte pressioni. Lo studioso Taira S. nel suo lavoro introduce 3 tipi di scambiatori di calore adatti per le pompe di calore alimentate a CO2: tubi doppi (double tube), tubi lisci (smooth tube) e tubi affossati (dimple tube). (22)

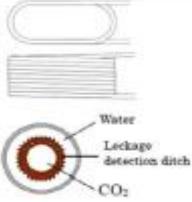
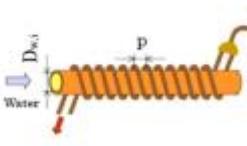
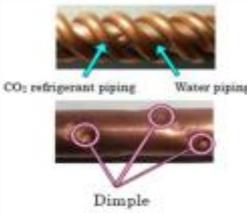
Spec	Former type	New type	
	Double tube	Smooth tube ( initial time )	Dimple tube ( latest )
Outline of shape			
Capacity ratio	1.00	0.89	0.89
Weight ratio	1.00	0.74	0.64
Performance	1.00	1.00	1.00

Figura 43 TUBAZIONI CONDENSATORE CON CO<sub>2</sub>; (23)

La prima soluzione comporta uno scambiatore troppo pesante e quindi le due soluzioni successive sono state introdotte. La soluzione a tubi lisci in cui nel tubo interno passa l'acqua da riscaldare ed il tubo esterno più piccolo viene avvolto intorno al primo a spirale e viene fatta fluire la CO<sub>2</sub>. La soluzione con tubi con fossette è un ulteriore miglioramento.

L'introduzione degli avvallamenti ha un doppio effetto benefico. Aumenta la superficie di scambio tra i due tubi e soprattutto crea dei vortici lungo la superficie interna dei tubi del circuito ad acqua che aumentano notevolmente lo scambio termico, questo assume una grande valenza in quanto le maggiori resistenze termiche le si hanno nel circuito acqua.

L'aspetto più distintivo e più critico per l'impianti a CO<sub>2</sub> sono le alte pressioni di esercizio, la pressione di scarico (in uscita dal compressore) può arrivare fino a 130 bar e la pressione media di esercizio è circa 65 bar. (19) Sono quindi necessari componenti molto resistenti alla pressione e soprattutto compressori che riescano a fornire questo livello di pressione. I compressori maggiormente usati nel mercato sono quelli rotativi, swing e scroll. Il compressore rotativo è quello comunemente usato nelle pompe di calore classiche ed è stato leggermente modificato per l'utilizzo con la CO<sub>2</sub> ad alte pressioni, introducendo la struttura flessibile del vano del cilindro ed un rivestimento del vano. Il compressore swing è stato introdotto da Masahide nella 18esima conferenza sull'ingegneria dei compressori, esso permette di avere una tenuta molto maggiore e diminuire di molto le possibilità di perdite di fluido.

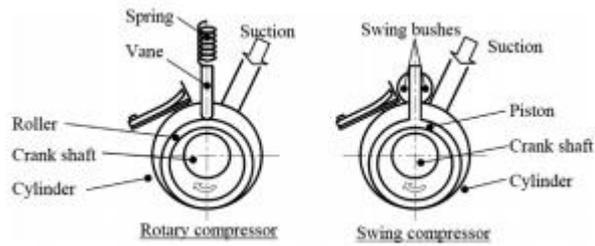


Figura 44 ROTARY COMPRESSOR E SWING COMPRESSOR; (23)

Il salto di pressioni necessario in un sistema transcritico è molto elevato si passa mediamente da 20 bar a circa 100 bar. Questo può portare ad un aumento delle perdite di gas e a perdite meccaniche del compressore. Per questo negli ultimi anni è stata introdotta una compressione a più stadi per limitare queste inefficienze. È stata studiata una soluzione con compressione a 2 stadi, gli studi hanno rivelato che questo comporta un'efficacia del sistema molto più significativa. Gli studiosi Suzai, Tadanoe e Yamasaki hanno sviluppato un compressore rotativo a due stadi che comporta una maggiore affidabilità e resistenza rispetto a quello ad uno stage, un minor peso in quanto la zona della prima fase di compressione necessita di meno materiale rispetto a quella ad alta pressione ed una maggiore efficacia, la COP può avere un aumento del 17%. Nelle figure seguenti vengono esposti un semplice schema del compressore a 2 stadi ed il modo in cui si modifica il ciclo della pompa di calore.

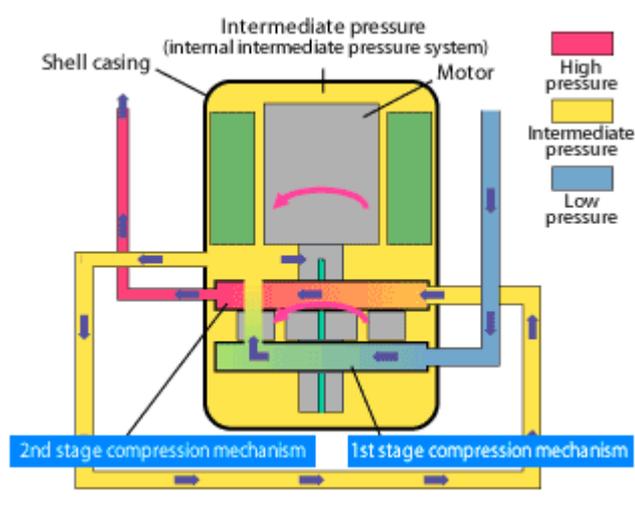


Figura 45 COMPRESSORE A 2 STADI

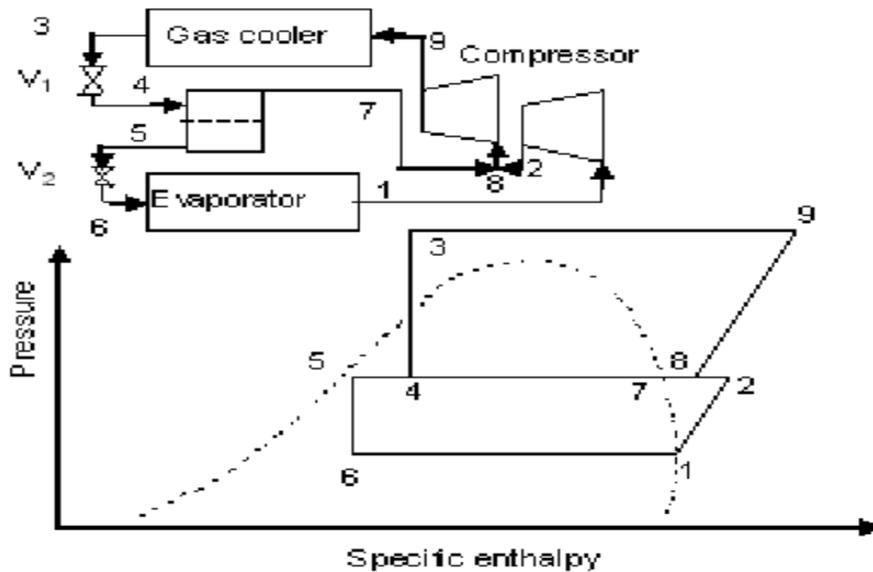


Figura 46 CICLO FRIGORIFERO A 2 STADI

Muovendosi sul grafico si nota che il primo stadio di compressione avviene nel tratto 1-2, dopodiché, il fluido viene compresso nuovamente nel tratto 8-9. Viene divisa in due stadi anche l'espansione in questo modo è possibile recuperare energia tramite un ejector o un espansore e fornirla al compressore. Introducendo questi sistemi si può avere un risparmio energetico di circa il 20 %. (24)

Le pompe di calore a CO<sub>2</sub> possono raggiungere COP abbastanza significative grazie alle caratteristiche termodinamiche favorevoli del fluido. Il valore della COP dipende da 4 aspetti.

- La temperatura di evaporazione
- L'efficienza isentropica del compressore
- La temperatura media della CO<sub>2</sub> nel gas cooler, che è definita dalla temperatura in ingresso, regolata dalla pressione in uscita dal compressore, e dalla temperatura in uscita del gas cooler
- Presenza di recuperi di energia durante l'espansione: ejector o espansore.

Il grafico seguente descrive la variazione del valore della COP a seconda dei parametri definiti in precedenza. Si considerano fissate l'efficienza isentropica uguale al 60% e la temperatura di evaporazione a -5°C

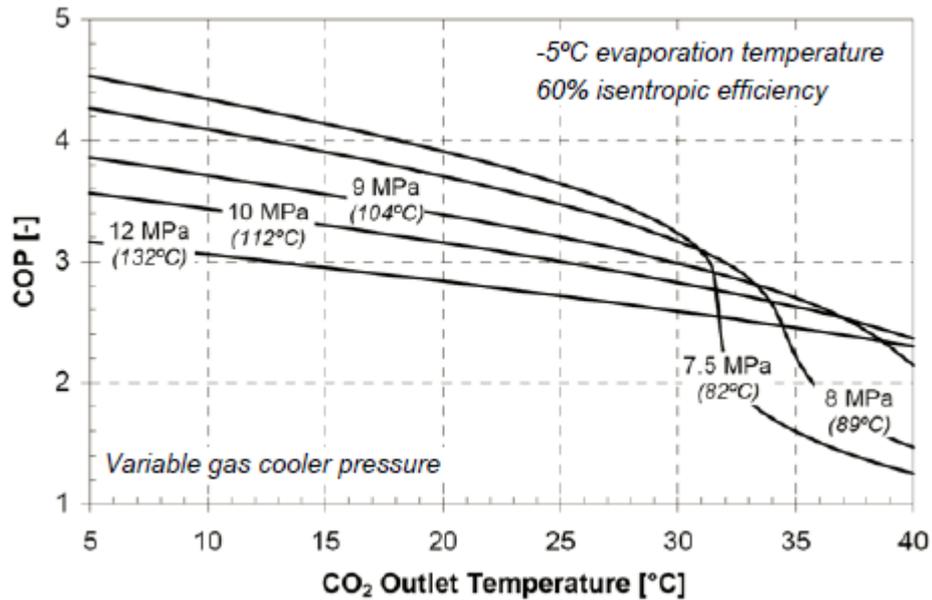


Figura 47 COP POMPA DI CALORE A CO<sub>2</sub>

La variabile più significativa è la temperatura di uscita della CO<sub>2</sub> dal gas cooler, in definitiva la COP aumenta con il diminuire della temperatura di uscita, quindi si cerca di far uscire il gas ad una temperatura di circa 10-15 °C per fare ciò la temperatura di ingresso dell'acqua deve essere abbastanza bassa. Considerato che la CO<sub>2</sub> ha temperature di ingresso al gas cooler che possono avvicinarsi ai 100 °C risulta complicato ottenere glide di temperatura che vanno da 100 °C a 15 °C per questo, per aumentare l'efficienza viene introdotto un recuperatore di energia a valle del gas cooler che fa riciclare il gas ancora caldo all'interno dello scambiatore in modo da raffreddarlo ulteriormente. (25) Un'altra variabile significativa è la temperatura all'evaporatore, la COP dipende anche da questa variabile ed in particolare aumentando la temperatura all'evaporatore aumenta il valore della COP come definito dal grafico seguente.

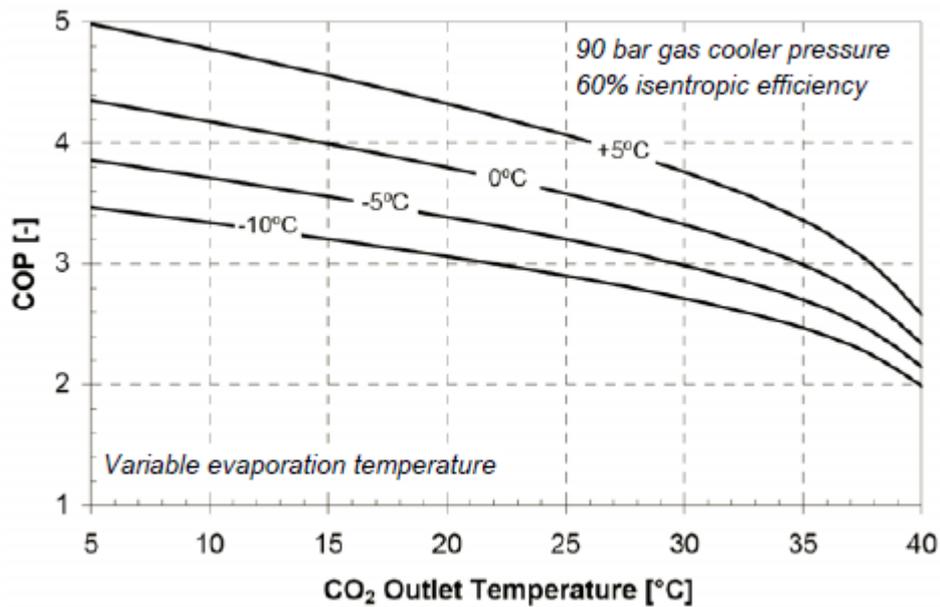


Figura 48 COP CICLO FRIGORIFERO CONCO<sub>2</sub> IN FUNZIONE DI T EVAPORATORE

La caratteristica delle pompe di calore è di mantenere una buona efficacia anche con temperature dell'ambiente molto basse vicino ai -25°C per questo sono specifiche per essere utilizzate in zone climatiche "rigide", dove le tradizionali pompe di calore hanno il problema dello sbrinamento delle batterie esterne. (23) Un'altra variabile molto significativa quando si va a regolare una pompa di calore è la pressione di scarico (a valle del compressore), aumentando la pressione in uscita del compressore aumenta il lavoro del compressore, ma aumenta anche la capacità di riscaldamento del fluido e quindi aumenta l'effetto utile dell'apparecchiatura. Questo comporta che il valore della COP non è monotono crescente o decrescente ma ha un picco massimo, come espresso nel grafico seguente. (26)

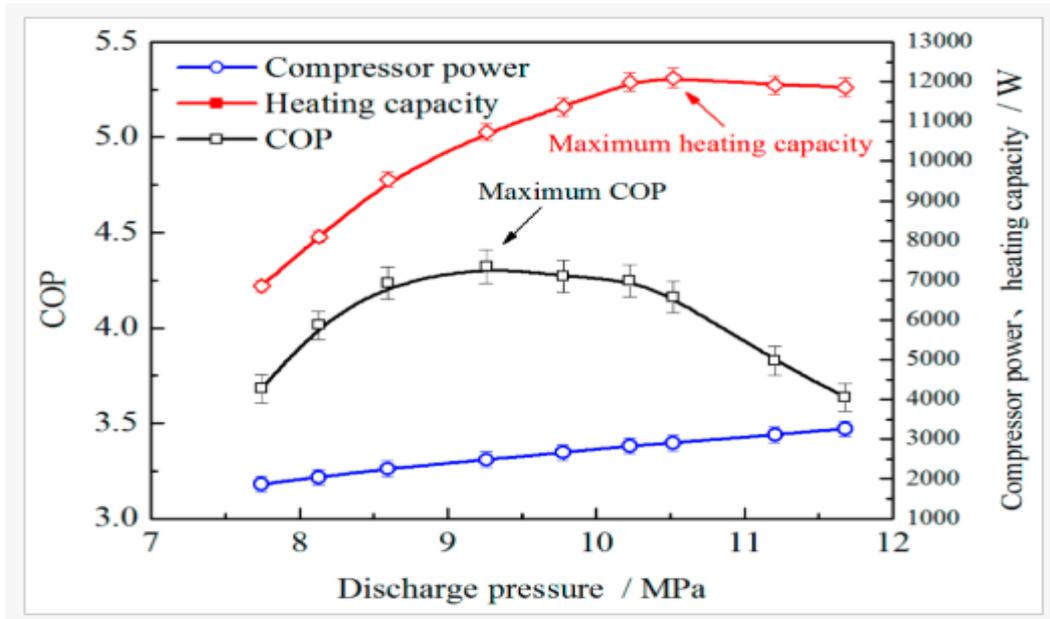


Figura 49 COP, POTENZA COMPRESSORE, CAPACITÀ DI RISCALDAMENTO; (27)

Quando si ha un ambiente a temperature molto basse in cui i comuni fluidi refrigeranti fanno fatica a lavorare una soluzione può essere progettare un impianto a cascata che sfrutta la CO<sub>2</sub> come fluido in un primo circuito subcritico, questa fornisce calore all'evaporatore di un secondo circuito in cui fluisce HFC o un alto refrigerante alternativo come gli idrocarburi. Nelle immagini seguenti viene descritto un sistema a cascata a CO<sub>2</sub>/R134a. I punti critici di questi sistemi sono le perdite exergetiche che si hanno nello scambiatore che collega i due cicli ed il maggior costo e complessità dell'impianto. (28)

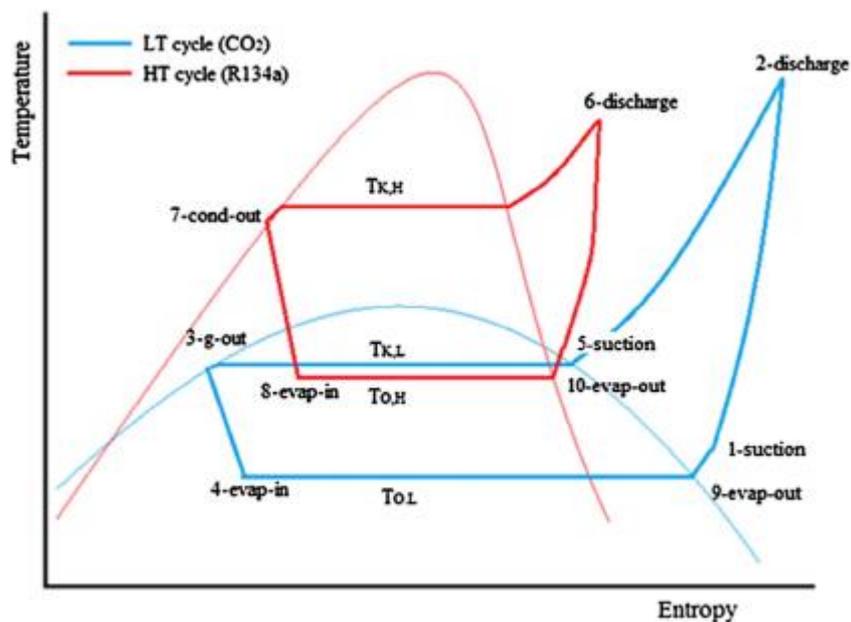


Figura 50 CICLO A CASCATA; (28)

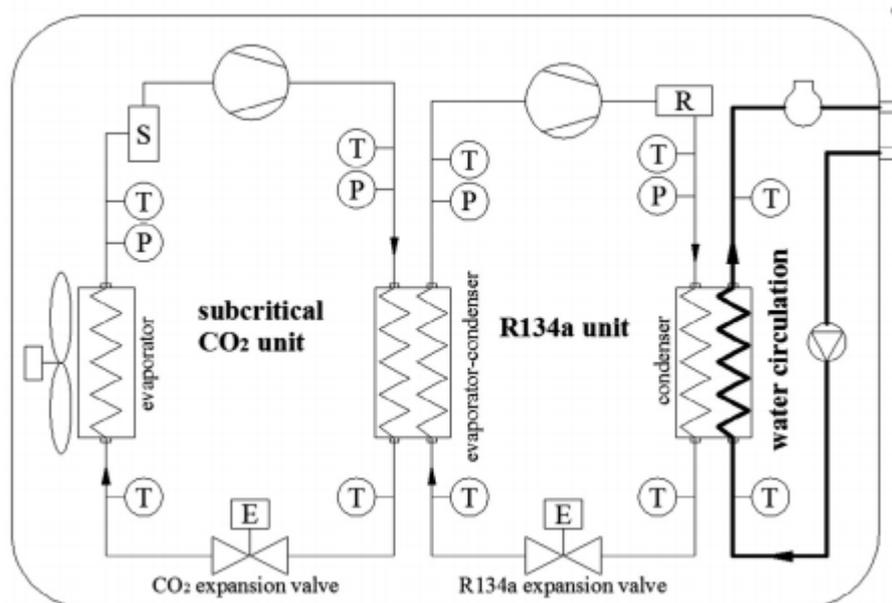


Figura 51 SCHEMA CICLO A CASCATA CON CO2 E R134A;

Questa soluzione oltre ad essere efficace in caso di temperature ambiente molto basse ha una valenza anche ambientale in quanto può essere usata per diminuire il GWP complessivo di un sistema che utilizza un refrigerante tradizionale ad alto GWP grazie all'introduzione della CO2.

## IDROCARBURI

Gli idrocarburi sono delle molecole contenenti carbonio (C) ed idrogeno (H) in diverse combinazioni, erano usati come refrigeranti già agli inizi del '900 prima dell'introduzione dei CFC. Gli idrocarburi più utilizzati negli impianti refrigeranti ed in particolare nelle pompe di calore sono: l'isobutano (R600a), il propano (R290) ed il propilene (R1270).

	<b>R600a</b>	<b>R290</b>	<b>R1270</b>
<b>Formula</b>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
<b>T critica [°C]</b>	134,66	96,74	91,85
<b>P critica [bar]</b>	36,3	42,5	46
<b>ODP</b>	0	0	0
<b>GWP</b>	3	3	2
<b>Capacità volumetrica (a T=7°C) [kJ/m3]</b>	1868,9	4646,67	5527,13
<b>Entalpia di vaporizzazione (a T=7°C) [kJ/kg]</b>	347,38	364,46	366,67

Tabella 23-CARATTERISTICHE IDROCARBURI

È importante confrontare i valori termodinamici degli idrocarburi con quelli dei refrigeranti convenzionali R22 e R134a per definire il campo di funzionamento dei 2 gas. Dal grafico seguente si nota come i valori termodinamici e la curva di saturazione dei diversi HC sia abbastanza simile a quella dei refrigeranti alogenati di riferimento e per questo si può ipotizzare una intercambiabilità tra i gas refrigeranti.

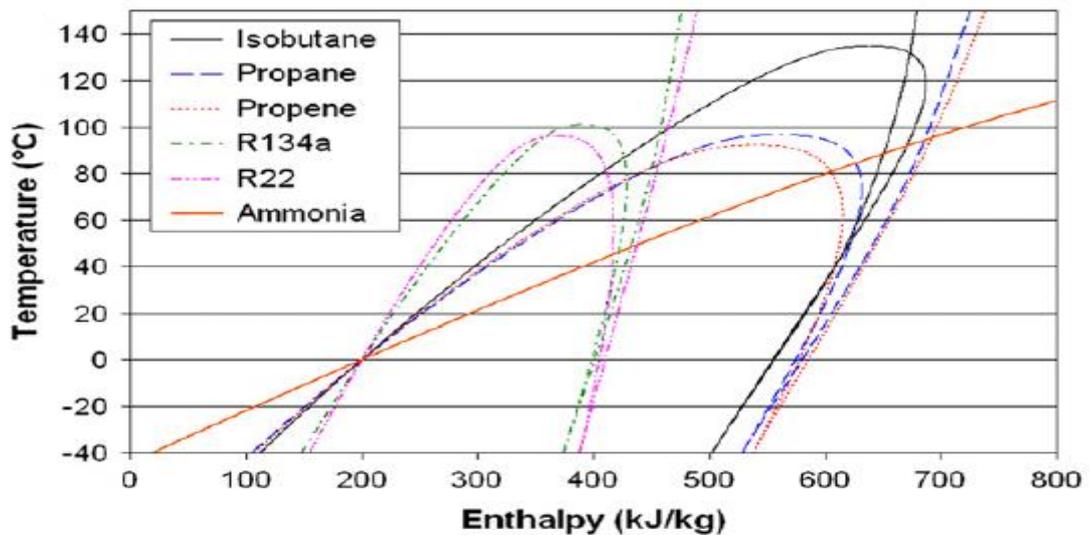


Figura 52 CAMPANE TERMODINAMICHE IDROCARBURI

Le principali caratteristiche positive dell'utilizzo degli idrocarburi in sostituzione dei refrigeranti convenzionali sono: le ottime caratteristiche termodinamiche che permettono il trasporto di una grande quantità di calore con una piccola quantità di carica di fluido; il loro basso livello di GWP e il valore nullo di ODP che rende queste sostanze sicure a livello ambientale; la compatibilità con gli oli lubrificanti minerali già utilizzati negli impianti che utilizzano i fluidi refrigeranti convenzionali; le pressioni di esercizio degli idrocarburi sono paragonabili a quelle dei refrigeranti alogenati. La loro criticità maggiore è l'alta infiammabilità infatti sono classificati come fluidi A3 (non tossici e altamente infiammabili). Questo rende sconsigliabile il loro utilizzo in impianti grandi in cui vi è necessità di una grande quantità di refrigerante in modo da evitare il rischio di grandi incendi ed esplosioni in caso di fuoriuscita.

Data la grande compatibilità degli idrocarburi con i sistemi che sfruttano i refrigeranti convenzionali essi sono utilizzabili in un contesto di drop-in o retrofit degli impianti già esistenti. Per drop-in si intende la sostituzione del vecchio refrigerante con piccoli cambiamenti all'impianto esistente, mentre per retrofit si intende la sostituzione del fluido e

la variazione di altri parti dell'impianti come fluido refrigerante e materiali del circuito per permettere la compatibilità. (28)

Molti studi e sperimentazioni sono stati fatti per verificare la fattibilità e le prestazioni del processo di introduzione degli idrocarburi in impianti utilizzando gas refrigeranti alogenati. Un esempio è la sperimentazione eseguita da Khalid e Qusay (29) in cui si verificano i parametri di funzionamento di un sistema di condizionamento in un ambiente a temperatura elevata sostituendo l'R22 con diversi gas: R290, R407C e R410A. Lo studio ha evidenziato che nel caso in cui nel sistema circolava R290 necessitava di minor energia, vi erano minori possibilità di perdite e vi era necessità di una carica di refrigerante minore. Un altro studio è stato sviluppato da Song (30) su un piccolo condizionatore in cui vengono studiati l'R32 e l'R290 come sostituti dell'R22 e dell'R410a. Dallo studio è risultato che l'IRR dell'R290 risultava il 20% maggiore rispetto a quella ottenuta con l'utilizzo dell'R22 e del 2% più alta rispetto a quella dell'R410a, mentre in modalità riscaldamento la COP risulta aumentata dell'11% rispetto all'R22 e del 5% rispetto all'R410a. Un'altra analisi effettuata da Zhou (31) su un sistema di condizionamento split in diverse modalità utilizzando R22 e R290 comportava una capacità di raffreddamento dell'R290 minore di circa il 12 % ed un coefficiente di efficienza energetica maggiore dell'8,5 %. Lo studio sperimentale effettuato da Devotta (32) basato su un sistema di condizionamento da 5,13 kW evidenzia che la capacità termica dell'R290 rispetto all'R22 risulta minore di 6,6-9,7% ed il consumo energetico minore di circa il 12,5% ed inoltre la COP risulta maggiore del 2,8-7,9%. Un'altra analisi è stata effettuata da Chaichana (33), consisteva nell'introdurre diversi refrigeranti naturali (R290 R600 R600a R717 R744 R1270) in una pompa di calore ottimizzata ad energia solare. I refrigeranti che sono risultati più adatti al drop-in sono R290 e l'R1270 avendo delle pressioni di esercizio simili a quelle del fluido originario ed ottenendo dei valori di COP comparabili. Corberan (34) ha eseguito un'analisi su una pompa di calore acqua-acqua ottimizzata per l'R290, confrontando i risultati nel caso di utilizzo di propano e di R407C. Nell'utilizzo in modalità riscaldamento la capacità di riscaldamento dell'R290 risulta minore del 9-13% mentre in modalità raffrescamento solo del 3%. La COP dell'idrocarburo puro risulta maggiore del 9-15% e l'IRR maggiore del 27%. Anche gli studiosi Bayrakc and Ozgur (35) hanno analizzato il funzionamento di una pompa di calore a compressione utilizzando 4 tipi di HC puri (R600, R600a, R1270, R290) mettendo a confronto i risultati con R22 e R134a.

Lo studio ha mostrato una COP migliore per l'R1270 e delle COP paragonabili per gli altri fluidi.

Un altro modo per l'utilizzo degli HC nelle pompe di calore è miscelandoli tra loro in modo da ottenere un gas con caratteristiche specifiche per le diverse applicazioni ed i diversi sistemi di utilizzo. Le miscele di idrocarburi possono essere classificate in 3 tipologie azeotropiche, zeotropiche e quasi-azeotropiche. Le differenze fisiche tra queste miscele verranno descritte in dettaglio nel capitolo "MISCELE DI REFRIGERANTI".

Gli studi effettuati sulle miscele di refrigeranti sono molteplici ed hanno ottenuto risultati molto convincenti riguardo la possibilità di sostituire i fluidi alogenati in maniera diretta tramite drop-in. Un primo studio è stato fatto da Park e Jung (37) in cui vengono analizzate le performance di una miscela di R290/R170(etano) a percentuali variabili in una pompa di calore da 3,5 kW. Dai risultati si è ricavato che il valore della COP sia paragonabile a quello dell'R22 fintanto che la percentuale di R170 rimane sotto il 6%. Un altro studio effettuato sempre da Park (36) analizza una miscela di R1270/R170; in questo caso si ottiene un valore della COP paragonabile a quello dell' R22 con una percentuale dell'etano del 2%, ed il valore va a diminuire con l'aumentare della percentuale. Un collega e omonimo di Park (39) realizzò uno studio sul funzionamento di diversi idrocarburi (R290, R1270, R170) e di loro miscele in un sistema di condizionamento residenziale tramite pompa di calore. Combinando diverse percentuali ha ottenuto i migliori risultati tramite una miscela formata da: 45% R1270/ 40% R290/ 15%DME (dimetiletilene). I risultati evidenziano una COP 5,7 % più alta dell'R22 ed una quantità di carica necessaria minore del 55%. Anche le miscele di propano ed isobutano hanno dato risultati positivi, comprovati dalla ricerca di Chang che ha sperimentato le miscele dei 2 idrocarburi prima con una proporzione in massa 50:50 e successivamente una proporzione in massa 75:25 rispettivamente di R290 e R600a. Il valore della COP con l'inserimento delle miscele aumenta del 7% e dell'11%.

Tutti questi studi effettuati negli anni hanno evidenziato come gli HC e le loro miscele sono molto affidabili ed efficaci come fluidi sostitutivi per i fluidi convenzionali come R22, R134a e R410a. Il valore della COP risulta migliore con l'introduzione degli idrocarburi ed anche il consumo energetico dell'apparecchiatura risulta minore. Un aspetto importante nell'uso degli idrocarburi è la quantità della carica che diminuisce utilizzando gli HC rispetto agli HFC e HCFC. Questo permette una diminuzione del rischio di perdite e soprattutto minori rischi in

caso di fuoriuscita. Un altro aspetto interessante è la temperatura di scarico dal compressore, in quanto ha un impatto sulla durabilità e resistenza del compressore. Con l'utilizzo degli HC la temperatura di scarico tende ad essere minore di circa 10 °C rispetto all'R134a e di circa 25°C rispetto all'R22 e questo comporta un minore stress termico per il compressore ed i componenti di alta pressione. A seguito di queste osservazioni gli HC si possono considerare dei fluidi affidabili ed efficaci per essere utilizzati come sostituti degli HFC e HCFC utilizzati nelle pompe di calore di media e piccola taglia. (37) In particolare risultano molto efficaci l'R290 e le miscele di R290/R1270.

I punti che richiedono uno studio più approfondito sono l'introduzione degli HC in sistemi più grande e la gestione dell'aumento dei rischi che ne derivano annessi all'infiammabilità della sostanza; il funzionamento dei compressori in cui fluiscono gli HC; ed un'ottimizzazione economica degli impianti in cui vengono introdotti gli idrocarburi.

#### AMMONIACA

L'ammoniaca (R717) ha continuato ad essere utilizzato negli anni nei grandi impianti di refrigerazione in maniera importante nonostante la prepotente ascesa dei gas fluorurati. Questo grazie alle sue notevoli caratteristiche termodinamiche che lo rendono un ottimo refrigerante, per il basso costo e per non essere nocivo per l'ambiente, i valori di ODP e GWP sono entrambi pari a zero. Le caratteristiche negative che non permettono un utilizzo massivo di questa sostanza in diverse applicazioni è la sua tossicità, la sua infiammabilità (seppur non elevata) ed il suo odore pungente che può essere molto fastidioso nel caso in cui l'apparecchiatura sia posta in luoghi con frequente presenza di persone. Le caratteristiche termochimiche principali dell'NH<sub>3</sub> sono raggruppate nella seguente tabella, vengono confrontate con quelle dell'R410a.

	R717	R410a
<b>Peso molecolare [g/mol]</b>	17	72,6
<b>Volume di vapore a 0°C [m<sup>3</sup>/kg]</b>	0,2893	0,03262
<b>Calore di evaporazione a 0°C [kJ/kg]</b>	1262,24	221
<b>Capacità termica volumetrica a 0°C [kJ/m<sup>3</sup>]</b>	4363	6774
<b>Temperatura di evaporazione a Pamb [°C]</b>	-33,33	-51,4
<b>Pressione di saturazione a -10°C [bar]</b>	2,9	5
<b>Pressione di saturazione a 50°C [bar]</b>	20,34	32
<b>Pressione critica [bar]</b>	113,3	49
<b>Temperatura critica [bar]</b>	132,25	71,36

Tabella 24-CARATTERISTICHE R717 (42)

Si nota come la capacità termica volumetrica è un po' minore rispetto a quella dell'R410a ma risulta avere un buon valore relativamente agli altri refrigeranti come definito dal grafico sottostante.

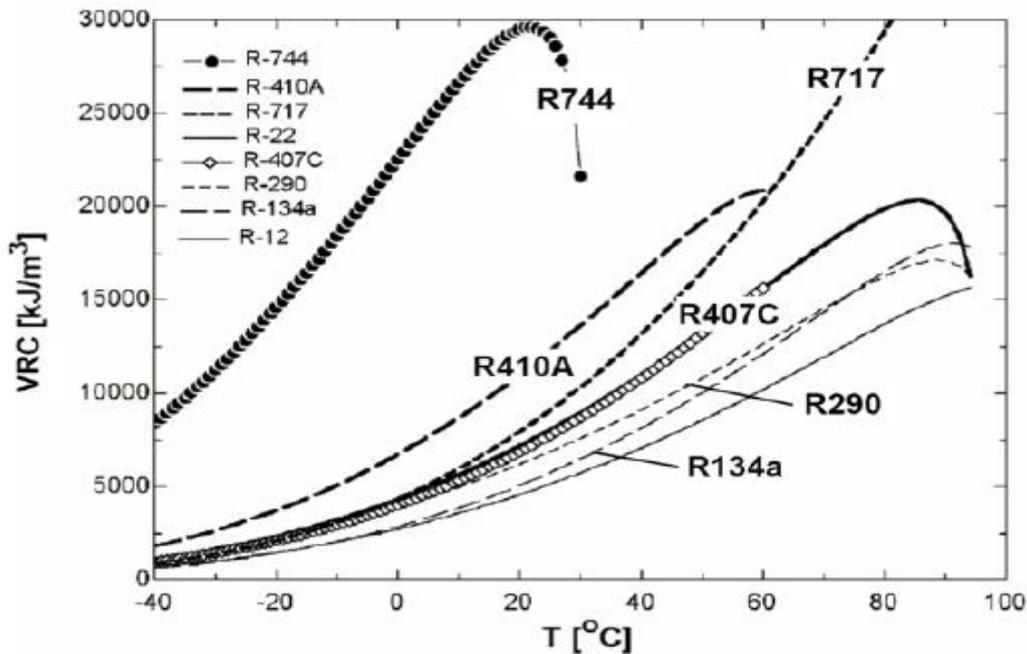


Figura 53 VOLUMETRIC REFRIGERANT CAPACITY (VCR) (49)

Un aspetto termodinamico limitante riguardo l'ammoniaca è la temperatura fornita al condensatore in caso di utilizzo di apparecchiature standard (compressione fino a 25 bar). La temperatura di condensazione in quel caso risulta essere di 58,2°C e quindi il circuito idronico può arrivare ad una temperatura di circa 50°C. Per un impianto che lavora tutto l'anno questo comporta una limitazione importante in quanto in determinati periodi la temperatura dell'acqua nel sistema idronico può essere superiore a quella raggiunta dall'ammoniaca e quindi il sistema di pompa di calore viene bypassato e vengono utilizzati i sistemi a gas naturale diminuendo il seasonal performance ratio (SPF). Per migliorare questo aspetto sono stati introdotti sistemi a 40 bar a singolo stadio o a due stadi in cui si raggiunge una temperatura di condensazione di 78,4°C in questo modo l'SPF aumenta di un 20-40% ma i costi nel caso di singolo stadio aumentano del 15% e nel caso di sistema a due stadi anche dell'80%.

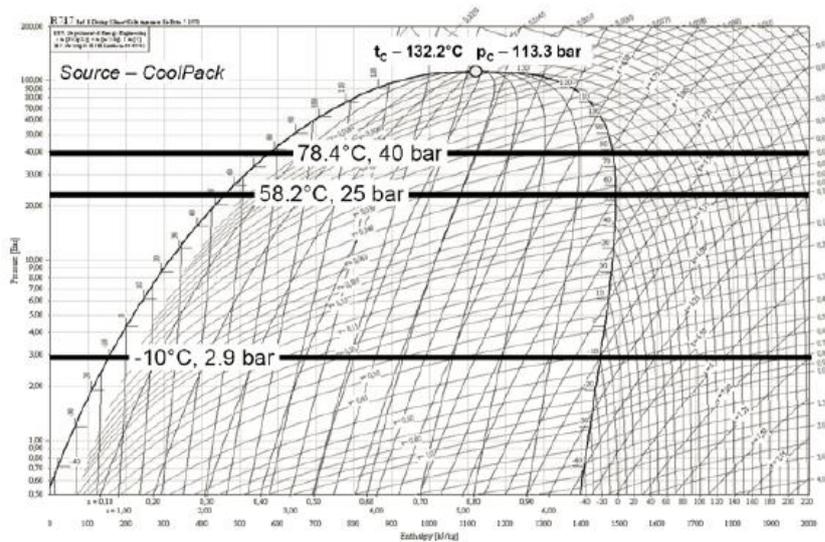


Figura 54- TEMPERATURE R717 A 25 BAR E 40 BAR (49)

Se si vuole fornire temperature elevate le pompe di calore ad ammoniaca devono lavorare a pressioni abbastanza elevate superiori ai 40 bar.

L'ammoniaca è un refrigerante estremamente efficiente e a seconda delle condizioni di utilizzo può raggiungere COP molto elevate. A parità di condizioni di utilizzo la COP dell'R717 risulta più alta di quella dell'R314a del 7% e dell'11% rispetto all'R407A. I valori della COP risultano alzarsi con l'aumento della temperatura di evaporazione e con il diminuire della differenza tra Tcond e T<sub>evap</sub>. In determinate condizioni di utilizzo è possibile raggiungere COP pari ad 8. (50)

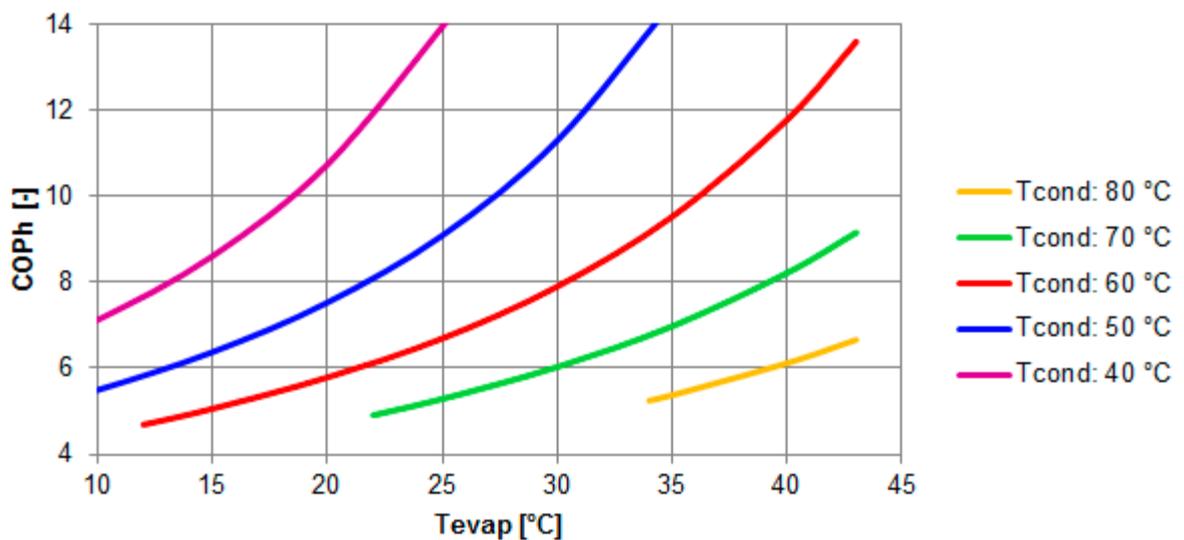


Figura 55- COP IMPIANTI AMMONIACA; (50)

Un aspetto critico dell'utilizzo dell'ammoniaca è la temperatura di scarico del compressore, infatti a causa della bassa densità e dell'alta capacità termica dell'ammoniaca nella zona gassosa la temperatura tende ad alzarsi molto velocemente nella fase di compressione. Questo può comportare problemi di deterioramento delle guarnizioni nel circuito, di decomposizione del fluido e carbonizzazione dell'olio lubrificante.

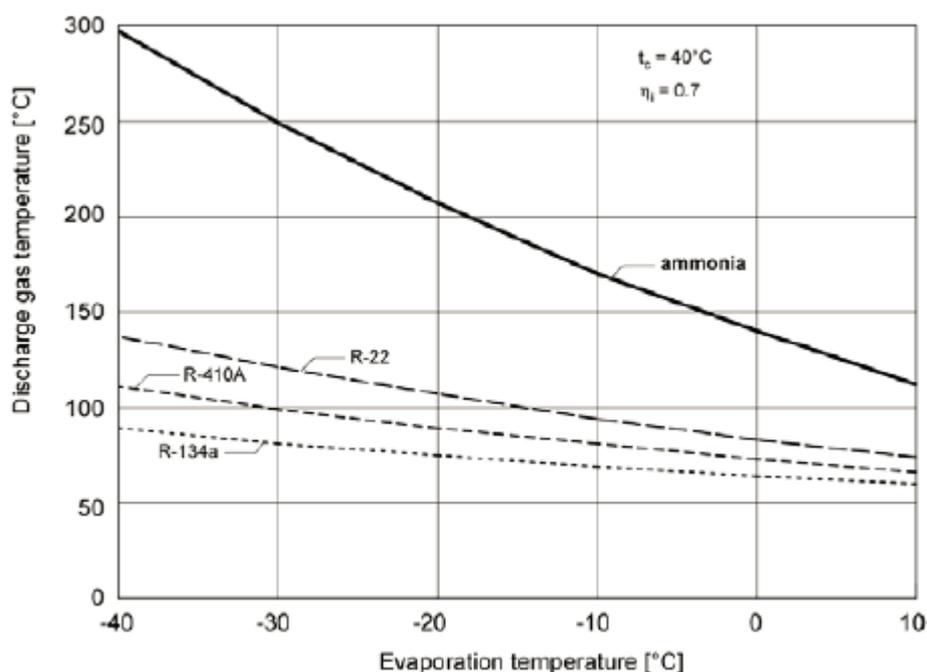


Figura 56-TEMPERATURA DI SCARICO DEL COMPRESSORE; (49)

Per contrastare le alte temperature di scarico vengono considerate diverse soluzioni: ottimizzare la superficie di scambio dell'evaporatore e del condensatore, introdurre un sistema di raffreddamento al compressore, inserire un desurriscaldatore in serie con il condensatore che raffredda il gas avvicinandosi alla condizione di saturazione, prima della sua entrata nel condensatore. (49) Le alte temperature di scarico hanno anche un interessante aspetto positivo in quanto tramite il desurriscaldatore è possibile riscaldare ulteriormente l'acqua una volta uscita dal condensatore, riuscendo a raggiungere temperature più elevate che si avvicinano ai 90°C. Il funzionamento è descritto nei grafici sottostanti, in cui si vede come l'acqua da riscaldare passa sia nel desurriscaldatore, in cui raggiunge una temperatura maggiore di 90°C che nel condensatore in cui arriva a circa 80 °C. Combinando i due flussi in maniera corretta è possibile raggiungere la temperatura di set point di 90°C.

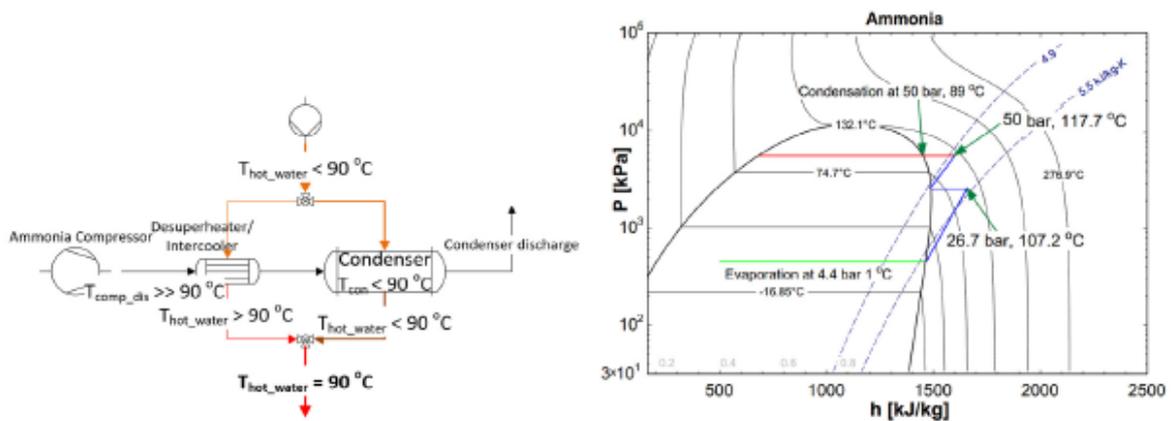


Figura 57-SFRUTTAMENTO DESURRISCALDATORE PER RAGGIUNGERE T=90°C; (51)

Come dichiarato in precedenza l'ammoniaca risulta una sostanza tossica e moderatamente infiammabile. Di seguito vengono forniti gli indici di infiammabilità e tossicità.

Indici infiammabilità		Indici di tossicità	
Temperatura di autoignizione [°C]	651	IDLH	500 ppm
Range di infiammabilità [%]	15-28	TLV	25 ppm
Punto di infiammabilità [°C]	11	CL <sub>50</sub>	4000 ppm

Tabella 25- INDICI DI INFIAMMABILITÀ E TOSSICITÀ R717

In conseguenza a queste caratteristiche viene classificata nell'UNI 378 come sostanza B2L, ossia con una tossicità elevata in cui i pericoli derivanti dalla tossicità sono maggiori rispetto a quelli di una possibile ignizione. Nell'UNI 378 sono dedicati diversi allegati specifici per l'utilizzo dell'ammoniaca per l'introduzione di norme comportamenti e attrezzature di sicurezza specifici per l'NH<sub>3</sub>. I sistemi di sicurezza che solitamente vengono introdotti negli impianti refrigeranti e nei sistemi di pompe di calore che utilizzano l'R717 sono i seguenti.

- La sala macchine deve essere contenitiva per il gas ed ignifuga, deve essere dotata di porte a chiusura automatica
- Rilevatori di perdita sopra la pompa di calore che attivano sistemi di allarme visivi e sonori in caso di fuoriuscita del gas
- Sistema di ventilazione di emergenza sul soffitto
- Sistemi di adsorbimento nel sistema di ventilazione per catturare l'R717 fuoriuscita e ripulire l'aria

- Sistemi di sicurezza vari: luci di emergenza, apparecchiature antincendio, sistemi di sicurezza personale (guanti, occhiali, maschera per il filtraggio dell'aria) (49)

È interessante considerare che l'odore pungente e fastidioso che caratterizza l'ammoniaca risulta essere il primo sistema di rilevazione delle fughe, quindi ha un risvolto molto positivo in termini di sicurezza.

Un altro aspetto rilevante quando si parla di ammoniaca usata come refrigerante nei sistemi di pompe di calore è la sua incompatibilità con diversi tipi di metalli, ed in particolare con il rame che è il materiale solitamente usato nei sistemi di interesse, in particolare l'ammoniaca risulta essere molto corrosiva con questo tipo di metallo e per questo gli impianti di condizionamento e pompe di calore che utilizzano ammoniaca devono essere costruiti con alluminio o acciaio. Questo aspetto aggiunto alla necessità di introdurre numerosi sistemi di sicurezza contro le fughe di gas innalzano in maniera significativa i costi di costruzione degli impianti. Per questo motivo lo sviluppo dei sistemi di pompe di calore che utilizzano l'ammoniaca non è stato significativo negli ultimi decenni, in particolare per gli impianti di piccole dimensioni in cui gli alti costi dei componenti sono difficilmente recuperabili dalle alte prestazioni energetiche connesse all'utilizzo dell'R717, anche se l'utilizzo di materiali più resistenti comporta una vita delle apparecchiature più lunga (40 anni). Negli ultimi anni, vista la grande spinta della comunità internazionale all'utilizzo di refrigeranti naturali e non dannosi per l'ambiente, vi sono stati moltissimi studi riguardanti apparecchiature ad ammoniaca e sono stati finanziati molti impianti soprattutto di grandi dimensioni. Gli impianti di pompe di calore ad ammoniaca vengono utilizzati soprattutto a livello industriali per sfruttare calore a bassa temperatura, solitamente a 40°C, e portarlo a circa 90°C in modo da poterlo utilizzare in diverse applicazioni; un altro settore in cui vi è stato un grande sviluppo sono i sistemi di district heating in cui le pompe di calore vengono utilizzate per coprire il fabbisogno energetico di piccole comunità o di edifici di grandi dimensioni come condomini, ospedali ecc. Una nazione in cui vi è grande presenza di pompe di calore a R717 di grandi dimensioni è la Norvegia, in cui vi è stata una massiva introduzione di questi sistemi fin dagli anni 90. L'esempio più eclatante è il nuovo impianto di Drammen che è considerato il più grande al mondo a sfruttare questo tipo di tecnologia per il district heating. Drammen è una cittadina di 63000 abitanti, l'impianto da 12.5 MW, operativo dal 2010, fornisce il 75% di richiesta annua di energia, la restante parte è alimentata da caldaie ad olio combustibile. L'impianto è formato da 3 pompe di calore a due stadi che raggiungono una pressione di 65

bar e sono in grado fornire acqua riscaldata fino a 90°C. Ogni pompa di calore contiene una carica di refrigerante pare a 1000 kg. La fonte energetica da cui viene assorbito il calore nell'evaporatore è l'acqua dei fiordi che viene prelevata ad una temperatura di 8°C d'inverno e di 6°C l'estate (la temperatura è più bassa a causa dello scioglimento dei ghiacciai) e ad una profondità di 35 m. L'utilizzo dell'ammoniaca permette un aumento di efficienza del 20% rispetto all'utilizzo di un gas HFC ottenendo un valore di COP medio superiore a 3. Grazie a questo impianto vi è una riduzione di emissioni annuali pari a 15000 t CO<sub>2</sub>e che equivale alle emissioni di una macchina che viaggia per 83 milioni di km (52). Di seguito uno schema dell'impianto.

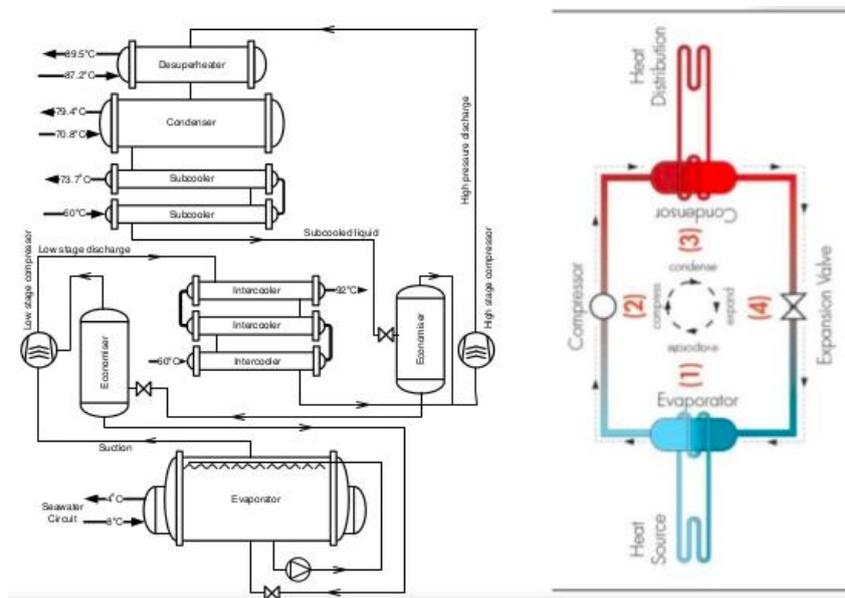


Figura 58- SCHEMA IMPIANTO DRAMMEN (53)

Dallo schema si evidenziano i due stadi del compressore con la presenza di un intercooler intermedio per recuperare calore ed evitare temperature di scarico del compressore troppo elevate, questo permette anche un aumento dell'efficienza del sistema. Vi è inoltre il desurriscaldatore per freddare il gas fino alla condizione di saturazione ed un subcooler che raffredda ulteriormente l'ammoniaca una volta diventata liquida; gli economizzatori prelevano una parte di vapore che si crea durante l'espansione e lo iniettano nei due compressori per effettuare un'ulteriore mitigazione sulla temperatura di scarico del compressore. Sono presenti molti altri impianti che sfruttano ammoniaca a livello industriale o per grandi sistemi di riscaldamento, solo per citarne alcuni il sistema di riscaldamento e raffrescamento dell'aeroporto di Oslo costruito nel 1998 da 7 MW di potenza che sfrutta come risorse di energia gli abbondanti acquiferi presenti nella zona; il sistema di

riscaldamento da 1 MW al centro di Londra installato nel 2016 per riscaldar una palazzina di 18 piani che utilizza l'aria proveniente dalla metropolitana come fonte energetica (54)

La situazione riguardante gli impianti di piccola taglia che sfruttano ammoniaca è meno sviluppata ed è ancora oggetto di studi, sperimentazioni e dibattiti. Gli aspetti critici per l'introduzione dell'ammoniaca anche nelle apparecchiature di piccola taglia sono: l'odore pungente dell'ammoniaca che sconsiglia un suo utilizzo in luoghi in cui vi è frequente presenza di persone e quindi in contesti residenziali, la necessità di utilizzare metalli pregiati come alluminio e acciaio che aumentano significativamente il costo dell'apparecchiatura rendendola difficilmente sostenibile a livello economico, la scarsità dei componenti dimensionati per piccole utenze. Un'analisi è stata fatta da Bjorn Palm (55) in cui ha testato un prototipo da 9 kW basandosi sulle piccole pompe di calore geotermiche presenti nel mercato svedese. Il problema principale che si è trovato ad affrontare è la mancanza di materiali e componenti adatti allo sfruttamento dell'ammoniaca nelle condizioni richieste. Ad esempio l'utilizzo di compressori ermetici o semiermetici non è stato possibile come in tutti gli impianti di pompe di calore che sfruttano gli altri refrigeranti, questo perché l'ammonica tende a corrodere i collegamenti elettrici del motore che alimenta il compressore e questo provoca malfunzionamenti dopo poche ore di lavoro. È stato quindi selezionato un compressore aperto, in cui il compressore ed il motore non si trovano nello stesso involucro, questo tipo di compressori sono solitamente di grossa taglia quindi non è stato possibile trovare un compressore aperto con la potenza richiesta ma ne è stato scelto uno sovradimensionato. Lo stesso problema lo si è avuto nella scelta della valvola di espansione termostatica, in quanto vengono prodotte per potenze superiori a 20kW. Dopo diversi tentativi è stata scelta una valvola elettronica leggermente sovradimensionata ma che permetteva un controllo adeguato della fase di espansione. Un aspetto critico per il prototipo è la bassa miscibilità dell'olio lubrificante minerale con l'ammoniaca. Questo comporta il ristagnare dell'olio nell'evaporatore e nel condensatore diminuendo in maniera importante le prestazioni; i seguenti accorgimenti principali sono stati presi: l'introduzione di un separatore di olio, far fluire il gas negli scambiatori dall'alto verso il basso in modo tale da far scivolare l'olio verso l'uscita con l'aiuto della gravità, sostituire l'olio minerale con olio sintetico PAG che permette una maggiore miscibilità, sostituire lo scambiatore a piatti con uno scambiatore a microchannel per diminuire i problemi di distribuzione del fluido e la quantità di carica necessaria. Una volta testata l'apparecchiatura finale ha fornito valori

energetici interessanti con una COP che vara da 3,8 a 4,8 a seconda delle diverse condizioni dell'ambiente esterno e una potenza erogata molto vicina a quelle di design. (55)

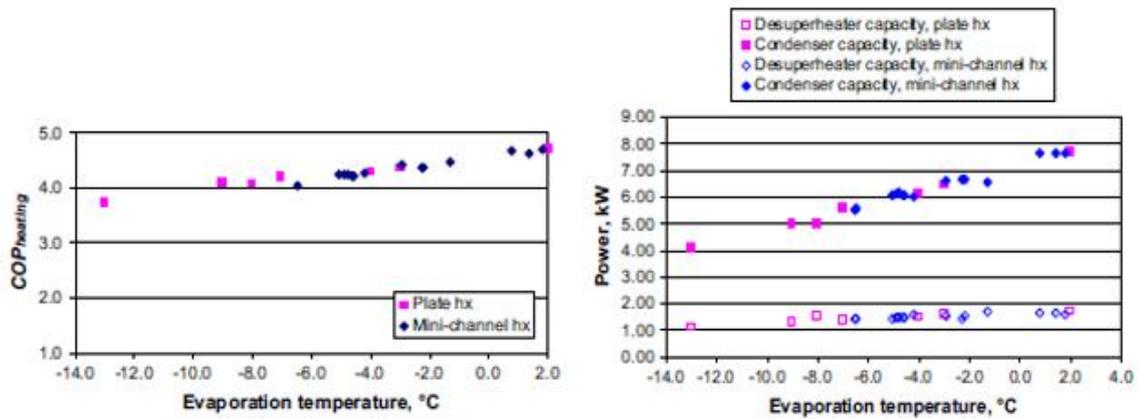


Figura 59- COP E POTENZA POMPA DI CALORE DI PICCOLA TAGLIA

Considerando apparecchiature di piccola taglia si possono raggiungere buone prestazioni a livello di efficienza e prestazioni energetiche, il limite più grande ancora presente è la mancanza di componenti adeguati all'ammoniaca per la taglia richiesta.

Una soluzione molto interessante che è stata sviluppata negli ultimi anni è l'utilizzo dell'ammoniaca nello stadio ad alta temperatura di un impianto a cascata che sfrutta CO<sub>2</sub> nello stadio a bassa temperatura. Questo tipo di impianto è molto utile quando si deve fornire refrigerazione a bassa temperatura e fornire anche calore per il riscaldamento. Utilizzando questi due tipi di refrigeranti si ha un'apparecchiatura che comporta danni all'ambiente molto contenuti in quanto entrambi hanno valori di ODP e GWP sono nulli. L'utilizzo della CO<sub>2</sub> nella zona di bassa temperature è preferito all'ammoniaca, in primo luogo per la sua mancanza di tossicità ed infiammabilità ed inoltre sotto i -35°C l'ammoniaca ha una pressione di evaporazione minore di quella atmosferica e di conseguenza si possono presentare infiltrazioni di aria che comportano una diminuzione importante delle performance del sistema. Un altro aspetto significativo dell'introduzione della CO<sub>2</sub> nello stage a bassa temperatura sono le migliori prestazioni dell'R744 in quelle condizioni rispetto all'ammoniaca e quindi si ottiene una COP complessiva migliore rispetto ad un impianto a due stadi che sfrutta soltanto NH<sub>3</sub>, infine l'impianto a cascata permette di inserire una carica di ammoniaca molto minore. Considerando l'aspetto economico il costo di un impianto a cascata risulta solo il 10% più alto rispetto a quello di un impianto a 2 stadi. Un semplice

schema dell'impianto e il diagramma termodinamico correlato sono presentati nelle figure seguenti. (56)

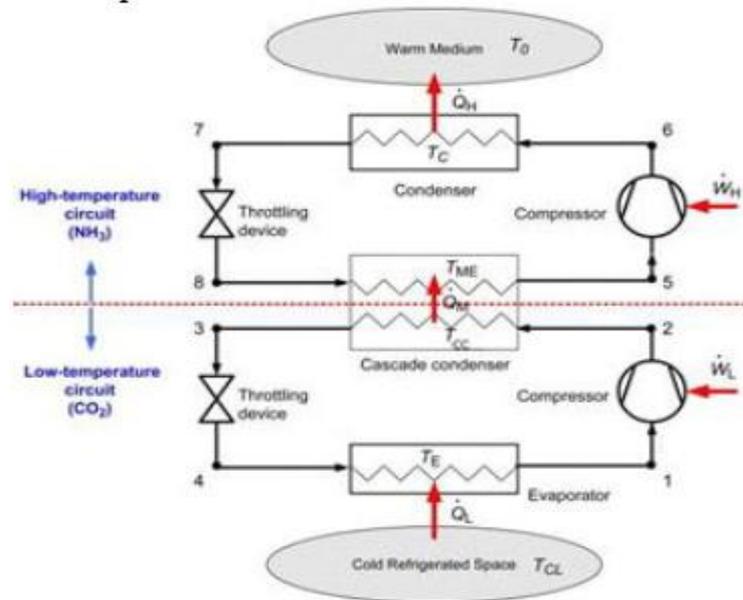


Figura 60- IMPIANTO A CASCATA CO2/NH3; (56)

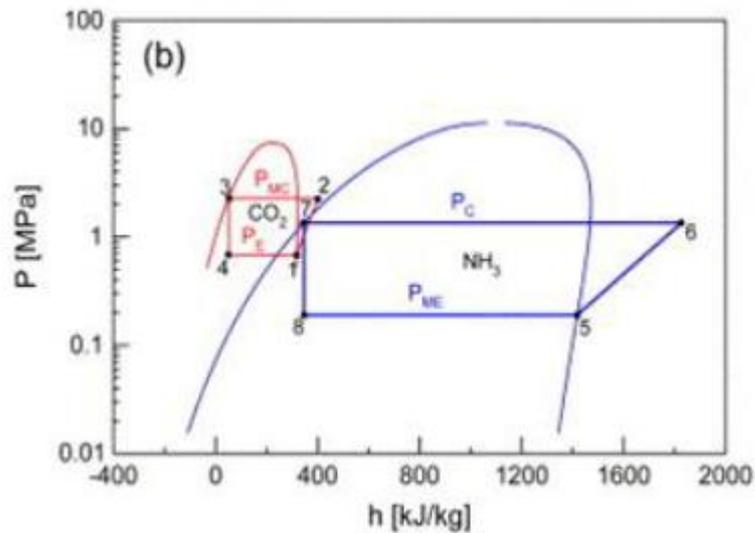


Figura 61-DIAGRAMMA P-H CICLO A CASCATA; (56)

Il fattore più critico per la regolazione di un impianto a cascata è la temperatura di scambio al condensatore intermedio e quindi la temperatura di condensazione della CO2 ( $T_{cc}$ ) e la differenza con la temperatura di evaporazione dell'NH3 ( $T_{me}$ ), da questi valore e dalle temperature di evaporazione della CO2 ( $T_e$ ) e di condensazione dell'NH3 ( $T_c$ ) dipendono fortemente le prestazioni ed i valori della COP. Lo studio di Satyananda e del suo team ha

fornito delle correlazioni che permettono di ricavare i valori ottimali di queste temperature per ottenere la COP massimo. (56) Sono stati effettuati molti studi su questi tipi di impianti a cascata focalizzati soprattutto sull' aspetto della refrigerazione, sono ancora necessari approfondimenti sull'aspetto del riscaldamento e della produzione di acqua calda. Questo tema risulta più complesso a causa della variabilità dei carichi richiesti per questo in futuro va pensata l'introduzione di compressori a velocità variabili che permettono di soddisfare sia la richiesta, solitamente costante, di refrigerazione che i carichi variabili richiesti dal riscaldamento.

## HFO

Gli HFO (idro-fluoro-olefine) sono dei gas refrigeranti sintetici detti di 4° generazione che attualmente risultano essere una delle migliori risposte ad un mercato che chiede prodotti sicuri per gli utilizzatori e rispettosi dell'ambiente. Le idro-fluoro-olefine refrigeranti HFO (Idro-Fluoro-Olefine) sono una famiglia di refrigeranti derivati dal propano. Sono composti, come gli HFC, da idrogeno, fluoro e carbonio insaturo, nella quale struttura molecolare è presente un doppio legame carbonio. In virtù della loro struttura chimica sono sostanze che risultano essere instabili una volta rilasciate in atmosfera e che quindi si decompongono rapidamente. A differenza dei refrigeranti HFC, perciò, non si accumulano in atmosfera e provocano un effetto serra molto basso; poiché non contengono cloro non provocano nemmeno danni all' ozono atmosferico, risultano quindi avere valori di ODP nullo e valori di GWP molto bassi. In generale gli HFO sono classificati come refrigeranti A2L, ossia non tossici ed a bassa infiammabilità. Sono stati sviluppati diversi gas HFO e negli ultimi anni sempre più sostanze vengono sintetizzate per trovare le caratteristiche migliori alle diverse applicazioni.

Tipo	Formula molecolare	T. evapor. NBP (°C)	T. critica (°C)
R-1225ye(Z)	CF <sub>3</sub> CF=CHF	-20	106,1
R-1225ye(E)	CF <sub>3</sub> CF=CHF	-15	113,6
R-1225zc	CF <sub>3</sub> CH=CF <sub>2</sub>	-21,8	103,4
R-1233zd(E)	CF <sub>3</sub> -CH=CCH	18,31	165,6
R-1234ye(E)	CHF <sub>2</sub> CF=CHF	-22	106,8
R-1234yf	CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	-28	96,2
R-1234ze(Z)	CF <sub>3</sub> CH=CHF	+9	153,7
R-1234ze(E)	CF <sub>3</sub> CH=CHF	-19	111,3
R-1243zf	CF <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-21,5	116,6

Figura 62 TIPOLOGIE HFO; (39)

Delle diverse sostanze sintetizzate quelle che sono state più oggetto di studi nell'ambito dell'aereazione delle pompe di calore soprattutto R-1234ze(E), R-1234ze(Z), R-1234yf e R1234zd(E). (38) Le caratteristiche termodinamiche di queste sostanze sono raggruppate nella seguente tabella. (39)

sostanza	Tcritica [°C]	Pcritica [bar]	Calore di vaporizzazione a 30°C [kJ/kg]	Densità di vapore a 30°C [kg/m <sup>3</sup> ]	GWP	Temperatura di saturazione a Pamb [°C]
<b>R1234ze(E)</b>	111,3	36,35	162,2	30,6	6	-18,97
<b>R1234ze(Z)</b>	153,7	35,33	204,2	10,3	6	9,8
<b>R1234yf</b>	96,2	33,8	141,24	43,72	<1	-29,49
<b>R1234zd(E)</b>	165,6	36,23	188,52	8,5	1	18,26

Tabella 26 CARATTERISTICHE HFO



Figura 63 MOLECOLE R1234ze E R1234yf

L'utilizzo degli HFO sopra rappresentati è relativo in particolare ad i chiller (R1234ze) e agli impianti di A/C nelle auto (R1234zf). Il loro utilizzo è più indicato per applicazioni a media ed

alta temperatura in quanto a pressioni ambiente hanno una temperatura di saturazione abbastanza alta che, nel caso di basse temperature, comporta l'esercizio in vuoto nella zona di bassa pressione.

	<b>R1234ze(E)</b>	<b>R1234Ze(Z)</b>	<b>R1234yf</b>	<b>R134a</b>	<b>R404a</b>
<b>Temperatura di saturazione a Pamb [°C]</b>	-18,97	9,8	-29,49	-26,07	-46

*Tabella 27 TEMPERATURE DI SATURAZIONE HFO*

In particolare molti studi ed applicazioni si sono focalizzati sulla sostituzione degli HFC R134a e R410a da parte degli HFO. Lo studio di Koyama su una pompa di calore ad aria-aria si concentra sull'evidenziare le prestazioni dell'apparecchiatura sostituendo all'originario R410a e diversi HFO e sulle eventuali modifiche da effettuare con l'introduzione del nuovo refrigerante. A seguito della sperimentazione viene suggerita una diminuzione delle tubazioni dello scambiatore di condensazione e l'aumento dei circuiti di scambio. La maggior parte degli studi specifici per l'R1234yf si sono concentrati sui sistemi A/C delle auto e più specificatamente gli studi di Lee e Jung nel 2012 e Zilio nel 2011 hanno asserito che le performance del nuovo refrigerante sono molto simili a quelle dell'R134a e la temperatura di scarico del compressore risulta minore di circa 6-7°C. L'efficacia dell'R1234yf nelle apparecchiature di condizionamento delle auto è stata comprovata e riesce a fornire capacità simili a quelle che utilizzano i vecchi refrigeranti senza la necessità di apportare modifiche significative negli impianti. Per questo negli ultimi anni l'R1234yf è diventato il refrigerante primario per i sistemi di condizionamento delle automobili. (40)

Molti studi sono stati fatti anche negli impianti di condizionamento residenziali. Uno di questi è quello effettuato da Navarro-Esbrì in cui vengono comparate le prestazioni di un impianto funzionante con R134a e lo stesso impianto con all'interno l'R1234yf. In questo studio Navarro considera una pompa di calore a compressione con scambiatore intermedio per recuperare calore all'uscita del condensatore. (41)

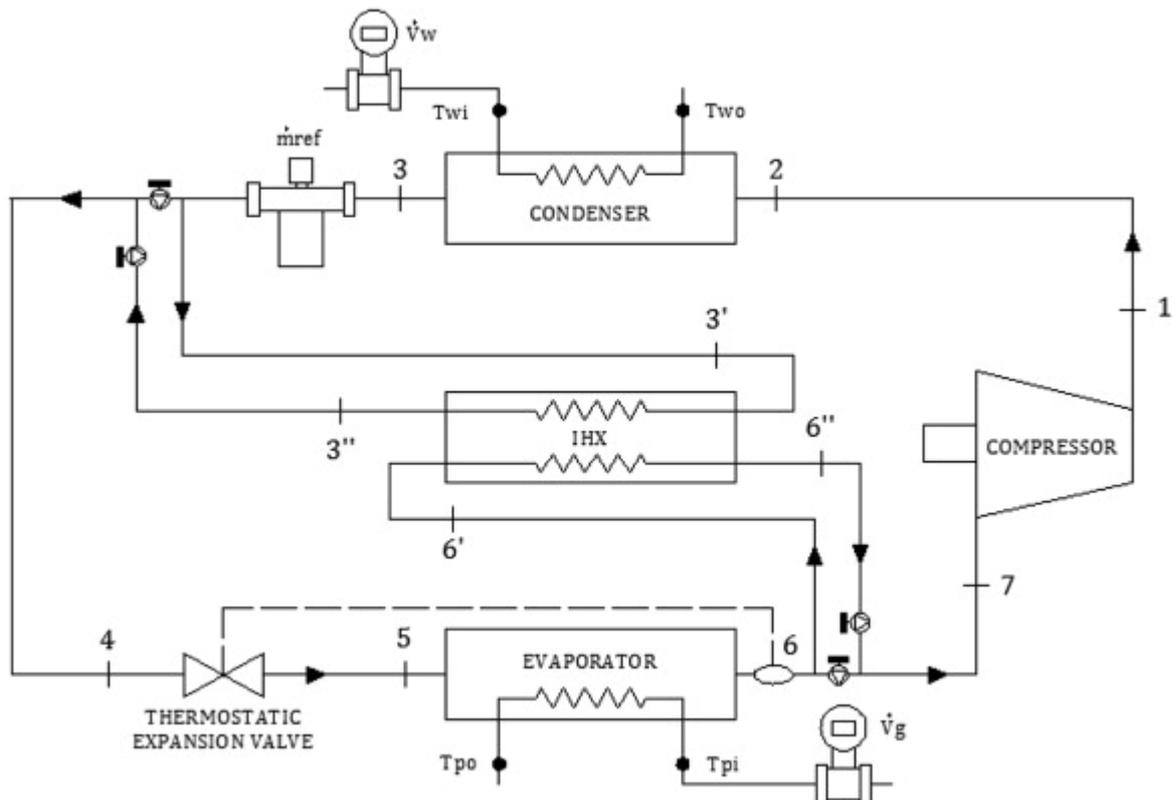


Figura 64 SCHEMA IMPIANTO; (42)

Lo studio è stato fatto variando le temperature di condensazione ed evaporazione rispettivamente in un range che va tra:  $T_{ev}=265,5-280,5$  K;  $T_{cond}=313-333$ K.

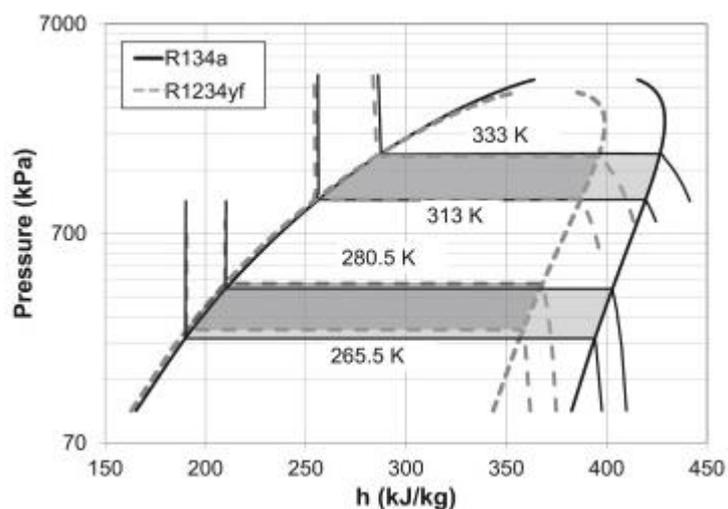


Figura 65 RANGE DI TEMPERATURE; (42)

Dallo studio si evidenzia come la capacità termica dell'impianto che sfrutta l'HFO risulta il 9% minore e la COP diminuisce del 19%. Per ottenere risultati migliori e più vicini a quelli dell'R134a è necessario impostare temperature di condensazione più alte e sfruttare il

recupero di calore dello scambiatore interno. Un altro studio è stato effettuato da Atharva Barve (14) nel 2010 riguarda alle prestazioni di una pompa di calore domestica che utilizza R410a sostituendo il fluido con R1234yf e R32. Per la sperimentazione è stata utilizzata una pompa di calore aria-aria da 5 tonnellate commercialmente disponibile ed i test sono stati effettuati in una camera in condizioni climatiche controllate.

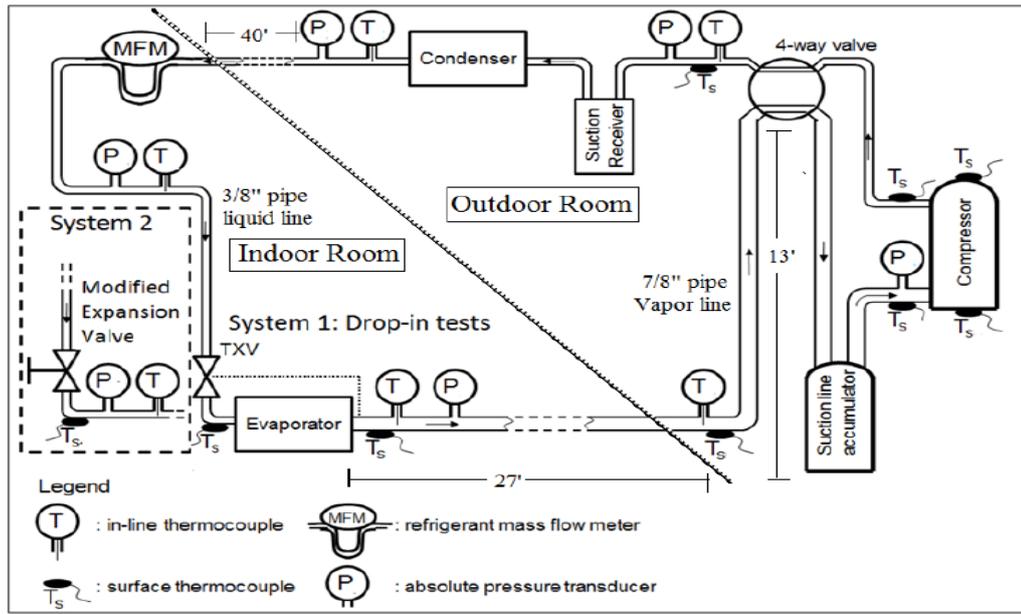


Figura 66 SCHEMA IMPIANTO; (14)

Lo studio è stato effettuato in diverse condizioni ambientali, a livello di umidità e temperature. I risultati hanno rilevato una capacità dell'impianto con R1234yf minore del 46% rispetto all' R410a ed il salto di pressione il 20% minore. Il valore più basso della capacità comporta una necessità di carica maggiore rispetto agli altri refrigeranti. I valori della COP sono stati misurato nelle diverse prove sia con il funzionamento in modalità riscaldamento che con il funzionamento in modalità raffrescamento, ed i risultati sono presenti nei seguenti grafici.

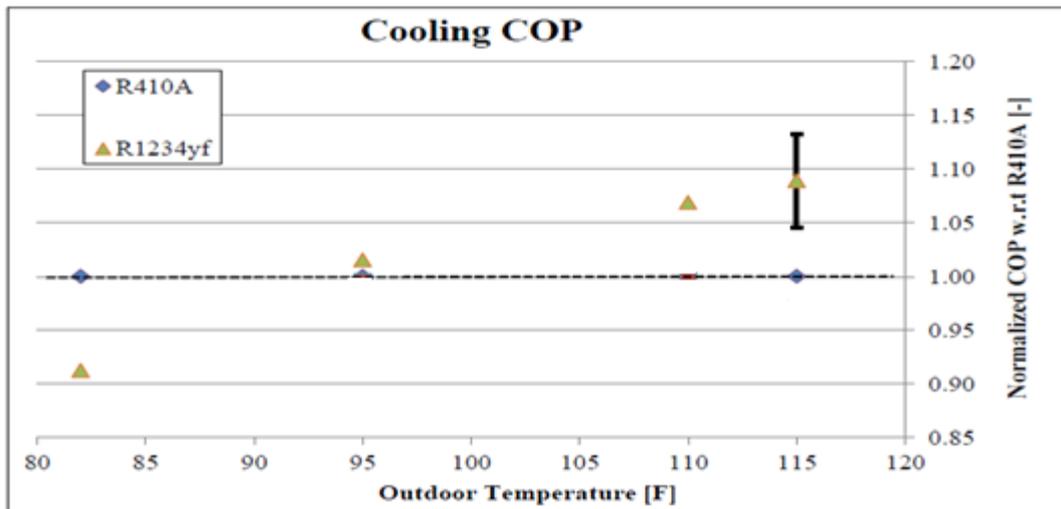
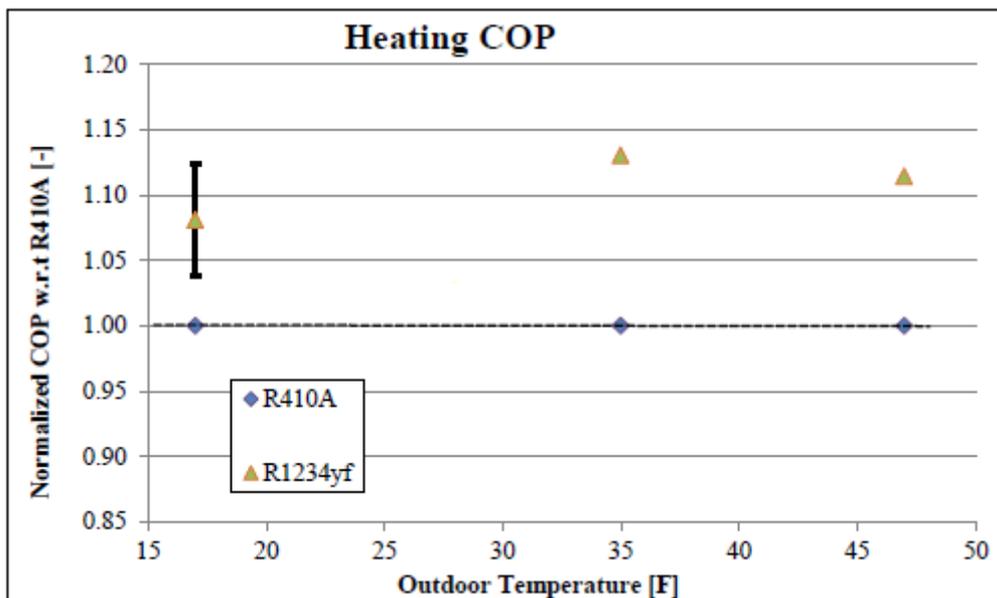


Figura 67 COOLING COP



(41)

Figura 68 HEATING COP

La COP con l'uso del refrigerante R1234yf risulta sempre maggiore ed ha un andamento tendenzialmente crescente con l'aumento della temperatura esterna. La temperatura di scarica del compressore nel caso dell'R1234yf risulta minore anche di 20°C, questo è un buon risultato che favorisce la durata del compressore. La criticità più significativa rilevata è stata la gestione della quantità della carica di refrigerante che è stata modificata più volte per le diverse condizioni per permettere un funzionamento corretto del ciclo.

Molti altri studi sono concentrati sull'uso degli HFO sui sistemi di pompe di calore per creare acqua calda sia sanitaria che per riscaldamento. Un esempio è l'analisi di Nawaz (41) del 2017 che ha evidenziato le performance di due fluidi R1234ze(E) ed R1234yf in una

HPWH (heat pump water heater). (40) Il sistema utilizzato per la sperimentazione è quello in figura, in particolare il condensatore è posizionato intorno al tank dell'acqua da riscaldare.

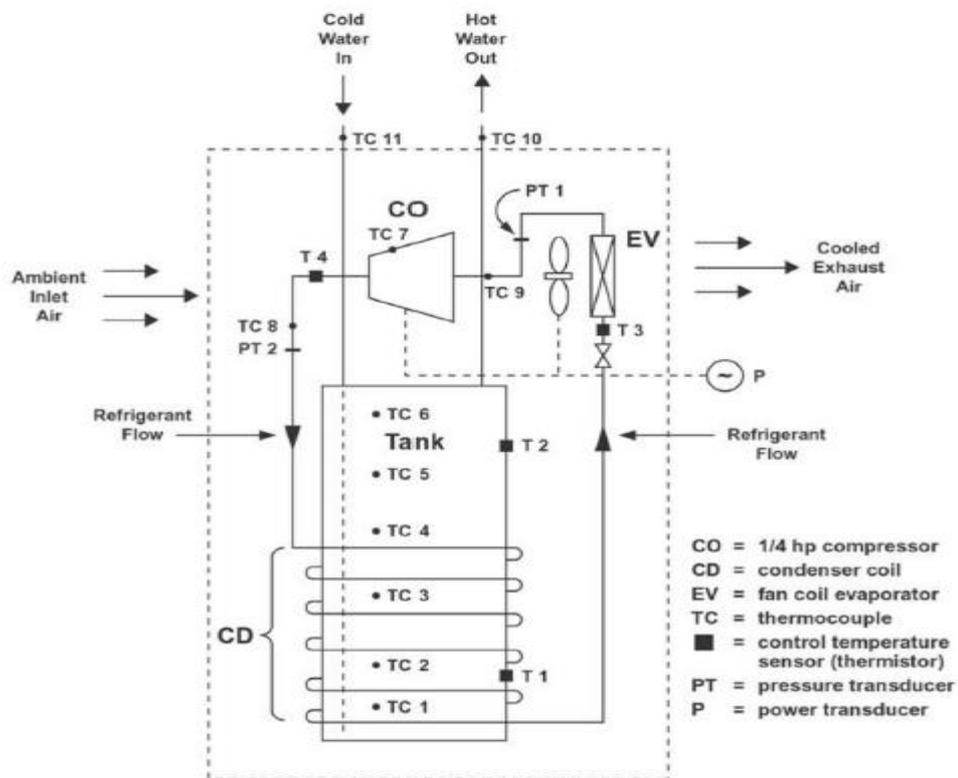


Figura 69 SCHEMA IMPIANTO; (41)

La sperimentazione viene fatta variando diversi parametri in particolare la grandezza dell'evaporatore, il tipo di avvolgimento del condensatore, l'efficienza di isolamento del tank e la grandezza delle tubazioni del condensatore. I diversi casi sono raggruppati nella seguente tabella.

Case number	Wrap pattern	Evaporator size*	Tank insulation effectiveness (%)	Condenser tube size (inches)
1	Parallel-counter	1 Evap	90	0.31
2	Parallel-counter	1 Evap	90	0.50
3	Parallel-counter	2 Evap	90	0.31
4	Parallel-counter	2 Evap	90	0.50
5	Parallel-counter	1 Evap	95	0.31
6	Parallel-counter	1 Evap	95	0.50
7	Parallel-counter	2 Evap	95	0.31
8	Parallel-counter	2 Evap	95	0.50
9	Counter	1 Evap	90	0.31
10	Counter	1 Evap	90	0.50
11	Counter	2 Evap	90	0.31
12	Counter	2 Evap	90	0.50
13	Counter	1 Evap	95	0.31
14	Counter	1 Evap	95	0.50
15	Counter	2 Evap	95	0.31
16	Counter	2 Evap	95	0.50

\* 1 Evap represents the size of the evaporator used for calibration, 2 Evap has twice the surface area and flow rate of 1 Evap.

Figura 70 DEFINIZIONE PROVE; (41)

Per confrontare i risultati ottenuti vengono introdotti tre coefficienti di prestazione:

FHR (First Hour Rating) = l'acqua viene prelevata dal tank quando si trova ad una temperatura di circa 52 °C fino a che non raggiunge circa 20 °C. L'FHR indica l'acqua prelevata in un'ora.

$$UEF \text{ (Unified Energy Factor)} = \sum_{k=1}^n \frac{M_k C_p (T_s - T_i)}{W_i}$$

Indica l'energia prelevata dal tank nei diversi prelievi durante la prova diviso l'energia necessaria a far funzionare il sistema.

L'ultimo indicatore è la classica COP. La differenza tra i due indicatori energetici è che la COP tiene conto dell'efficienza della sola pompa di calore, escludendo il tank, mentre l'UEF comporta un bilancio energetico dell'intero sistema. I risultati nei diversi casi sono espressi dai seguenti grafici.

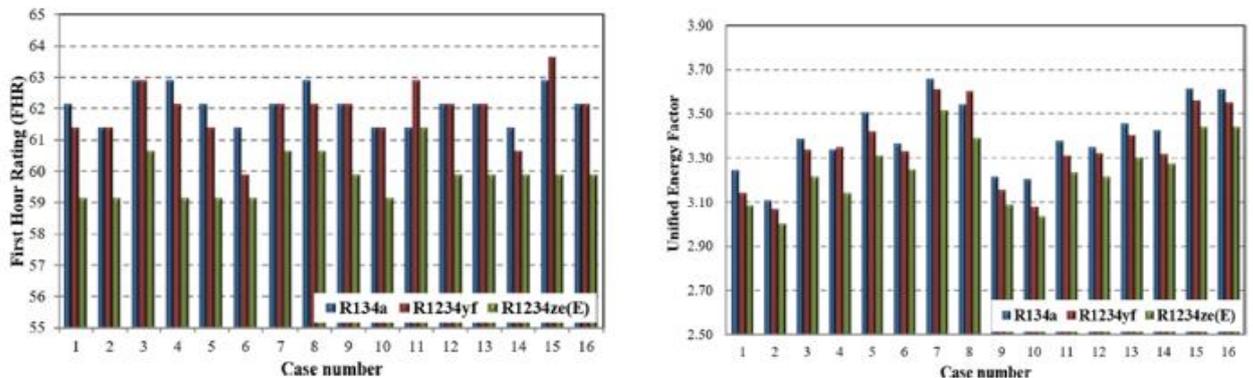


Figura 71 VALORI FHR E UEF; (41)

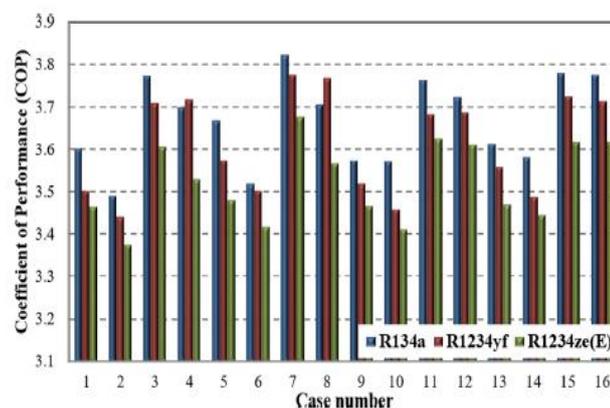


Figura 72 VALORI COP; (41)

Dai risultati si nota come l'FHR dell'R1234ze(E) risulta minore rispetto a quelli degli altri due gas. Questo è dovuto alla minore capacità volumetrica del fluido e quindi al maggior tempo necessario a scaldare l'acqua. Si nota come l'R1234yf riporta risultati molto simili a quelli dell'R134a. Per quanto riguarda l'UEF entrambi gli HFO riportano in generale risultati minori rispetto all'R134a ed è sempre l'R1234ze(E) ad avere risultati più scadenti. Infine i valori della COP risultano paragonabili per tutti e 3 i refrigeranti in quanto tutti i valori rientrano in un intervallo tra 3,4 e 3,8 con valori maggiori nel caso 7 (efficienza di isolamento del tank=95%; grandezza tubi 0,31 pollici, e evaporatore con area doppia) e valori minimi nel caso 2 (efficienza isolamento tank=90%; grandezza tubi 0,5 pollici; evaporatore con area più piccola). La quantità di carica risulta comparabile per tutti e 3 i refrigeranti e la temperatura di scarico del compressore risulta minore di 25-40°F per l'R1234ze(E) e 15-20 °F per l'R1234yf. Questo comporta una maggior durata del compressore a causa di minori stress termici e la possibilità di far lavorare i nuovi refrigeranti negli stessi compressori dell'R134a a patto di aumentare la cilindrata nel caso dell'R1234ze(E) a causa della sua minore capacità volumetrica. La massima compatibilità dei gas con gli oli più classici è stata comprovata e quindi in particolare per l'R1234yf viene definito che sia riguardo gli aspetti di efficienza di esercizio che per compatibilità è possibile effettuare la sostituzione del gas senza apportare modifiche tecniche significative all'impianti se non quelle riguardanti l'aspetto della sicurezza in quanto si passa da un liquido classificato A1 ad uno classificato A2L.

Dallo studio di Nawaz si evidenzia la minor capacità volumetrica dell'r1234ze(E) rispetto all'R134a. Questo comporta una diminuzione delle prestazioni e quindi un problema per un eventuale sostituzione negli impianti esistenti. Lo studio di Mota-Babiloni e dei suoi collaboratori ha provato ad introdurre delle possibili soluzioni tecniche per migliorare i risultati dell'R1234ze(E) e nello specifico ha introdotto uno scambiatore intermedio nell'impianto ed ha fatto lavorare il compressore a diverse velocità, in particolare il compressore ha una velocità del 43% maggiore nel caso dell'HFO. I risultati hanno evidenziato che l'introduzione di questi due accorgimenti permette al fluido alternativo di avere prestazioni simili a quelle dell'R134a. (42)

## R32

L'R32, ossia il difluorometano  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , è un'alternativa molto valida che sta prendendo piede come concorrente ai refrigeranti tradizionali nelle pompe di calore ed in particolare in sostituzione dell'R410a. L'R32 è un HFC puro con un valore di ODP pari a zero ed un valore di GWP pari a 677, quindi di poco sotto al limite di 750 definito dalla direttiva F-gas per i sistemi di condizionamento residenziali. Le caratteristiche termodinamiche dell'R32 sono molto simili a quelle dell'R410 in quanto l'R410 è una miscela di R32/R125 al 50% ma con un valore di GWP molto più elevato pari a 1924. Le caratteristiche chimiche e fisiche delle due sostanze sono raggruppate nella seguente tabella.

PROPRIETÀ	R410a	R32
Temperatura critica [°C]	71,34	78,26
Pressione critica [bar]	49,01	57,82
Calore latente di vaporizzazione [kJ/kg] a 0°C	221,49	315,53
Densità di vapore [kg/m <sup>3</sup> ] a 0°C	30,43	21,98
Peso molecolare [g/mol]	72,6	52,02
ODP	0	0
GWP	1924	677

Tabella 28- PROPRIETÀ R32

Per quanto riguarda le caratteristiche al punto critico si notano pressioni e temperature abbastanza simili, alla temperatura di 0°C il calore latente dell'R32 è più elevato quindi denota una capacità di raffreddamento maggiore rispetto all'R410a, come già detto il GWP è circa il 66% minore rispetto a quello delle R410a. Un aspetto critico dell'R32 è la sua infiammabilità infatti è classificato come fluido A2L avendo un'infiammabilità superiore a quella dell'R410a ma minore rispetto agli idrocarburi. Le caratteristiche di ignizione sono le seguenti e vengono paragonate a quelle dell'R290 e a quelle dell'R1234yf.

Fluido	Classificazione	LFL [% vol]	UFL [% vol]	BV [cm/s]	MIE [mJ]
R32	A2L	14,4	29,3	6,7	30
R290	A3	2,5	10	46	0,25
R1234yf	A2L	6,2	12,3	1,5	5000

Tabella 29-CARATTERISTICHE DI INFIAMMABILITÀ

Si nota un range di infiammabilità abbastanza alto per l'R32 quindi questo permette di inserire discrete quantità di carica in un apparecchiature senza rischiare l'accensione della sostanza in caso di fughe. Inoltre i valori di BV e MIE sono estremamente più bassi rispetto

all'R290 ma più alti di quelli dell'HFO. Questo aspetto è stata la discriminante negli anni passati che ha comportato la scelta di utilizzo della miscela R410a rispetto all'R32. Date le ultime direttive a livello ambientale e le grandi restrizioni riguardo al potenziale di riscaldamento globale sempre più paesi, in particolare Cina e Giappone hanno reintrodotta l'R32 in sostituzione all'R410a in molti prodotti. Molti studi sperimentali sono stati fatti ed uno è quello di Atharva Barve (14) che ha paragonato le performance dell'R32 e dell'R1234ze in rapporto a quelle dell'R410a in un drop-in test in una sistema di pompa di calore per applicazioni residenziali. Il sistema impiantistico è stato già definito nel capitolo riguardante gli HFO (figura 66). Un primo aspetto evidenziato dallo studio riguarda la quantità di carica ottimale di R32, la carica può essere ridotta fino al 50% per ottenere le stesse performance, questo punto è molto significativo data l'infiammabilità della sostanza. Il valore della COP è espresso dai seguenti grafici.

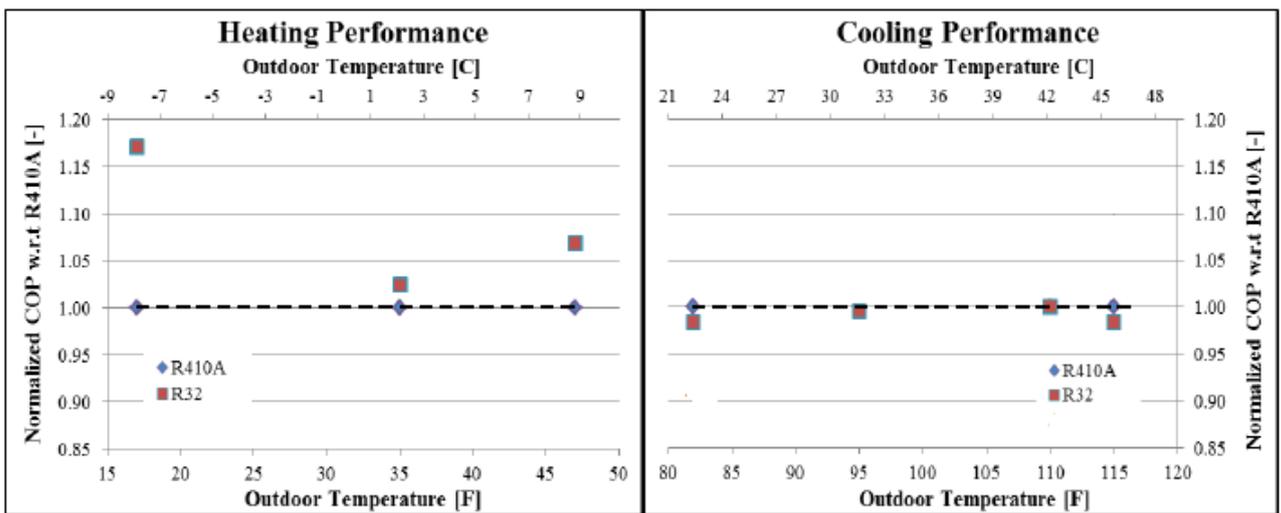


Figura 73- COP R32 WRT R410A ; (14)

Si nota come la COP risulta sempre maggiore nel caso di modalità riscaldamento ottenendo fino ad un 17% di maggiorazione, mentre nella modalità in raffrescamento la COP ha valori paragonabili a quelli R410a. Per quanto riguarda la capacità volumetrica dagli studi si ricavano risultati che la attestano a valori molto simili a quelli R410a in modalità riscaldamento ed addirittura superiori di un 10% nella modalità raffrescamento.

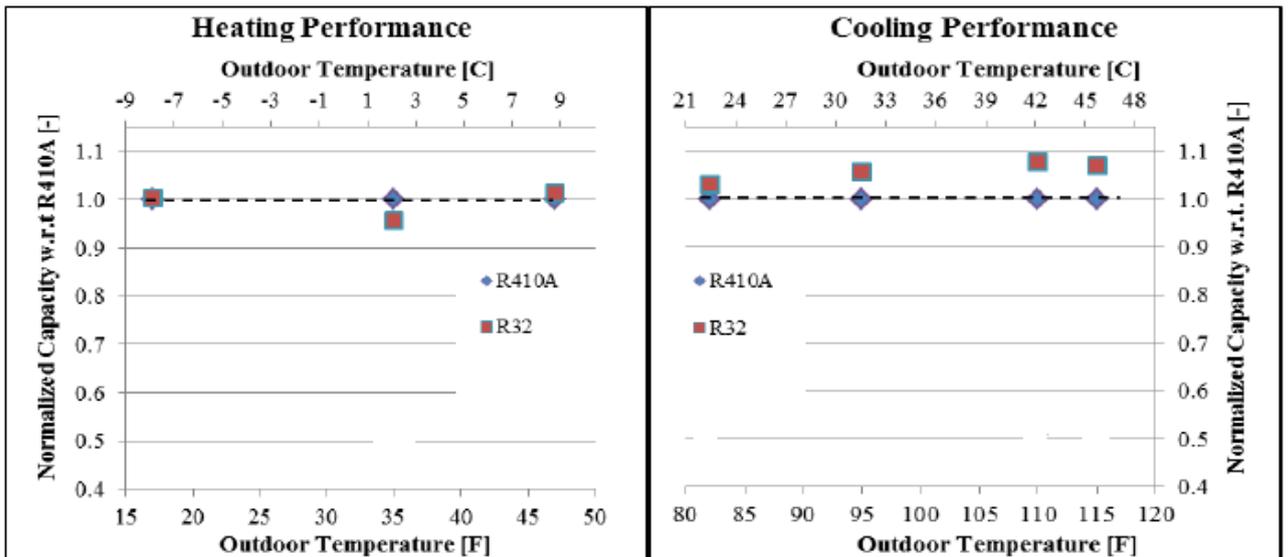


Figura 74- CAPACITA' VOLUMETRICA R32 WRT R410a; (14)

Infine viene evidenziato il valore della temperatura di scarico. Questo risulta un punto molto critico dell'R32 infatti la temperatura di scarico del compressore risulta maggiore di molto rispetto a quella che si ottiene utilizzando R410a, come si nota dai grafici seguenti in modalità riscaldamento, a temperature ambientali elevate, la temperatura è più alta di quasi 20°C ed in modalità raffreddamento la situazione è ancora peggiore in quanto vi è una discrepanza che può raggiungere i 30 °C. Questo aspetto risulta critico a causa dei grandi stress termici che si creano nel compressore e che provocano problematiche per la durata e la resistenza del compressore, in alcuni studi come quello di Wu (43) si dichiara che nella maggior parte dei casi l'utilizzo dell'R32 comporta temperature di scarico maggiori rispetto a quelle accettabili per gli isolanti di classe B utilizzati nei compressori. Per questo motivo la sostituzione diretta tramite drop-in dell'R410a con l'R32 risulta problematica e difficilmente attuabile. Sono state studiate diverse soluzioni e quella che ha riscontrato maggior successo è l'introduzione di un iniettore di vapore che preleva vapore a valle della valvola di espansione e lo convoglia nel compressore. Lo studio di Xu (44) definisce le prestazioni di un sistema di pompa di calore con iniezione di vapore in cui viene usato come fluido refrigerante proprio l'R32. Il sistema di iniezione è schematizzato come segue.

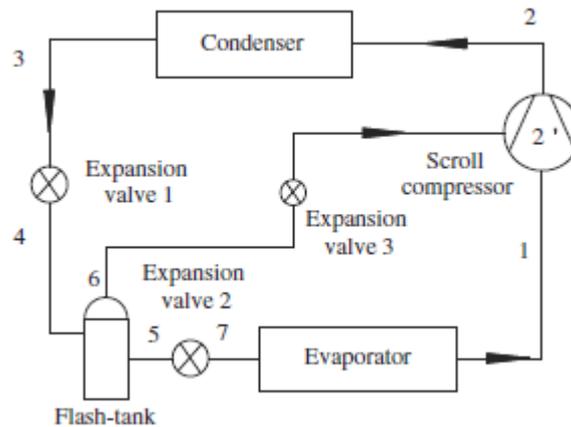


Figura 75-SISTEMA AD INIEZIONE DI VAPORE; (44)

Nella valvola di espansione 1 il gas effettua una prima fase di espansione; nel flash tank viene divisa la parte di liquido e di vapore ed una percentuale della parte vapore viene estratta e convogliata verso il compressore passando per la valvola di espansione 3 che regola la pressione, mentre la restante parte va all'evaporatore alla pressione regolata dalla valvola di espansione 2.

Questo sistema permette di iniettare vapore a bassa entalpia nel compressore in modo da diminuire la temperatura di scarica e la potenza assorbita dal compressore. Nel funzionamento in modalità raffreddamento l'iniezione di vapore permette di diminuire l'entalpia del fluido alla valvola di espansione principale e quindi aumenta la capacità di raffreddamento mentre nella modalità di riscaldamento aumenta la massa di refrigerante al condensatore e quindi la capacità di riscaldamento. Le condizioni sperimentali fissate da Xu e dal suo gruppo di studio sono: temperatura di condensazione 40-45 °C, un surriscaldamento di 10 °C ed un sottoraffreddamento di 5 °C. Le condizioni ambiente in modalità riscaldamento sono fissate a -10°C -5°C e 0°C, mentre in modalità raffreddamento l'ambiente all'evaporatore è fissata a 5°C. I risultati ottenuti nelle prove sperimentali denotano un funzionamento più performante con l'introduzione del sistema di iniezione. I risultati vengono presentati al variare di  $\varepsilon\%$  che indica la percentuale di carica che viene estratta e mandata al compressore rispetto la quantità di carica che va all'evaporatore. Facendo riferimento alla figura 66 è definita come :  $\varepsilon\% = \frac{m_6}{m_5}$ .

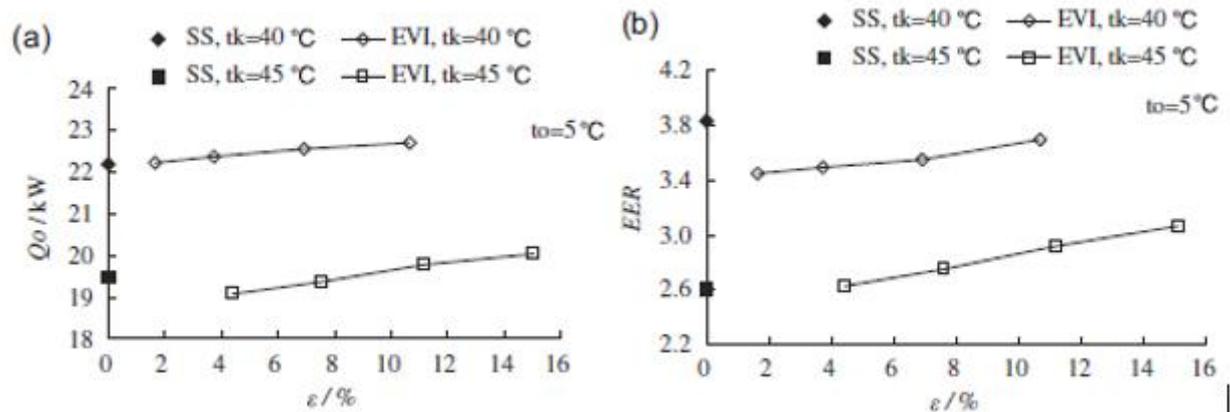


Figura 76 - CAPACITÀ TERMICA E EER IN MODALITÀ RAFFREDDAMENTO AL VARIARE DI  $\epsilon$ %; (45)

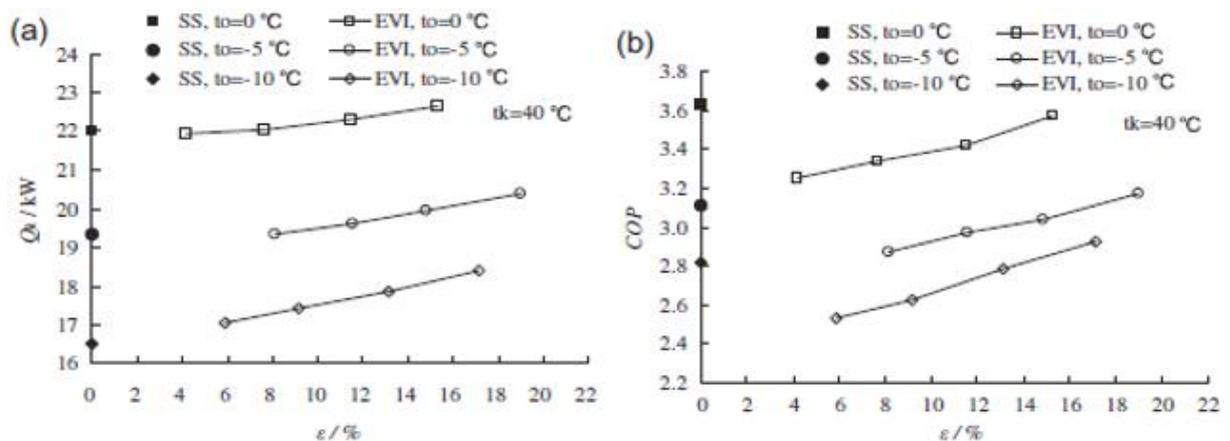


Tabella 30- CAPACITÀ TERMICA E COP IN MODALITÀ RISCALDAMENTO AL VARIARE DI  $\epsilon$ %; (45)

Conoscendo i dati del funzionamento del sistema con compressione a stadio singolo (SS), implementando i risultati con l'introduzione dell'iniezione di vapore (EVI) si nota che in entrambe le modalità di funzionamento sia la COP che la capacità termica aumentano con l'aumentare della percentuale di vapore iniettato. Le capacità di raffreddamento e riscaldamento sono superiori rispetto al caso del funzionamento SS, mentre per quanto riguarda gli indici di prestazione COP e EER il loro valore è inizialmente più basso ma raggiunge valori comparabili al caso SS aumentando la  $\epsilon$ %. Si nota come nella modalità di raffreddamento il sistema EVI è più efficace quando la temperatura di evaporazione è più alta. Nella modalità di riscaldamento abbiamo un'efficacia del sistema EVI maggiore quando la temperatura esterna è più bassa in quanto l'entalpia del vapore iniettato risulta più alta del fluido uscente dall'evaporatore e quindi abbiamo un aumento della capacità di riscaldamento all'evaporatore. Viene analizzata anche la temperatura di scarico del compressore. La temperatura risulta abbastanza alta con l'introduzione dell'EVI ma più bassa

rispetto al caso SS, inoltre la temperatura tende a diminuire con l'aumentare della frazione di carica iniettata. I dettagli sono espressi nei seguenti grafici.

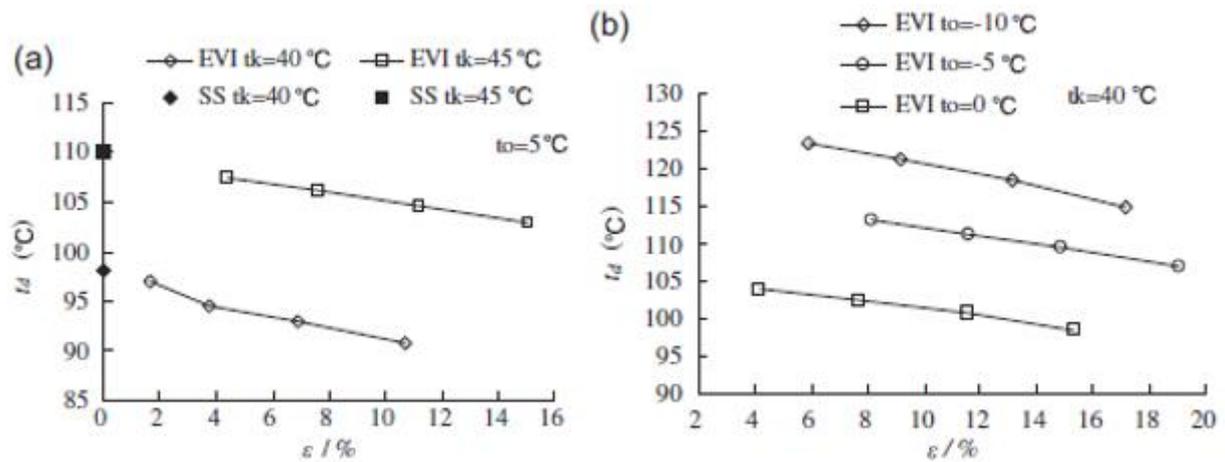


FIGURA 77- TEMPERATURA DI SCARICO IN MODALITÀ RAFFREDDAMENTO (A) E RISCALDAMENTO (B); (45)

In conclusione si ottiene che con l'introduzione dell'EVI la temperatura di scarico può diminuire di 10-20 °C ed il sistema può lavorare a temperature che permettono la durabilità e sicurezza dell'apparecchiatura. La EER assume valori simili al sistema con compressione a singolo stadio e la capacità di raffreddamento può arrivare ad essere il 4% maggiore. La COP può essere più alta del 3% e la capacità di riscaldamento maggiore del 5%. La percentuale ottimale di massa iniettata varia tra il 12% ed il 16%.

Un altro studio fatto da Yong Cho (45) mette a confronto le prestazioni di una pompa di calore che utilizza R32 e R410a nel caso in cui sia introdotto o meno il sistema di iniezione di vapore. I risultati ottenuti dall'analisi confermano che la quantità di carica ottimale per l'R32 è minore di un 26% rispetto all'R410a. Le prestazioni vengono rilevate alle temperature esterne di 21°C 28°C e 35 °C nel caso di funzionamento in raffreddamento e di -15°C -10°C e 7°C nel caso di modalità riscaldamento.

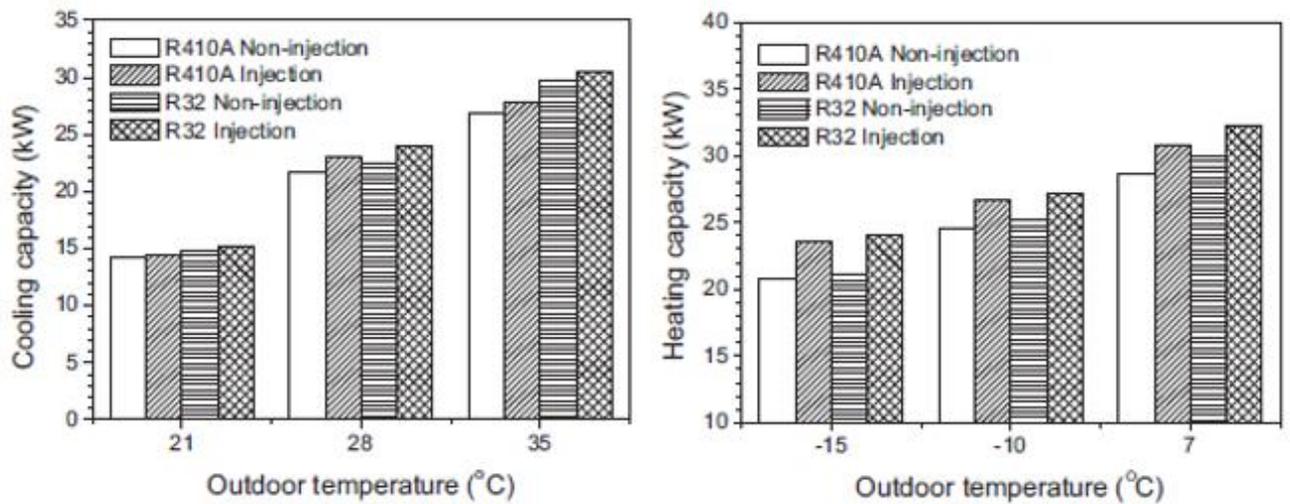


Figura 78-CAPACITÀ DI RISCALDAMENTO E RAFFREDDAMENTO; (46)

Si nota che la capacità di riscaldamento e raffreddamento tendono ad aumentare con l'introduzione del sistema di iniezione ed inoltre utilizzando l'R32 si ottengono valori più elevati rispetto all'R410a. Per quanto riguarda gli indicatori pretazionali i risultati sono espressi nei seguenti schemi.

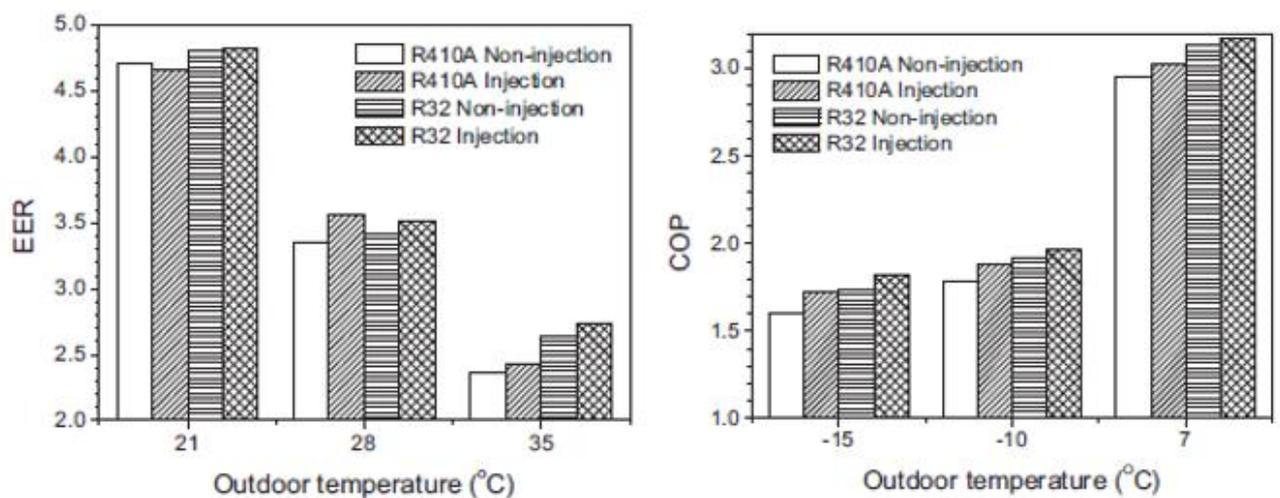


Figura 79-EER e COP; (46)

Si nota come sia i valori di COP che di EER aumentano con l'introduzione dell'iniezione e con l'utilizzo dell'R32 si ottengono risultati maggiori del 2-4% rispetto all'R410a.

In definitiva l'R32 risulta una buona alternativa a livello di caratteristiche termodinamiche e efficienza per motivi di sicurezza e durabilità dell'apparecchiatura è necessario introdurre sistema di iniezione di vapore al compressore che abbassa la temperatura di scarico.

## MISCELE DI REFRIGERANTI

Le miscele di refrigeranti vengono formulate e create per ottenere dei fluidi con determinate caratteristiche. Fino a qualche anno fa le miscele erano formate perlopiù da CFC, HFC, HCFC; negli ultimi anni a causa del phase-out progressivo dei gas fluorurati sono state sintetizzate molte miscele contenenti HFC e gas a basso livello di GWP come gli idrocarburi la CO<sub>2</sub> e l'NH<sub>3</sub>. Le miscele frigorifere sono solitamente formate da 2, 3, 4 o 5 componenti; Storicamente le miscele più utilizzate nelle pompe di calore sono state:

- R410A miscela binaria formata da R125 e R32 (50/50), GWP=2088
- R407C miscela ternaria formata da R32, R134a e R25 (23,52,25), GWP=1653

In generale le miscele si classificano in:

- azeotropiche
- zeotropiche
- quasi-azeotropiche

Le miscele azeotropiche sono solitamente formate da 2 componenti, la loro composizione nella fase liquida e nella fase vapore non cambia in condizione di equilibrio. Quando miscelate con le giuste percentuali la miscela effettua il cambiamento di fase a temperatura e pressione costante generalmente diversa da quella dei singoli componenti come se fosse una sostanza pura a sé stante. Se la temperatura di ebollizione è maggiore di quella delle sostanze pure che la compongono si definisce un azeotropo di massimo, se viceversa la temperatura di ebollizione risulta minore la miscela viene definita azeotropo di minimo. (57)

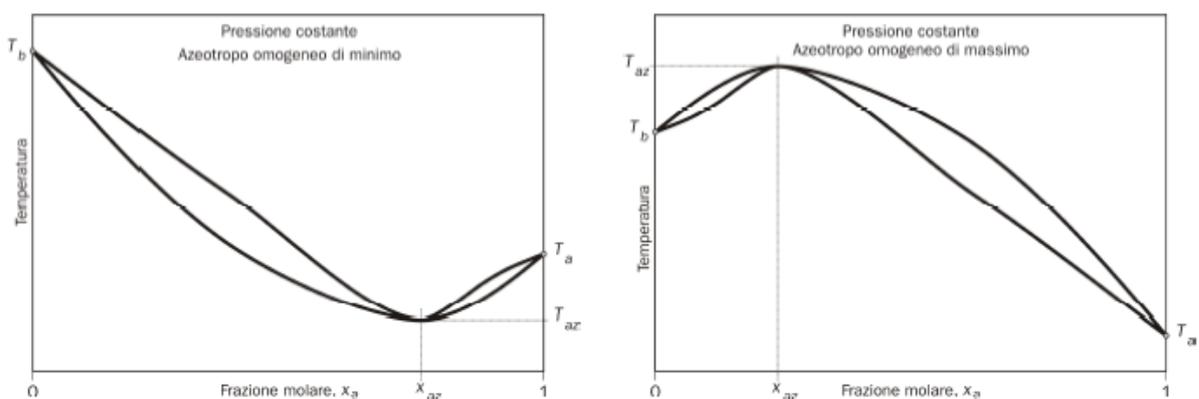


Figura 80- AZEOTROPO DI MINIMO E DI MASSIMO; (57)

Le miscele azeotropiche sono classificate nella serie 500. Alcuni esempi sono: R501, R502, R507.

Le miscele zeotropiche sono formate da 2 o più componenti e la loro composizione può variare a seconda delle condizioni termodinamiche inoltre presentano un glide di temperatura durante la variazione di fase. Questo avviene perché la presenza di diversi componenti, ognuno con le sue caratteristiche, comporta che, durante l'evaporazione, il componente più volatile evapora più facilmente mentre durante la condensazione quello meno volatile condensa più facilmente, creando uno squilibrio di concentrazione tra le fasi ed una variazione di temperatura e composizione. Questo fenomeno viene detto frazionamento della miscela. Le miscele zeotropiche sono classificate nella serie R400, alcuni esempi sono. R-401A, R407C, R409A, and R438A.

Le miscele quasi-azeotropiche hanno un comportamento simile a quelle azeotropiche ma hanno un leggero glide di temperature durante il cambiamento di fase. Le proprietà di queste miscele sono simili a quelle di un refrigerante a componente singolo. Alcuni esempi sono l'R410A e l'R404A.

Per quanto riguarda le miscele non azeotropiche le variazioni di composizione nelle diverse condizioni termodinamiche comportano delle situazioni in cui il fluido modificandosi si discosta dalle caratteristiche per le quali era stato scelto, e quindi si può avere un calo delle prestazioni dell'impianto; inoltre durante le fasi di sostituzione e recupero del refrigerante si presentano grandi difficoltà, in quanto una parte del componente più volatile a contatto con l'ambiente si disperde e quindi il gas refrigerante si modifica in maniera significativa rendendo complicata la sua caratterizzazione e l'eventuale riciclo.

Il concetto di glide di temperatura durante la variazione di fase è sicuramente quello più critico nell'utilizzo di una miscela non azeotropica, in quanto non essendoci temperature ben precise durante la condensazione e l'evaporazione non è semplice definire le prestazioni del ciclo, regolare i livelli di surriscaldamento e sottoraffreddamento e la progettazione dei componenti (scambiatori e compressore) adatti al fluido. Per questo nel passato sono stati introdotte perlopiù miscele azeotropiche o quasi-azeotropiche ma con la grande spinta degli ultimi anni verso refrigeranti non dannosi per l'ambiente sono state sintetizzate sempre più miscele zeotropiche con ottime caratteristiche ambientali ma con glide di temperatura

abbastanza significativi (fino a 6°C), ed il tema di glide di temperatura ha assunto un significato molto importante nella ricerca. L'Asercom (58) introduce delle linee guida per approcciare il problema nella maniera corretta. Nella figura 81 viene rappresentato il ciclo frigorifero di una sostanza non azeotropica. Durante la fase di evaporazione il fluido passa dalla temperatura  $t_{1e}$  alla temperatura  $t_{1d}$  (temperatura di rugiada), per poi surriscaldarsi fino alla temperatura  $t_1$  in ingresso al compressore. In uscita al compressore si ha vapore surriscaldato al punto 2, la condensazione inizia alla temperatura  $t_{2d}$  (temperatura di rugiada) e la condizione di saturazione lato liquido la si ha alla temperatura  $t_{2f}$  (temperatura di bolla); vi è infine un sottoraffreddamento per arrivare al punto 5. La definizione delle prestazioni, e quindi la scelta dei componenti può essere fatta con due metodologie: il protocollo del punto di rugiada ed il protocollo del punto medio.

Nel protocollo del punto di rugiada le temperature di evaporazione e di condensazione sono definite come le temperature di rugiada  $t_{1d}$  e  $t_{2d}$ . Una singola temperatura definisce ora la pressione di ingresso (evaporazione) del compressore, la quale non dipende dal processo di condensazione. La definizione del surriscaldamento viene facilmente calcolata come differenza tra la temperatura di aspirazione e la temperatura di evaporazione del compressore. Il sotto raffreddamento liquido è però ancora calcolato in funzione del punto di bolla. Gli standard per i compressori utilizzano in genere le temperature del punto di rugiada perché consentono una chiara correlazione tra pressioni e temperature.

Nel protocollo della temperatura media la temperatura di condensazione può essere definita come la media aritmetica delle temperature del punto di rugiada  $t_{2d}$  e di bolla  $t_{2f}$ , e la temperatura di evaporazione può essere altresì definita come la media aritmetica di  $t_{1e}$  e  $t_{1d}$ . Per la condensazione, a una determinata pressione di mandata, la temperatura del punto di rugiada  $t_{2d}$  e la temperatura di bolla  $t_{2f}$  sono fisse e quindi la temperatura media dipende solo dalla pressione. Pertanto, un riferimento può essere facilmente calcolato per la temperatura media:  $t_{2m} = (t_{2f} + t_{2d}) / 2$ . La temperatura di evaporazione media  $t_{1m}$  è la temperatura media tra la temperatura di ingresso nell'evaporatore  $t_{1e}$  e la temperatura del vapore saturo  $t_{1d}$ :  $t_{1m} = (t_{1e} + t_{1d})/2$ . La temperatura di ingresso dell'evaporatore, e quindi la temperatura di evaporazione media, cambiano con la pressione di condensazione, Analogamente, la temperatura di evaporazione media dipende anche dal grado di sotto raffreddamento. La misurazione della pressione di evaporazione non è quindi più sufficiente

per definire la temperatura di evaporazione media e  $t_{1e}$  è espressa in funzione della pressione di evaporazione, la pressione di condensazione e il sotto raffreddamento  $t_{1e} = f(p_1, p_2, \text{sotto raffreddamento})$ . Anche la definizione di surriscaldamento può essere erroneamente interpretata se si usano i dati di mid-point. Il surriscaldamento è la differenza tra la temperatura all'ingresso di aspirazione del compressore,  $t_1$  e la temperatura (punto di rugiada) al termine del processo di evaporazione,  $t_{1d}$ . Quando la temperatura di evaporazione è definita come temperatura media, la temperatura del punto di rugiada deve essere determinata prima di poter calcolare il surriscaldamento,  $t_{1d} = t_{1e} + 2(t_{1m} - t_{1e})$ . Quindi, è evidente che qualsiasi prestazione correlata alla temperatura di mid-point potrebbe creare un equivoco nel caso di informazioni insufficienti. Le diverse temperature caratteristiche vanno quindi calcolate con le seguenti formule. (58)

Temperatura di condensazione media:  $t_{2m} = \frac{t_{2f} + t_{2d}}{2}$

Sotto raffreddamento:  $Dt_{sub} = t_{2f} - t_5$

Temperatura di evaporazione media:  $t_{2m} = \frac{t_{1e} + t_{1d}}{2}$

Surriscaldamento gas all'ingresso del compressore:  $t_{sh} = t_1 - t_{1d}$

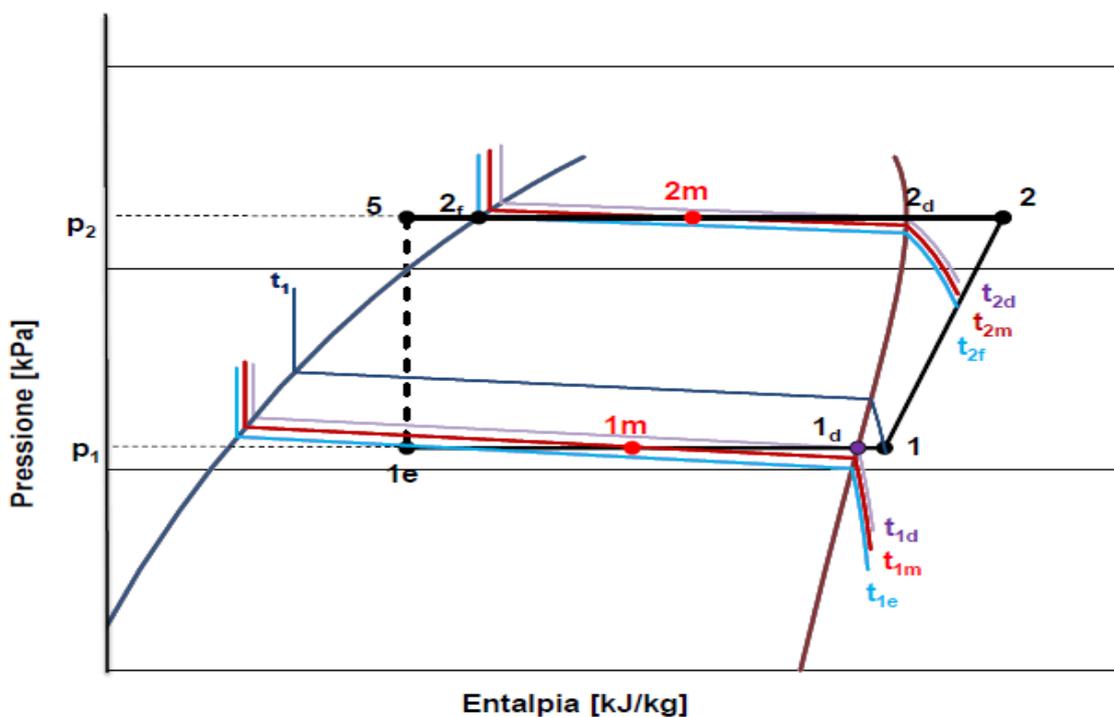


Figura 81- CICLO FRIGORIFERO MISCELA ZEOTROPICA; (58)

Negli ultimi anni sono state sintetizzate moltissime miscele di refrigerante diventa quindi cruciale applicare delle metodologie efficaci per scegliere la miscela adatta all'applicazione desiderata e per definire le combinazioni ottimali tra refrigeranti puri per ottenere determinate caratteristiche della miscela prodotta. Una metodologia interessante è stata introdotta da Rahhal e Clodic nel loro studio "Method of choice of low TEWI refrigerant blends" (59) in cui partendo da una serie di sostanze pure e imponendo dei criteri termodinamici e applicativi sono state testate molte miscele in una pompa di calore aria acqua, e definite le loro prestazioni in relazione all' R407A, che insieme all'R410A è la miscela più utilizzata con alto GWP nel settore delle pompe di calore. Le sostanze pure considerate sono le seguenti:

Refrigerante		PM [g/mol]	Tcrit [°C]	Pcrit [bar]	Teb a Pamb [°C]	GWP
CO2	R-744	44	30,97	71,15	-78,4	1
HC	R-290	44,09	96,67	39,73	-42,09	20
HC	R-1270	42,08	92,42	43,91	-47,69	20
HFC	R-152a	66,05	113,26	42,43	-24,02	120
HFC	R-32	52,02	78,10	55,08	-51,65	550
HFC	R-245ca	134,04	174,42	36,51	25,13	640
HFC	R-236ea	152,03	139,29	32,28	6,19	1200
HFC	R-134a	102,03	101,06	37,86	-26,07	1300
HFC	R-125	120,02	66,02	33,44	-48,09	3400
HFC	R-227ea	170,02	101,65	25,52	-16,48	3500

Tabella 31-SOSTANZE PURE UTILIZZATE NELLE MISCELE

Gli aspetti termodinamici e di funzionamento e le condizioni rispetto al quale vengono valutate le diverse miscele sono:

- temperatura dell'acqua al condensatore: 15/38°C come ingresso e temperatura di uscita di circa 55°C
- temperatura dell'aria esterna: 0/5°C
- Infiammabilità: nulla o moderata
- GWP: minore di quella dell'R407A (=1653)
- Pressione massima del sistema: 30 bar
- Pressione minima all'evaporatore: 1 bar
- Rapporto di compressione: tra 1,5 e 6,5
- Temperatura massima: 130°C

- COP: maggiore di quella dell'R407C
- Capacità volumetrica di riscaldamento: maggiore di quella dell'R407C
- Glide di temperatura contenuto

Partendo da tutte le possibili miscele ottenibili è stata fatta una classificazione in 16 gruppi tenendo conto degli aspetti sopra elencati, e definendo il sistema di categorizzazione nello schema seguente.

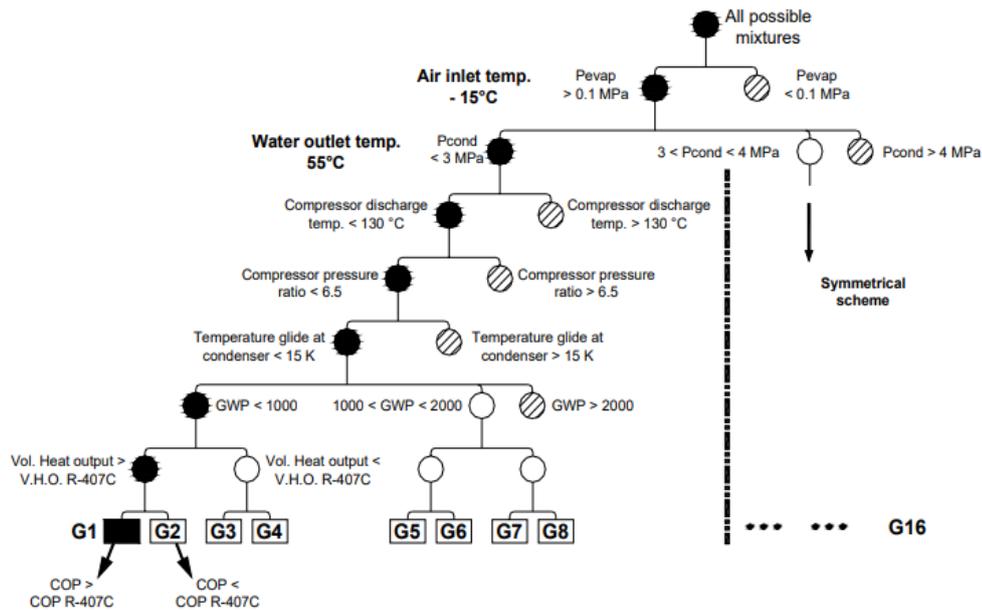


Figura 82-RAGGRUPPAMENTO MISCELE; (59)

Vengono identificati in tutto 16 gruppi di miscela a seconda delle caratteristiche che gli appartengono e alle condizioni che rispettano. Nel gruppo G1 risultano esserci le miscele più efficienti, ma costituiscono solo lo 0,64% delle miscele possibili e risultano essere miscele abbastanza infiammabili. Non esiste una miscela migliore ed una peggiore a livello assoluto ma vanno considerati gli aspetti di interesse che si vogliono esaltare e le condizioni necessarie che si vogliono imporre, ad esempio imponendo come condizione necessaria una pressione di condensazione minore di 30 bar (gruppi G1-G8) si può pensare di scegliere la miscela massimizzando la COP ottenuta, la capacità termica volumetrica o minimizzando il suo valore di GWP, ottenendo come ottimale le 3 miscele seguenti.

Mixtures		Molar composition	COP (% gain R407C)	Vol. heat capacity (% gain R-407C)	GWP
R-32 / R-152a / R-236ea / R-245ca	<b>(Max COP)</b>	6.6 / 88.5 / 2.3 / 2.6	(8.60 %)	(-38.26 %)	221
R-32 / R-125 / R-152a / R-227ea	<b>(Max Vol. heat cap.)</b>	70.1 / 5.1 / 23.0 / 1.8	(3.11 %)	(28.73 %)	875
R-744 / R-1270	<b>(Min GWP)</b>	4.8 / 95.2	(-3.06 %)	(12.82 %)	19

Tabella 32-MISCELE OTTIMALI 1

La miscela con un valore massimo di COP è quella formata da R-32/R-152a/R236ea/R-245ca, con le percentuali sopra indicate, fornendo un valore di COP l'8,6% maggiore rispetto a quello dell'R407C ma si nota come la capacità termica volumetrica diminuisce del 38,26 % quindi per offrire la stessa potenza è necessaria una carica di fluido molto più alta. La seconda miscela formata da R-32/R-125/R-152a/R-227ea ha una capacità termica volumetrica superiore del 28% rispetto all'R407C ma presenta un miglioramento di COP più limitato rispetto alla prima e inoltre ha un GWP quasi 4 volte più grande. La miscela che minimizza il valore del GWP è la miscela binaria tra R-744/R1270, questo era ampiamente prevedibile visto il valore del GWP della CO2 pari a 1, e del propilene abbastanza basso. In questa miscela si nota una diminuzione della COP rispetto all'R407C ed un aumento della capacità termica volumetrica più contenuto. Spostandosi nella parte destra dello schema ad albero in cui vengono considerati refrigeranti con pressioni di condensazione compresi tra 30 e 40 bar (gruppi G9-G16) le miscele che ottimizzano la COP, la capacità termica volumetrica ed il valore di GWP sono indicate nella seguente tabella.

Mixtures		Molar composition	COP (% gain R407C)	Vol. heat capacity (% gain R-407C)	GWP
R-32 / R-125 / R-134a / R-152a	<b>(Max COP)</b>	71.3 / 2.6 / 12.1 / 14.0	(3.14 %)	(28.96 %)	778
R-744 / R-32 / R-125 / R-227ea	<b>(Max Vol. heat cap.)</b>	7.2 / 79.2 / 7.9 / 5.7	(-4.75 %)	(57.73 %)	1392
R-744 / R-1270	<b>(Min GWP)</b>	14.4 / 85.6	(-9.64 %)	(34.85 %)	17

Tabella 33-MISCELE OTTIMALI 2

La miscela quaternaria formata da R-744/R-32/R-125/R-227ea è quella che massimizza in assoluto la capacità termica volumetrica +57,73%, ma ha la criticità di avere un valore di COP inferiore del 4,75% rispetto all'R407C. La miscela con il minimo valore di GWP è quella formata sempre da R-744/R1270, in questo caso con una percentuale più alta di CO2. Essendo in condizioni di pressione di condensazione più alte è possibile aumentare la presenza di CO2 e questo comporta l'abbassamento della GWP ma anche un abbassamento significativo dell'efficienza. Analizzando le miscele che fanno parte del gruppo G1 ossia

quello che rispetta tutti i vincoli termodinamiche e applicativi imposti si distinguono sempre 3 fluidi che ottimizzano COP, capacità termica volumetrica e GWP.

Mixtures		Molar composition	COP (% gain R407C)	Vol. heat capacity (% gain R-407C)	GWP
R-32 / R-134a / R-152a	(Max COP)	46.6 / 2.9 / 50.5	(5.84 %)	(0.28 %)	351
R-32 / R-125 / R-152a / R-227ea	(Max Vol. heat cap.)	70.1 / 5.1 / 23.0 / 1.8	(3.11 %)	(28.73 %)	875
R-32 / R-1270 / R-152a	(Min GWP)	4.9 / 55.7 / 39.4	(0.18 %)	(2.96 %)	96

Tabella 34-MISCELE OTTIMALI 3

Si nota come questi 3 fluidi non sono quelli con massima COP, massima capacità volumetrica e minima GWP tra tutte le miscele possibili ma sono un compromesso accettabile ottimale in quanto tutti e 3 hanno prestazioni comparabili se non superiori all'R407C, GWP minore e sono compatibili con l'applicazione richiesta. La maggior parte delle miscele fino ad ora sintetizzate sono una combinazione delle sostanze pure: R134a, R125, R32 e R152a con l'aggiunta di fluidi naturali come idrocarburi e anidride carbonica e HFO. Un'altra metodologia molto interessante è partire dagli stessi componenti che formano l'R407C e variare la loro percentuale per migliorare le prestazioni del fluido. Nel diagramma ternario sottostante indica la sezione in cui risulta conveniente "muoversi" per ottenere COP e GPW migliori rispetto all'R407C.

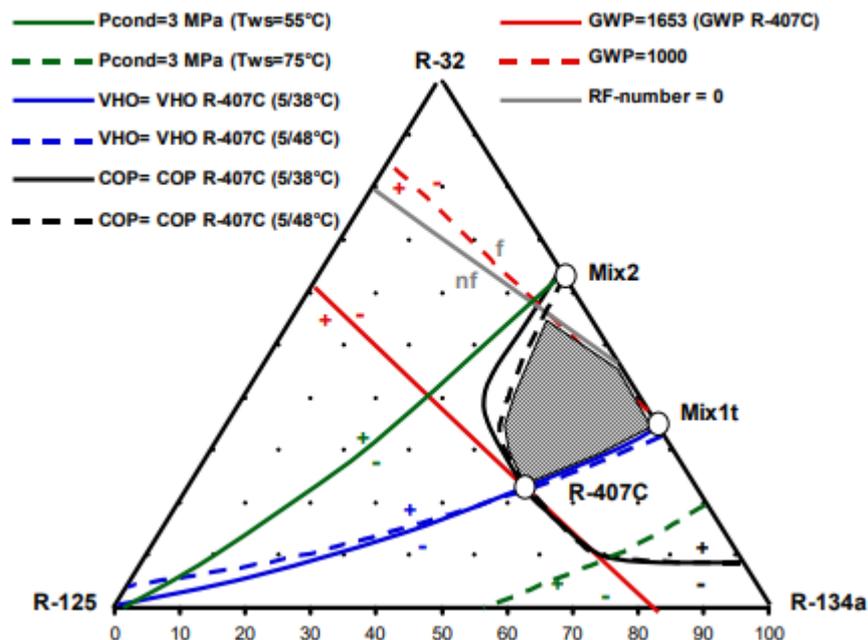


Figura 83-GRAFICO TERNARIO R407C

Nel grafico la zona grigia è ricavata imponendo diverse limitazioni, definite dalle rette colorate. Praticamente la zona grigia definisce una miscela con Pcond < 3MPa, non

infiammabile, capacità termica volumetrica> dell'R407C, GWP compreso tra 1000 e 1653. Si nota come l'R407C è un buon compromesso per l'utilizzo nelle pompe di calore ma lavorando sulla sua composizione si può ottenere una miscela più pulita e performante.

Con l'introduzione negli ultimi anni degli HFO anche molte loro miscele con gli HFC sono state sintetizzate dai grandi produttori di refrigeranti come Honeywell e Dayfuss. Nel settore delle pompe di calore le miscele contenenti HFO che hanno maggior prospettiva sono l'R-455A, l'R-454B e l'R-452B.

Refrigerante	componenti	Composizione percentuale in massa [%]	GWP	Tcritica [°C]	Pcritica [bar]	Calore latente a 25°C [kJ/kg]
<b>R-455A</b>	R32/R744/ R1234yf	21,5 /3 /75,5	145	85,6	46,6	199,2
<b>R-454B</b>	R32/ 1234yf	68,9 /31,1	466	80,9	56,1	223
<b>R-452B</b>	R32 /R125 /R1234yf	67 / 7 /26	698	79,7	55,3	219,1

*Tabella 35-MISCELE CONTENENTI HFO*

Tutte le miscele sono zeotropiche e sono classificate come fluido A2L, non tossico e moderatamente infiammabile, questo comporta l'introduzione di tutte le procedure di progettazione e di sicurezza descritte per gli HFO e l'R32. L'R455A è considerato l'alternativa più valida per sostituire l'R404A mentre l'R454B e l'R452B sono i maggiori candidati a sostituire l'R410A. Entrambi i gruppi di miscele hanno caratteristiche termodinamiche molto simili ai refrigeranti ad alto GWP che vanno a sostituire e quindi danno la possibilità di fare una sostituzione diretta (retrofit) senza modificare in maniera significativa l'impianto.

La produzione di miscele di refrigeranti è quindi molto complessa e tiene conto di moltissimi fattori (COP, GWP, capacità di riscaldamento, temperatura di scarico, pressione di condensazione...), questo ha portato alla formazione di moltissime miscele e di conseguenza ad una grande variabilità nel mercato che aumenta l'offerta ma crea anche confusione riguardo alla scelta migliore.

## SVILUPPO DEL MERCATO DEI REFRIGERANTI ALTERNATIVI

### Pompe di calore

Nel 2018 le quote di utilizzo dei refrigeranti nel settore delle pompe di calore è stato del 17,1%, quindi una fetta di mercato molto importante.

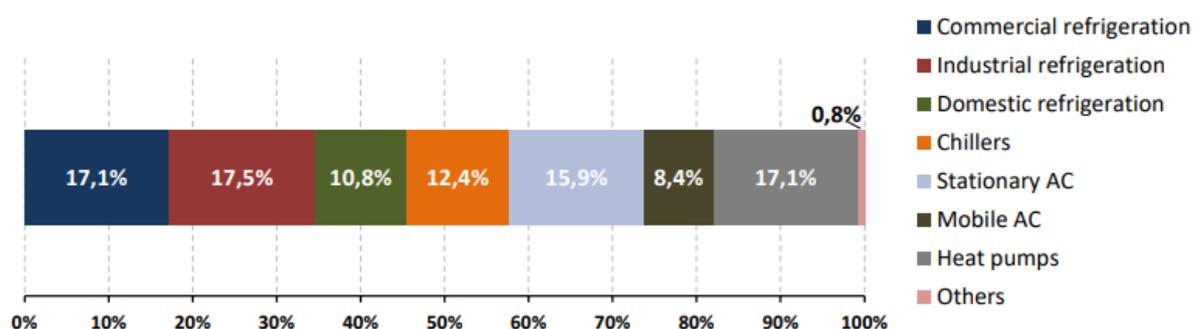


Figura 84-MERCATO APPARECCHI

Negli ultimi anni il mercato delle pompe di calore ha avuto una grande crescita. Un'analisi molto approfondita del mercato europeo viene fatta nel 17° rapporto "The State of renewable Energies in Europe" a cura di EurObserv'ER. (60) Tra il 2014 ed il 2015 vi è stato un aumento del 20% delle installazioni di pompe di calore e nell'anno successivo l'aumento è stato anche maggiore del 26,1%, che corrisponde a 3,3 milioni di unità vendute. È necessario fare una precisa classificazione delle pompe di calore in oggetto; si possono dividere essenzialmente in 3 tipologie: pompe di calore aria-aria (usate perlopiù per il condizionamento), pompe di calore aria-acqua (usate solitamente per il riscaldamento e la produzione di acqua sanitaria) e pompe di calore geotermiche che assorbono il calore dal terreno. La tipologia di pompe di calore che ha dominato il mercato è stata quella aria-aria con 2,9 milioni di unità vendute, in particolare grazie ai suoi bassi costi di installazione e alla grande richiesta di apparecchiature per il comfort interno; la grande maggioranza di pompe di calore installate sono reversibili questo comporta una richiesta simile per gli stati nord europei e quelli mediterranei anche se per motivi diversi, riscaldamento per i paese nordici e condizionamento dell'aria per i paese più a sud. Il 2016 ha visto un innalzamento dell'11,7% delle vendite delle pompe di calore idroniche e dell'1,5% di quelle geotermiche. In totale si conta un parco installato di 33 milioni di pompe di calore di cui 30 milioni la tipologia aria-

aria ed il restante sono le pompe di calore idroniche e geotermiche. Se si considerano tutti i tipi di pompe di calore l'Italia nel 2016 è stata la nazione in cui sono stati vendute più apparecchiature con 1541000 pezzi di questi però solo 300000 sono del tipo idronico, anche per il riscaldamento, in questa categoria i leader di mercato nel 2016 sono la Francia (circa 750000 pezzi) e la Germania (circa 450000 pezzi). Facendo un bilancio delle vendite degli ultimi anni si nota come dopo una leggera battuta di arresto dal 2014 ad oggi vi è stato un aumento costante e significativo.

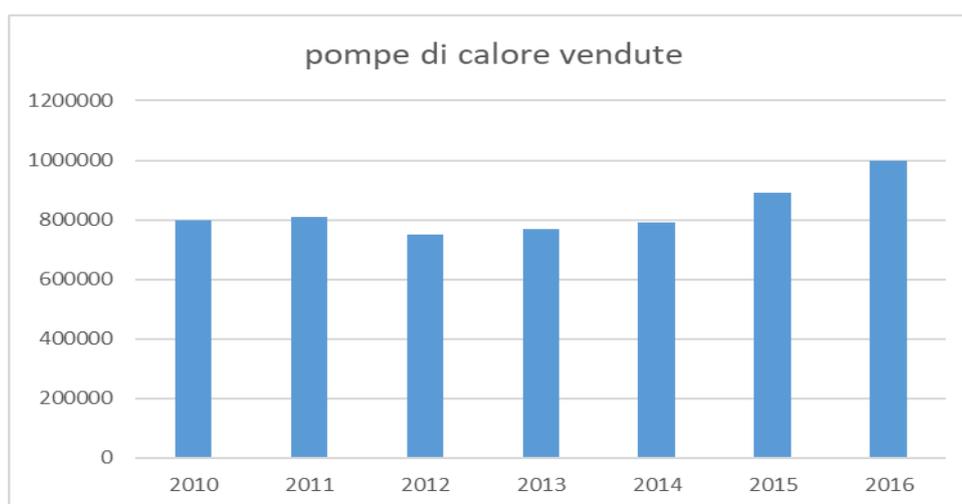


Figura 85-GRAFICO VENDITE POMPE DI CALORE

Si può quindi dichiarare che la domanda delle pompe di calore in Europa sta aumentando.

## Refrigeranti

In maniera diversa e molto più complessa si sta muovendo il mercato dei refrigeranti. L'introduzione del nuovo regolamento F GAS ed in particolare la politica di phase down degli HFC ha provocato un grande squilibrio nel mercato dei refrigeranti. La riduzione esponenziale delle quote di gas disponibili ha diminuito di molto l'offerta di gas convenzionali disponibili e la crescita del mercato di refrigerazione di condizionamento e di pompe di calore ha provocato un innalzamento della domanda. Questo squilibrio comporta un aumento di prezzi incontrollato. Questo effetto si è notato già nel 2017 in cui la fase di phase down comportava una diminuzione delle quote di refrigerante fino al 93%, con l'inizio del 2018 è stata introdotta la più grande diminuzione relativa definita dal regolamento che porterà le quote gas disponibile al 63% rispetto alle quantità del 2015. Si tratta di una diminuzione del 30% rispetto alle quantità del 2017. Facendo un bilancio tra le quantità di

gas refrigeranti più comuni utilizzati nel 2015 riparametrati tramite la quota del 63% introdotta nel 2018 come la diminuzione risulta molto importante. (61)

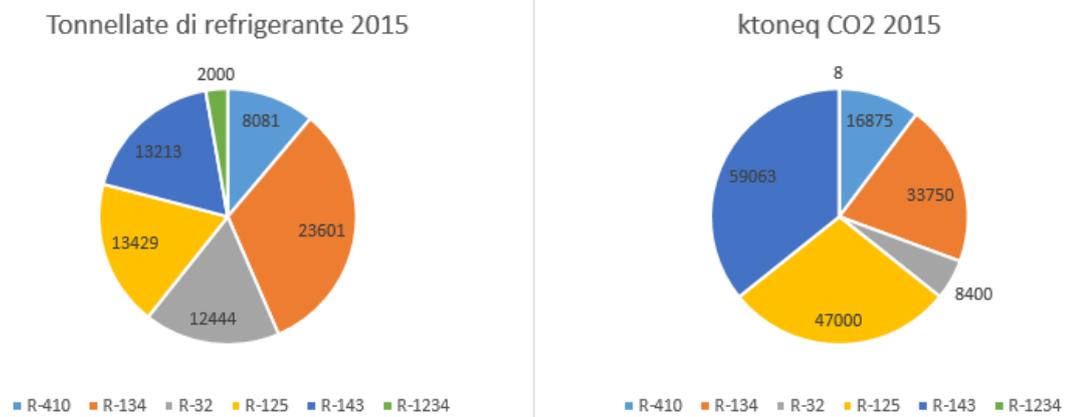


Figura 86-REFRIGERANTI E KTONEQ DI CO2 DISPONIBILI NEL 2015

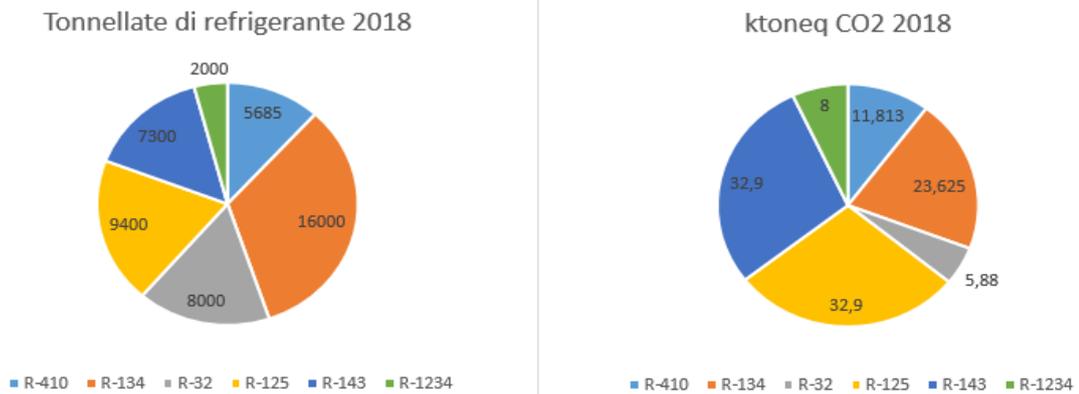
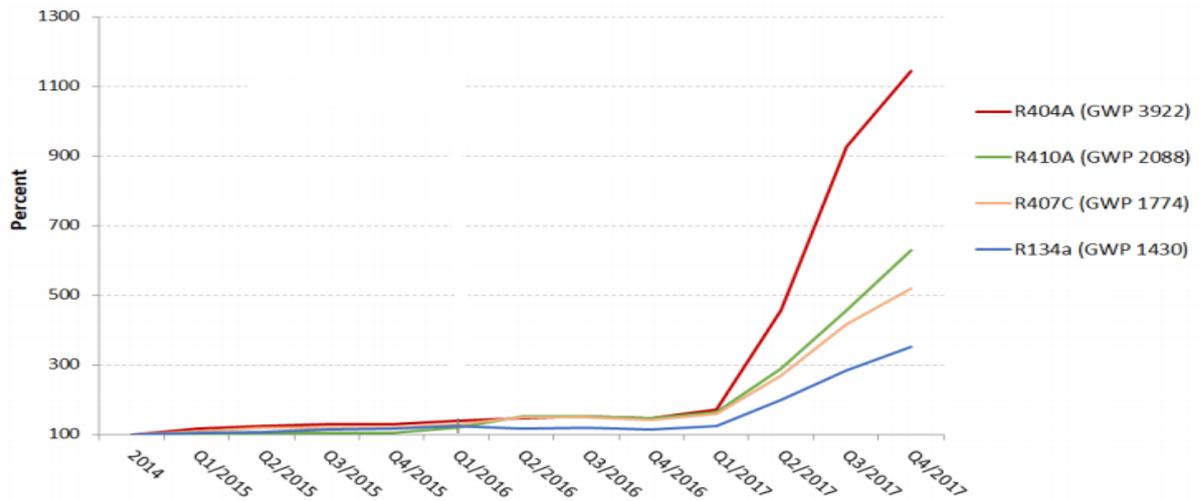


Figura 87-REFRIGERANTI E KTONEQ DI CO2 DISPONIBILI NEL 2018

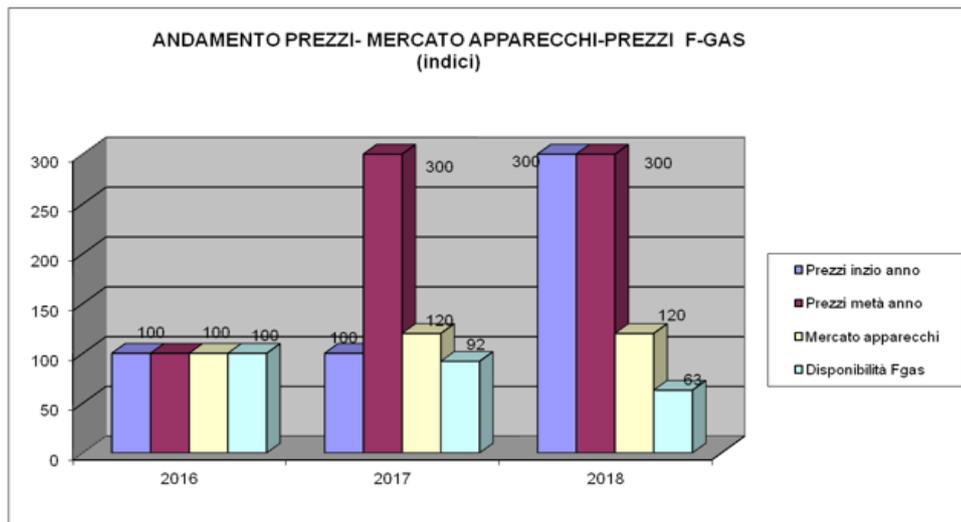
Si passa da un quantitativo di 72769 ton di gas corrispondenti a 165069 ktoneq di CO2 nel 2015 a 48385 ton di gas, corrispondenti a 107126 ktoneq di CO2. Questo comporta un buco importante nell'offerta di gas refrigerante e quindi si crea una carenza di gas disponibile.

Come anticipato questo squilibrio tra domanda e offerta ha comportato un grande aumento del costo dei refrigeranti esponenziale; nel grafico seguente viene indicato l'andamento dei costi di acquisto di diversi HFC dal 2014 ad oggi, a livello dei servizi.



Si nota come il prezzo dell'R404A è aumentato addirittura del 1100% mentre l'aumento dei prezzi di gas refrigeranti utilizzati nell'ambito del condizionamento e delle pompe di calore, R410A, R407C e R134a si attesta tra il 300% e il 600%. In aggiunta alcuni stati europei hanno introdotto delle tassazioni pesanti riguardo all'utilizzo degli HFC; la Danimarca e la Spagna hanno introdotto un piano di tassazione che arriverà a costi di 20 euro/teqCO<sub>2</sub>, la Norvegia introdurrà tasse fino a 40 euro/tCO<sub>2</sub>eq, la Slovenia fino a 15 euro/teqCO<sub>2</sub>. Sono valori impressionanti che stanno creando grandi problematiche ai produttori e soprattutto agli utilizzatori di gas refrigeranti. I prezzi di acquisto degli HFC sono passati da circa 2 €/tCO<sub>2</sub> a valori tra 7-23 €/tCO<sub>2</sub> nel primo trimestre del 2018 e secondo diversi forecast finanziari il prezzo è destinato a salire fino a 35 €/tCO<sub>2</sub> nel 2030. (62)

I 3 fattori: aumento della produzione di pompe di calore, diminuzione gas refrigerante disponibile ed aumento dei prezzi dei gas refrigeranti è ben rappresentato nel diagramma seguente e comporta una situazione di criticità molto significativa. Si nota come da inizio del 2017 vi è stato un aumento esponenziale dei prezzi dei refrigeranti, prezzo che è andato stabilizzandosi nell'ultimo anno. Anche la produzione di apparecchi è aumentata, ed infine con l'introduzione del regolamento F-gas la disponibilità di refrigeranti è andata diminuendo.



*Figura 88-GRAFICO PREZZI REFRIGERANTI, MERCATO APPARECCHI E DISPONIBILITA' F-GAS*

Questa situazione di incertezza economica è sicuramente critica ma può rappresentare la spinta necessaria per portare all'introduzione massiva dei refrigeranti alternativi a basso GWP. Nel mondo sono presenti esempi di successo in cui sono stati usati refrigeranti naturali in maniera efficace. Un esempio eclatante è la diffusione degli impianti di pompe di calore "Eco Cute" a CO<sub>2</sub>. Questo prodotto è stato introdotto in Giappone dal 2001 e ha vissuto un'espansione commerciale negli ultimi anni molto forte. Si contano in commercio al momento circa 4 milioni di unità vendute ed il mercato, circa 500000 nuovi pezzi l'anno, rappresentando ad oggi il 98% del mercato delle pompe di calore per riscaldamento di acqua. I maggiori produttori giapponesi di questa tecnologia sono Sanden, Mitsubishi, Mayekawa e Denso. Questo grande successo delle pompe di calore Eco Cute è stato possibile grazie alle politiche nazionali che hanno supportato l'introduzione del prodotto premiandolo con l'"energy saving grand prize" nell'anno della sua introduzione e fornendo sussidi statali sia per ai produttori che agli acquirenti del prodotto. Nel grafico sottostante si nota la grande crescita del prodotto Eco Cute negli anni, trend che si è interrotto a causa del terremoto di Fukushima nel 2011 ma che è destinato a riprendere. (63)

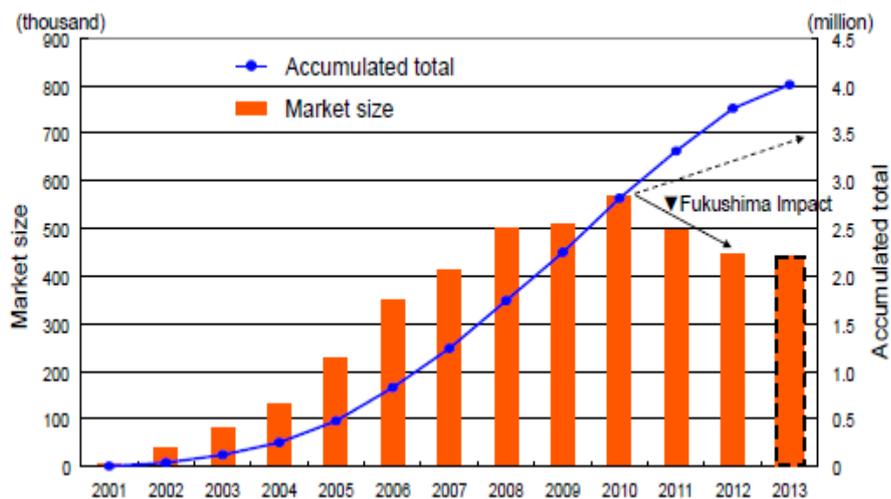


Figura 89-MERCATO ECOCUTE

Negli ultimi anni la tecnologia degli Eco Cute è stata ripresa dal mercato europeo e reingegnerizzata per essere predisposta ai climi Europei, ad oggi sono presenti nel Vecchio continente 16 produttori di pompe di calore a CO2.

In generale moltissime aziende si stanno interessando all'introduzione di refrigeranti naturali nel mercato Europeo e secondo una stima fatta da Shecco nel 2013 i fornitori di refrigeranti naturali sono in crescita e la loro numerosità in Europea è espressa dalla seguente mappa.

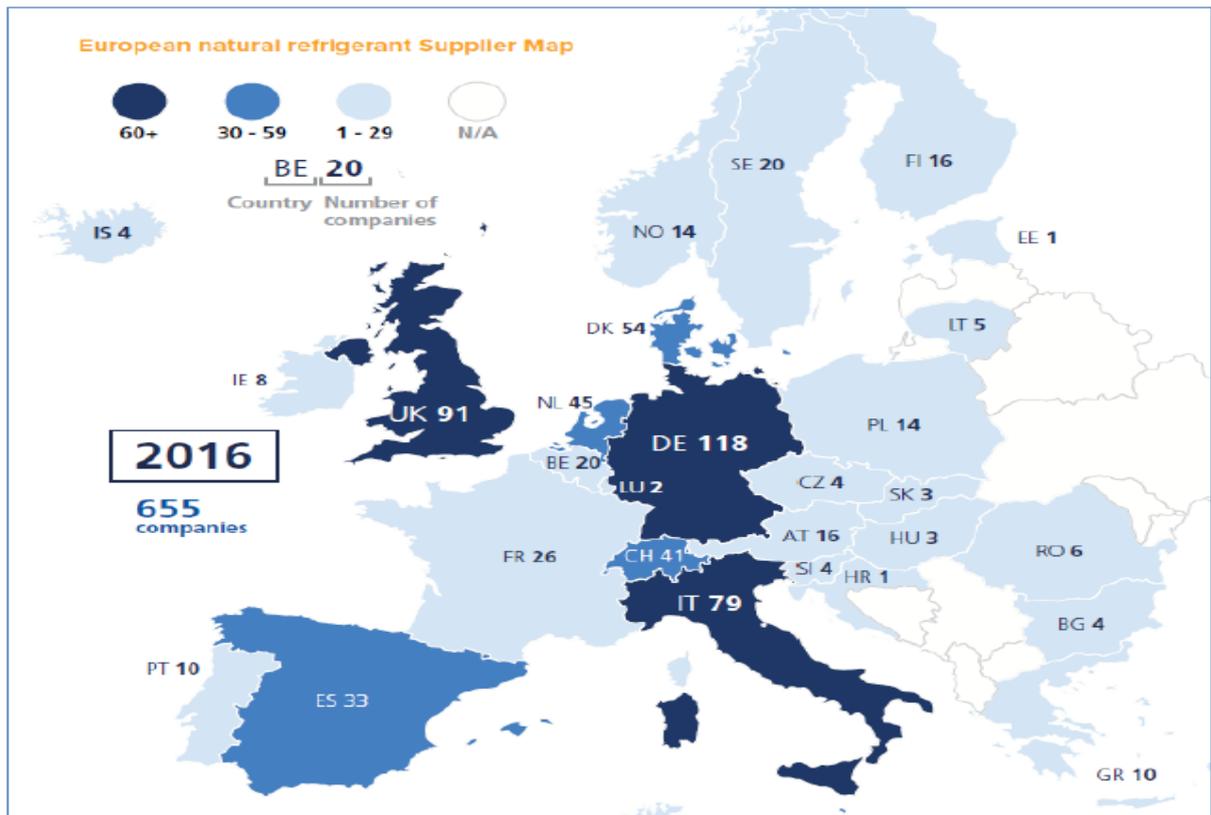


Figura 90-COMPAGNIE COLLEGATE AI REFRIGERANTI NATURALI

Si nota come l'Italia sia tra gli stati leader nella fornitura di refrigeranti naturali, alcuni esempi di aziende che sono impegnate nel settore sono Carel, Enex, Rivacold, Frascold. Il grande sviluppo sia nella ricerca che nella produzione di nuove tecnologie per l'utilizzo dei refrigeranti alternativi ha avuto grandi sviluppi ma si tratta comunque di un mercato nuovo. Per quanto riguarda il settore del condizionamento e delle pompe di calore l'utilizzo dei refrigeranti naturali ha iniziato ad essere introdotto nella produzione massiva solo dal 2016 come si evidenzia dal prospetto fornito da Shecco (figura 91). Per quanto riguarda le pompe di calore per il riscaldamento e per la produzione di acqua le tecnologie che utilizzano i refrigeranti naturali sono state introdotte nel mercato solo da quest'anno, mentre per la produzione di acqua calda da poco più di un anno. Si parla quindi di un mercato ancora agli inizi che ha quindi necessità di uno sviluppo importante. Inoltre molte tecnologie di condizionamento non sono ancora pronte per l'introduzione nel mercato, cosa che dovrebbe avvenire nel 2020.

AIR-CONDITIONING	TODAY	2015-2020	2020-2025	2025
Movable room A/C	Orange	Green	Green	Green
Split A/C	Orange	Orange	Green	Green
Multisplit / VRF A/C	Orange	Orange	Orange	Orange
Rooftop A/C	Orange	Orange	Green	Green
Displacement chillers	Green	Green	Green	Green
Centrifugal chillers	Red	Red	Orange	Green
Heat pump water heaters	Orange	Orange	Green	Green
Heat pumps for space and water heating	Orange	Orange	Green	Green
A/C in cargo ships	Orange	Orange	Green	Green

Figura 91-SVILUPPO TECNOLOGIE CON REFRIGERANTI NATURALI

I refrigeranti naturali hanno generalmente un prezzo inferiore a quello degli HFC, sono infatti sostanze ampiamente disponibili. Le HFO sono invece refrigeranti sintetici di ultima generazione; il loro costo è maggiore di quello dei refrigeranti naturali e al momento ancora superiore a quello di altri refrigeranti sintetici ma tenderà a ridursi nel tempo. Per tutti questi refrigeranti alternativi sono soprattutto gli accorgimenti tecnologici da adottare per garantire adeguati livelli di sicurezza degli impianti e mantenere buoni i livelli di efficienza, a incidere in maniera significativa sulla possibilità o meno del loro utilizzo. Il successo nel mercato di una tecnologia a refrigeranti naturali è quindi fortemente condizionato dal suo costo ed essendo tecnologie relativamente nuove hanno generalmente costi di investimento iniziale maggiori, aspetto determinante soprattutto tra gli acquirenti di apparecchiature piccole e medie dimensioni. Nei settori dove le tecnologie alternative hanno raggiunto la maturazione e un adeguato livello di diffusione, il divario di costo si è pertanto ridotto. Questo vale per esempio per le tecnologie a idrocarburi nella refrigerazione domestica o per quelle ad ammoniaca nella refrigerazione industriale, ma anche nella refrigerazione commerciale le tecnologie a refrigeranti naturali stanno registrando una diminuzione dei prezzi, al punto che in alcuni casi si può parlare di pareggio in termini economici. (64) Una ricerca dell'UNEP ha definito che gli HC e nello specifico l'R600a entro il 2020 sarà utilizzato nel 75% dei nuovi refrigeratori messi in commercio; mentre la Cina e l'India hanno nel mercato nell'ultimo rispettivamente 250000 e 100000 impianti di aria condizionata che utilizzano l'R290 come refrigerante. (65) La questione dell'introduzione dei refrigeranti naturali nel breve periodo introduce un'altra criticità ossia, la presenza degli impianti già esistenti.

Gli impianti che utilizzano HFC hanno una vita complessiva di circa 20 anni ed è stimato che ad oggi hanno raggiunto mediamente i 10 anni di funzionamento. Questo comporta come soluzione l'introduzione di pratiche di retrofit massive sulle apparecchiature installate. Purtroppo i refrigeranti naturali non si prestano a questa procedura a causa delle grandi differenze di funzionamento o di compatibilità con i materiali e gli oli lubrificanti. L'unica sostanza che permette un retrofit efficace sono gli HFO, le loro miscele e gli HFC. Il costo degli HFO è al momento ancora molto elevato va dai 110 ai 150 \$/kg per l'R1234yf e dai 30 ai 50 \$/kg per l'R1234ze(E). Questi prezzi risultano ancora non troppo competitivi rispetto a quelli dell'HFC anche se con il progressivo aumento dei prezzi delle sostanze fluorurate il gap si sta stringendo.

In conclusione per quanto riguarda il mercato italiano la situazione è ancora ad uno stato intermedio, è stato effettuato uno studio dei trend e dello sviluppo delle nuove tecnologie ed è stato ipotizzando un forecast per quanto riguarda i consumi dei diversi tipi dei refrigeranti ed il futuro consumo nel 2030. Secondo le stime di alcuni esperti del settore (Campagna E., 2016), a fronte di una quantità complessiva di refrigeranti consumata che rimarrà stabile a circa 10.000 t, si prevede una diminuzione del GWP medio per effetto della sostituzione progressiva dei refrigeranti; tale GWP scenderà da 1.930, valore medio attuale, a 365. Aumenterà il consumo di CO<sub>2</sub> da 150 a 1.000 t, degli HC da 140 a 400 t, delle HFO e delle miscele di HFO, mentre calerà il consumo degli HFC da 9.150 t a circa 800 t. Si prevede che anche i prodotti HFC rigenerati avranno un ruolo significativo nel futuro e il loro consumo crescerà esponenzialmente passando da 80 a 2.000 t. A seguito di tale processo di sostituzione la riduzione delle emissioni espresse in t CO<sub>2</sub> equivalenti stimata sarà pari a circa l'81%. Di seguito è riportata la stima della ripartizione dei prodotti refrigeranti consumati al 2016 e al 2030, espressa sia in quantità di prodotto sia in t di CO<sub>2</sub> equivalente.

	Q.tà 2016	GWP	GWP eq.	Q.tà 2030	GWP	GWP eq.	
	t	CO2=1	M t CO <sub>2</sub> eq.	t	CO2=1	M t CO <sub>2</sub> eq.	
CO2	150	1	0	1.000	1	1	
HC	140	1	0	400	1	0	
NH3	350	-	-	500	-	-	
HFC Rigenerati	80	-	-	2.000	-	-	
YF	45	1	0	1.800	1	2	
ZE	5	1	0	600	1	1	
R32 e Blends HFO per condiz.	35	700	25	1.400	700	980	
HFO blends A1 per refr.	45	1.400	63	800	1.400	1.120	
HFO blends A2L per refr.	-	145	-	700	145	102	
HFC	9.150	2.100	19.215	800	1.800	1.440	
<b>TOTALE</b>	<b>10.000</b>		<b>19.303</b>	<b>10.000</b>	<b>4.049</b>	<b>3.645</b>	<b>-81,1%</b>
<b>GWP medio</b>			<b>1.930</b>			<b>365</b>	<b>Riduzione emissioni CO<sub>2</sub> eq.</b>

Tabella 36-STIME CONSUMO REFRIGERANTI IN ITALIA

Il mercato dei refrigeranti si trova quindi ancora in una situazione di grande incertezza. I prezzi dell'HFC si alzano in maniera esponenziale e la loro disponibilità diminuisce, le alternative fornite dai refrigeranti naturali e dagli HFO non sono ancora ad uno stadio tecnologico e commerciale abbastanza maturo da poter essere considerate sostenibili ed efficaci in maniera immediata, ma il loro grande sviluppo negli ultimi anni permette stime nel medio termine molto interessanti.

## CONCLUSIONI

Per concludere le tecnologie di refrigerazione ai gas fluorurati sono protagoniste di un grande sviluppo e, con livelli diversi, sono vicine ad entrare in maniera massiva nel mercato della refrigerazione e delle pompe di calore. Ogni refrigerante alternativo ha diverse caratteristiche che lo rendono più efficace o meno efficace nell'applicazione nelle pompe di calore.

L'R744 risulta essere la soluzione più ecosostenibile avendo valore di ODP nullo, GWP pari ad uno, non essendo né tossica né infiammabile. Punti meno favorevoli sono le prestazioni (COP difficilmente superiori a 4), le alte pressioni di esercizio (si raggiungono i 120 bar), le cattive prestazioni in ambienti caldi (punto critico a circa 33°C). Un tipo di utilizzo che risulta essere interessante è quello a cascata in accoppiamento con un fluido HFC o l'ammoniaca. In questo caso si ottiene un impianto in grado di lavorare su un range molto grande di temperature ed ottenere buone prestazioni e basso impatto ambientale. Il mercato di

riferimento per gli impianti che utilizzano è il Giappone con il modello Ecocute e gli impianti transcritici di refrigerazione commerciale di grandi taglie. Con l'introduzione della tecnologia Ecocute anche in Europa e con il miglioramento della tecnologia di compressione a più stadi la soluzione a CO<sub>2</sub> risulta molto diffusa per i nuovi impianti.

L'R717 è caratterizzato da alte prestazioni (COP che possono raggiungere valori di 8), e bassi impatti ambientali con ODP e GWP nulli, l'ammoniaca risulta tossica per l'uomo e rilascia un odore particolarmente fastidioso, quindi è sconsigliabile l'utilizzo nelle zone altamente frequentate. L'applicazione principale dell'NH<sub>3</sub> risulta essere quelle nei grandi impianti di recupero di calore industriale e negli impianti di district heating, soprattutto nel nord Europa. L'ammoniaca non è compatibile con i normali materiali ed oli lubrificanti che vanno a comporre un sistema di pompa di calore classico per questo sono necessari componenti in alluminio o acciaio molto più costosi, aggiungendo la necessità di introdurre sistemi di sicurezza importanti per l'areazione ed il rilevamento delle fughe, la soluzione dell'ammoniaca per i piccoli impianti residenziali risulta essere poco affascinante, ma resta valida per grandi impianti.

Gli idrocarburi hanno ottime prestazioni grazie all'alto calore latente che permette uno scambio termico elevato con basse cariche ed elevate prestazioni. Essi risultano compatibili con i materiali ed i componenti utilizzati nelle pompe di calore che utilizzano refrigeranti fluorurati quindi è ipotizzabile una strategia di retrofit per gli impianti esistenti. Gli idrocarburi più consoni per l'utilizzo nelle pompe di calore risultano essere l'R290 e l'R1270. L'introduzione degli idrocarburi comporta rischi derivanti dalla loro alta infiammabilità il che comporta la necessità di installare sistemi di controllo aggiuntivi, e sconsigliano l'utilizzo per impianti di grossa taglia che necessitano un gran quantitativo di carica. Nel breve e medio termine gli HC sono destinati ad una grande diffusione e ad un aumento importante del loro utilizzo.

L'R32 risulta essere un'alternativa interessante nel breve termine in quanto essendo un HFC ha caratteristiche fisiche simili agli altri fluidi della stessa famiglia e questo comporta un'introduzione ed una gestione più semplice, e prestazioni paragonabili. La problematica delle alte temperature di scarico al compressore comporta però delle complessità nella regolazione del funzionamento e l'introduzione di sistemi (iniezione di vapore) che comportano una complicazione ed un aumento dei costi di impianto non trascurabile. Il suo

utilizzo visto il suo livello di GWP si può considerare solamente temporanea e non una soluzione a lungo termine del problema.

Gli HFO sono sostanze molto interessanti in quanto non creano rischi per l'ambiente, non risultano tossiche per l'uomo e possono offrire la possibilità di essere usate come retrofit per gli HFC. Le loro criticità maggiori sono la difficoltà nella sintetizzazione e quindi gli alti costi, le prestazioni meno interessanti rispetto agli HFC, la loro infiammabilità (A2L) e la loro natura sintetica, la quale visti i precedenti dei gas freon lascia ancora dubbi sulla loro scelta. Come miscele pure l'R1234yf gode di un gran successo come refrigerante nei sistemi di condizionamento automobilistico, mentre l'R1234ze ha ancora problematiche inerenti alle prestazioni. Risultano sicuramente interessanti le miscele di nuova generazione contenenti HFO ossia l'R455A, R452B e l'R454B che ad oggi risultano le alternative più valide all'R410a, l'R134a e l'R404A. Di seguito una tabellazione degli aspetti principali dei diversi refrigeranti trattati in questo studio.

Refrigerante	Costo refrigerante	Costo impiantistico	Efficienza	Formazione	Criticità	Applicazione
<b>R744</b>	Basso	Medio	Bassa	Necessaria maggiore formazione e diffusione delle conoscenze dal mondo EcoCute giapponese	Alte pressioni di esercizio, efficienze più contenute in caso di alte temperature esterne	Pompe di calore EcoCute, refrigerazione commerciale (impianti trascritici a cascata), introduzione massiva nel medio lungo termine
<b>R717</b>	Basso	Alto	Alta	Buona conoscenza del processo derivanti dall'applicazione in campo industriale	Odore pungente, tossicità, necessario l'utilizzo di metalli pregiati come alluminio e acciaio	Pompe di calore e chiller industriali, utilizzati anche per district heating in particolare nei paesi del nord Europa, difficile utilizzo per impianti medio piccoli

<b>HC</b>	basso	Basso	Alta	Ottima conoscenza del loro utilizzo derivante dalla refrigerazione commerciale e dal mondo della combustione	Alta infiammabilità, restrizioni nella quantità di carica ammissibile e quindi nella grandezza dell'impianto	Utilizzati in maniera importante nella piccola refrigerazione commerciale possibilità di essere utilizzati come retrofitting degli impianti già esistenti ad HFC, grande diffusione già nel breve termine
<b>R32</b>	Medio	Basso	Alta	Ottima conoscenza della sostanza in quanto facente parte della famiglia degli HFC ed essendo un componente di diverse miscele (es. R410a)	È un HFC con un valore di GWP=677 che è molto vicino al limite di 750 imposto nel 2020. Può essere una soluzione temporanea	Utilizzato nei più recenti impianti di pompe di calore. Utilizzato come retrofitting degli impianti già esistenti che sfruttano HFC ad alto GWP, impianti già diffusi, soluzione temporanea.
<b>HFO</b>	Alto	Basso	Media	Poca conoscenza della sostanza e degli accorgimenti da introdurre per i nuovi impianti. Necessario abbassamento costi di produzione	Alti costi di produzione del refrigerante, è un refrigerante sintetico e non naturale. Rischia di avere effetti nocivi ancora non evidenziati	L'R1234yf è il refrigerante principale negli impianti di condizionamento nelle auto prodotte negli ultimi 2 anni. Le miscele R452B, R454B, R455A risultano le alternative principali nel medio termine

Tabella 37- TABELLA CARATTERISTICA DEI REFRIGERANTI

È importante sottolineare che nel breve termine l'utilizzo di refrigeranti riciclati, non limitati dalla normativa F-gas, può avere un ruolo strategico molto rilevante in quanto permette di continuare ad usare gli impianti già esistenti senza modifiche tecnologiche o introdurre eventuali problematiche di compatibilità.

## BIBLIOGRAFIA

1. **ASHRAE handbook 2016-HVAC Systems and Equipment. 2016.**
2. **Acerbi, Ing. Giorgio. Dossier Pompe di calore.**
3. **Torino, Politecnico. Cordo Pompe di calore.**
4. **Daikin. Prestazioni PDC Daikin ai carichi parziali e nominali.**
5. **Lazzarin, Renato. POMPE di CALORE parte teorica, parte applicativa.**
6. **Gamma, F. Corso di motori per automobili.**
7. **Ariston. Corso tecnico pompe di calore.**
8. **Freon. wikipedia. [Online]**
9. **Vagge, Valerio. www.dima.unige.it-pensiero scientifico. [Online]**
10. **gas refrigeranti SIAD. 2017.**
11. **Hundy, G. F., Trott, A. R. e Welch, T. C. Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps (5th Edition). 2016.**
12. **Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant—a review . B.O. Bolaji a, n, Z.Huan. 2013.**
13. **Zvenigorodsky, J.A. Pyle S. Solomon D. Wuebbles S. Ozone Depletion and Chlorine Loading Potentials-capitolo 6. 1991.**
14. **Barve, Atharva. Study of low global warming potential refrigerants in heat pump systems for stationary applications. Oklahoma state university : s.n., 2012.**
15. **The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. Programme, United Nations Environment. 2000.**
16. **Kyoto protocol to the united nations framework. unite, Nazioni. 1998.**
17. **Regolamento (CE) 842/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio. europea, Gazzetta ufficiale unione. 2006.**
18. **Regolamento (ue) n. 517/2014 del parlamento europeo e del consiglio. europea, Gazzetta ufficiale unione. 2014.**
19. **corso E-learning-Real alternatives.**

20. *Guida area f-gas*. 2014.
21. FETA. *An introduction to A2L refrigerants and their use in Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pump applications*. 2017.
22. Norma UNI EN 378. 2008.
23. *Review on CO2 heat pump water heater for residential use in Japan*. Zhang, Jian-Fei, Qin, Yan e Wang, Chi-Chuan. 2015.
24. ENEA. *Pompa di calore a CO2 (R744)* .
25. S. Minetto, L. Cecchinato, R. Brignorli, S. Marinetti, A. Rossetti. *Water-side reversible CO2 heat pump for residential application*. 2015.
26. Jørn Stene, SINTEF Energy Research, Norway. *master module 5 CO2 heat pumps, Progetto Leonardo NareCO2*. 2009.
27. *Experimental Study on the Performance of Water Source Trans-Critical CO2 Heat Pump Water Heater*. Xiufang Liu, Changhai Liu, Ze Zhang, Liang Chen, Yu Hou. 2017.
28. *Theoretical investigation on the combined and cascade CO2/R134a heat pump systems for space heating*. Yulong Song, Dongzhe Li, Feng Cao, Xiaolin Wang. 2016.
29. *Experimental study of new refrigerant mixtures to replace R12 in domestic refrigerators*. Tashtoush B, Tahat M, Shudeifat MA. 2002.
30. *Experimental assessment of residential split type air-conditioning systems using alternative refrigerants to R-22 at high ambient temperatures*. Joudi Khalid A, Al-Amir Qusay R. 2014.
31. *Cycle performance of alternative refrigerants for domestic air-conditioning system based on a small finned tube heat exchanger*. Song C, Shuangfeng W, Zhongmin L. 2014.
32. *Numerical model for matching of coiled adiabatic capillary tubes in a split air conditioner using HCFC22 and HC290*. Zhou G, Zhang Y, Yang Y, Wang X. 2010.
33. *Performance assessment of HC-290 as a drop-in substitute to HCFC-22 in a window air conditioner*. Devotta S, Padalkar AS, Sane NK. 2005.
34. *Natural working fluids for solar boosted heat pumps*. Chaichana C, Lu A, Charters WS. 2003.
35. *Charge optimization study of a reversible water-to-water propane heat pump*. Corberán JM, Israel O, Martínez JG. 2009.

36. *Energy and exergy analysis of vapor compression refrigeration system using pure hydrocarbon refrigerants.* Bayrakc HC, Ozgur AE. 2009.
37. *Performance of heat pumps charged with R170/R290 mixture.* Park KJ, Jung D. 2009.
38. *Performance of R170/R1270 mixture under airconditioning and heat pumping condition.* Park KJ, Shim YB, Jung D. 2010.
39. *Performance of alternative refrigerants for residential air conditionin application.* Park K, Seo T, Jung DS. 2007.
40. *Hydrocarbons and their mixtures as alternatives to environmental halogenated refrigerant: An updated overview.* Harby, K. 2017.
41. *Refrigerant Properties-ASHRAE Handbook—Fundamentals (SI).* 2017.
42. *Design and application of ammonia heat pump systems for heating and cooling of non-residential buildings.* J. Stene, SINTEF Energy Research, Department of Energy Processes. Trondheim, Norway : s.n., 2008.
43. *industrialheatpump.nl.* [Online]
44. *Review of vapour compression heat pumps for high temperature heating using natural working fluids.* Opeyemi Bamigbetan, Trygve M. Eikevik, Petter Nekså, Michael Bantle. 2017.
45. *www.ehpa.org.* [Online]
46. *assofrigoristi.* [Online]
47. *High efficient, high temperature industrial ammonia heat pump installed in central London.* Hoffmann, Kenneth. 2017.
48. *Ammonia in low capacity refrigeration and heat pump systems.* Palm, Bjorn. 2007.
49. *Thermodynamic Analysis of a Cascade Refrigeration System Based On Carbon Dioxide and Ammonia.* Satyananda Tripathy, Jibanananda Jena, Dillip K. Padhiary, Manmatha K. Roul. 2014.
50. *interfred.* <http://www.interfred.it/aziende/refrigeranti/HFO.asp>. [Online]
51. *Kashif Nawaz \*, Bo Shen, Ahmed Elatar, Van Baxter, Omar Abdelaziz. R1234yf and R1234ze(E) as low-GWP refrigerants for residential heat pump water heaters.* 2017.
52. *J.Navarro-Esbrí, J.M.Mendoza-Miranda, A.Mota-Babilonia, A.Barragán-Cervera, J.M.Belman-Flores. Experimental analysis of R1234yf as a drop-in replacement for R134a in a vapor compression system.* 2012.

53. *Experimental evaluation of system modifications to increase R1234ze(E) cooling capacity.* Adrián Mota-Babiloni, Joaquín Navarro-Esbri, Juan Manuel Mendoza-Miranda, Bernardo Peris. 2016.
54. *Refrigerant R32 as lower GWP working fluid in residential air conditioning systems in Europe and the USA.* Mota-Babiloni e Navarro-Esbri, Makhnatch, Moles. 2017.
55. *Experiment study of an enhanced vapor injection refrigeration/heat pump system using R32.* Xu Shuxue, Ma Guoyuan, Liu Qi, Liu Zhongliang. 2013.
56. *Performance comparison between R410a and R32 multi-heat pumps with a sub cooler vapor injection in the heating and cooling modes.* Yong Cho, HyengJoon Seo, Dongwoo Kim, Yongcan Kim. 2016.
57. Calatozzolo, Mariano. Tema di Tecnologie Chimiche Industriali-prima parte. [Online] 2018.
58. Asercom. *Glide dei refrigeranti e impatto sulla dichiarazione delle prestazioni.* 2015.
59. *Method of Choice of low TEWI refrigerant blends.* Charbel Rahhal, Denis Clodic. 2006.
60. EurObserv'ER. *The state of renewable energies in europe.* 2007.
61. Assoclimate. 2017.
62. oko-recherche. *Monitoring of refrigerant prices against the background of the F-gas Regulation (EU) No 517/2014.* 2018.
63. *Natural refrigerants in heat pumps - a study of market technology and policy trends in north america, europe china and japan.* Nina Massoun, Alexandra Maratou, Janaina Topley Lira, Klara Skacanova,. 2014.
64. Federica Moricci, Gabriella Rago Barbara Gonella, Andrea Gagna, Riccardo De Lauretis (ISPRA). *Studio sulle alternative agli idrofluorocarburi (HFC) in Italia.*
65. Ciconkov, Risto. *Refrigerants: There is still no vision for sustainable solutions.* 2017.
66. *Experimental Study on the Performance of Water Source Trans-Critical CO2 Heat Pump Water Heater.* Xiufang Liu, Changhai Liu, Ze Zhang, Liang Chen, Yu Hou. 2017.
67. wikipedia. [Online]