



Selezione e stima del rischio correlato all'uso di refrigeranti a basso GWP in Pompe di Calore per la climatizzazione residenziale

C. Menale, A. Mariani, M. Pieve, R. Trinchieri

SELEZIONE E STIMA DEL RISCHIO CORRELATO ALL'USO DI REFRIGERANTI A BASSO GWP IN POMPE DI CALORE PER LA CLIMATIZZAZIONE RESIDENZIALE

C. Menale, A. Mariani, M. Pieve, R. Trinchieri (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.7. Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Work package 3: Pompe di Calore

Linea di attività 1: Attività su refrigeranti a basso GWP: Selezione e stima del rischio correlato all'uso di refrigeranti a basso GWP in ambito residenziale

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni ENEA

Responsabile del Work package: Raniero Trinchieri ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 REFRIGERANTI NELLE POMPE DI CALORE	6
2.1 CLASSIFICAZIONE DEI REFRIGERANTI	6
2.2 REGOLAMENTI E NORMATIVE SUI REFRIGERANTI	9
2.3 MERCATO DEI REFRIGERANTI A BASSO GWP PER PdC	14
2.4 CARATTERISTICHE TERMODINAMICHE, FISICHE E DI SICUREZZA DEI REFRIGERANTI.....	18
2.4.1 <i>Proprietà termodinamiche</i>	18
2.4.2 <i>Proprietà fisiche</i>	20
2.4.3 <i>Proprietà connesse alla sicurezza di un fluido</i>	21
3 REFRIGERANTI SOSTITUTIVI DEI FLUIDI ATTUALMENTE UTILIZZATI PER LE PDC	24
3.1 LIMITI D'INFIAMMABILITÀ E DI TOSSICITÀ DEI FLUIDI A BASSO GWP	25
4 ANALISI DELLE PRESTAZIONI DEI REFRIGERANTI A BASSO GWP IN POMPA DI CALORE.....	26
4.1 CALCOLO DEI COP TEORICI DEI REFRIGERANTI	26
4.2 CURVE CARATTERISTICHE T-S DEI REFRIGERANTI A BASSO GWP	31
5 ANALISI DEGLI SCENARI INCIDENTALI	35
5.1 RILASCIO DI REFRIGERANTE GASSOSO ALL'ESTERNO: CALCOLO DELLA PORTATA DI EFFLUSSO.....	37
5.2 JET FIRE.....	38
5.3 RILASCIO DI REFRIGERANTE GASSOSO IN UN LOCALE CHIUSO	43
6 CONCLUSIONI.....	47
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	48
8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	49

Sommario

Nell'ambito del presente progetto è stata effettuata una ricognizione dei nuovi fluidi refrigeranti disponibili per la sostituzione dei vecchi refrigeranti usati sia in passato che attualmente e che sono dannosi per l'ambiente. In particolare, l'attenzione è stata posta sui fluidi sostitutivi dei refrigeranti più ampiamente utilizzati per pompe di calore in ambito residenziale (per semplicità nella trattazione si fa riferimento al fluido R-410A).

Dopo aver esaminato le caratteristiche fisico-chimiche e aver illustrato le varie normative per cui vengono scelti, i nuovi refrigeranti sono stati utilizzati per calcolare l'efficienza di una pompa di calore tramite il COP. Il fluido che ha mostrato le migliori performance dal punto di vista delle prestazioni energetiche, nelle particolari condizioni di esercizio indagate, è il fluido R1234ze.

Successivamente, è stato fatto uno studio dei possibili scenari incidentali che potrebbero coinvolgere pompe di calore con refrigeranti di ultima generazione che, pur essendo a basso impatto ambientale, sono spesso infiammabili e tossici. Per lo studio è stata presa a modello una pompa di calore da 50 kW e sono stati calcolati i peggiori scenari possibili in caso di incidente.

Sono stati studiati due casi, in virtù delle diverse possibili tipologie di installazione delle pompe di calore in ambito residenziale: rilascio del gas all'esterno con potenziale incendio di getti di vapori infiammabili (jet fire) e rilascio all'interno di un locale chiuso. I rischi, messi in evidenza, comportano la necessità di mantenere distanze di sicurezza all'esterno (fino a 6 m) e di posizionare la pompa di calore al chiuso in locali di dimensioni tali da evitare problemi di tossicità e infiammabilità.

1 Introduzione

La necessità di ridurre l'utilizzo di fonti fossili ha comportato la rapida diffusione e lo sviluppo di sistemi alternativi e ad alta efficienza per la produzione e l'utilizzo finale di energia. Un ruolo chiave in questo contesto è svolto dalle pompe di calore, macchine in grado di trasferire energia termica, ossia calore, da un ambiente più freddo ad uno più caldo. Queste macchine utilizzano attualmente refrigeranti HFC che hanno un impatto ambientale non indifferente. Negli ultimi anni è diventata, però, sempre più forte l'esigenza di diminuire l'emissione di gas serra per contenere il fenomeno del riscaldamento globale: da ciò è nata l'esigenza di sostituire nelle pompe di calore i refrigeranti attualmente utilizzati, con fluidi a basso GWP. Questi presentano, però, problemi d'infiammabilità e tossicità.

Nel presente lavoro è stata eseguita una stima del rischio correlato all'uso di refrigeranti a basso impatto ambientale in ambito residenziale. E' stato individuato il fluido più performante dal punto di vista energetico e, considerando un suo impiego su una pompa di calore da 50 kW, è stata eseguita un'analisi degli scenari incidentali potenzialmente più pericolosi correlati al rilascio dei gas all'esterno. Inoltre, per tutti i fluidi a basso GWP considerati è stato simulato uno scenario di rilascio dell'intera massa di refrigerante in locali chiusi di diverse dimensioni al fine di determinare le concentrazioni critiche in termini di tossicità e di infiammabilità.

2 Refrigeranti nelle pompe di calore

I refrigeranti sono sostanze che possono essere utilizzate in cicli di condizionamento dell'aria e di riscaldamento/refrigerazione di acqua per uso climatizzazione ambientale; inoltre, sono impiegati in apparecchiature per la refrigerazione grazie alle loro proprietà fisiche. Ogni sostanza che si trasforma da liquido a vapore e viceversa può essere utilizzata come refrigerante: il campo di utilizzo di una sostanza varia a seconda del range di pressione e temperatura al quale avviene la trasformazione.

La globalizzazione mondiale ha portato ad un aumento notevole dell'utilizzo di refrigeranti per la climatizzazione degli ambienti, la conservazione dei cibi, la conservazione dei medicinali, per i processi industriali che richiedono un abbassamento della temperatura per un corretto sviluppo, ecc.

2.1 Classificazione dei refrigeranti

Poco dopo la guerra, la climatizzazione estiva iniziò a prendere piede negli edifici pubblici delle ricche città americane; divenne fondamentale trovare refrigeranti sicuri da utilizzare in impianti di aria condizionata. Nel 1931 alla General Motors Research Corporation negli USA, il team leader Thomas Midgley, dopo aver concluso che le molecole dei refrigeranti possono includere solo 8 elementi (C, H, N, O, S, F, Cl, Br), prima sintetizzò l'R-12 (F_2CCl_2) e poi gli altri fluidi CFC (CloroFluoroCarburi), come l'R-11 (FCCl_3) e l'R-115 (F_2ClCCF_3).

Dopo la seconda guerra mondiale, con il diffondersi dei sistemi di condizionamento domestici, furono introdotti sul mercato i **refrigeranti di seconda generazione, gli HCFC (IdroCloroFluoroCarburi, HydroCloroFluorCarbons)**; tra questi rientra, ad esempio, l'R-22 (F_2ClCCF_3). Solamente un refrigerante naturale sopravvisse a questa rivoluzione: l'ammoniaca, grazie alle sue eccezionali proprietà termodinamiche, continuò ad essere utilizzata, specialmente in Europa.

La seconda generazione di refrigeranti è stata indiscutibilmente, per almeno 60 anni, padrona del mercato; in questo periodo alcuni fluidi hanno preso il sopravvento in specifici settori:

- CFC R-11 (NBP = + 23.71°C) era il refrigerante più utilizzato nei chiller di grandi dimensioni con compressori centrifughi.
- CFC R-12 (NBP = - 29.75°C) era il fluido leader per la refrigerazione domestica e per i sistemi di condizionamento mobili.
- HCFC R-22 (NBP = -40.81 °C) era il fluido principalmente utilizzato per le unità di condizionamento compatte, dove un alto valore dell'effetto di raffreddamento volumetrico ha un notevole rilievo.
- CFC/HCFC R-502 (NBP = -45.26 °C) è una miscela azeotropica di R-22 (48.8% in massa) e R-115 (51.2% in massa). Era il fluido più utilizzato per la refrigerazione (media temperatura) e surgelazione (bassa temperatura) nei supermercati. Ha un effetto di raffreddamento volumetrico molto simile a quello dell'R-22, ma con una più bassa temperatura di scarica in una compressione a singolo stadio.

A metà degli anni ottanta, scoppiò l'emergenza ambientale globale, in relazione alla distruzione dello strato di ozono della stratosfera. Quando divenne evidente che la ragione era il rilascio di sostanze chimiche contenenti cloro (ma anche altri alogeni, quali bromo e iodio) nell'atmosfera, fu necessario intervenire con leggi a livello mondiale (protocollo di Montreal, 1987) e locale per imporre il divieto di utilizzo di refrigeranti CFC e HCFC.

Fu in questo periodo che nacque la **terza generazione di refrigeranti, gli HFC (IdroFluoroCarburi, HydroFluoroCarbons)**: si tratta di prodotti chimici molto simili a quelli precedentemente immessi sul mercato (seconda generazione), ma che non contengono cloro nella molecola (il fluoro non ha effetti distruttivi sull'ozono stratosferico). In un primo momento furono prodotti fluidi che potessero sostituire i refrigeranti utilizzati fino a quel momento negli stessi circuiti, garantendo performance molto simili delle macchine in termini di capacità di raffreddamento e potenza richiesta.

Nel caso dell'R-12 il fluido sostitutivo fu identificato con l'HFC R-134a. In molti settori per trovare un refrigerante con caratteristiche simili a quelle dei fluidi da sostituire fu necessario creare delle miscele di HFC (in alcune circostanze anche contenenti idrocarburi in minima quantità, per garantire la compatibilità con i lubrificanti minerali). L'utilizzo di miscele ha reso possibile la produzione di refrigeranti sicuri (non infiammabili ed appartenenti alla classe A, ossia la classe di tossicità più bassa) per la maggior parte dei settori: possono essere usati anche componenti infiammabili, la cui infiammabilità stessa viene soppressa dalla presenza di altri elementi nella miscela.

I refrigeranti di terza generazione che hanno sostituito quelli precedentemente utilizzati sono:

- R-11 → HFC R-245fa ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) e dove permesso: HCFC R-123 (CHCl_2CF_3), con effetti distruttivi sull'ozono stratosferico molto minori del CFC R-11.
- R-12 → HFC R-134a, considerato un sostituto "drop-in".
- R-22 → HFC miscela zeotropica R-407C (23% in massa di R-32, 25% di R-125 e 52% di R-134a).
- R-502 → HFC miscela zeotropica R-404A (44% di R-125, 4% di R-134a e 52% di R-143a), o HFC miscela azeotropica R-507A (50% di R-125 e 50% di R-143a).

Nello stesso periodo, un nuovo fluido si è imposto sul mercato grazie alle sue buone proprietà termodinamiche associate ad una più alta capacità di raffreddamento rispetto agli altri fluidi disponibili: l'HFC R-410A, una miscela zeotropica (quasi azeotropica) di R-32 (50% in massa) e R-125 (50%); è classificato come fluido ad alta pressione con NBP = -51.41°C .

I refrigeranti di terza generazione hanno avuto vita breve. Infatti, nei primi anni di questo secolo è scoppiata l'e-mergenza ambientale sul riscaldamento globale ed è stato necessario fare disposizioni legislative a livello mondiale (emendamento di Kingali), europeo (direttiva C.E. 517/2014) e nazionale al fine di ridurre l'utilizzo di prodotti che, se rilasciati in atmosfera, causano il cosiddetto effetto serra. I refrigeranti HFC sono sostanze dannose per l'ambiente. Entrambi i regolamenti citati hanno l'obiettivo di ridurre progressivamente il quantitativo di F-gas disponibile sul mercato in termini di CO_2 equivalente: la direttiva EU F-gas non bandisce l'utilizzo di composti HFC.

Il parametro più impiegato per valutare l'impatto sul clima di ciascun composto è il GWP (Global Warming Potential, ossia Potenziale di Riscaldamento Globale): è la misura di quanto una molecola di un certo gas serra (biossido di carbonio, metano, protossido d'azoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi ed esafluoruro di zolfo) contribuisce all'effetto serra; l'indice si basa su una scala relativa che confronta ogni gas con il biossido di carbonio, il cui GWP ha per definizione il valore 1. Il valore del GWP è valido entro un certo intervallo di tempo, e può quindi cambiare nel medio periodo; il GWP di una certa molecola dipende infatti dall'intervallo di tempo rispetto al quale è stato calcolato. Così, il metano ha un GWP pari a 25 nell'arco dei cento anni ma pari a 72 nell'arco dei vent'anni.

Il calcolo del GWP per uno specifico gas richiede vari input e modelli di calcolo; i 2 parametri di input principali sono il ciclo di vita atmosferica (LFT) e l'efficienza radiativa (RE) del gas. Per quanto riguarda il ciclo di vita atmosferica del gas un fattore di riduzione della stessa è la presenza di atomi di idrogeno residui nella molecola; un altro fattore drastico di riduzione è, per i derivati degli idrocarburi, la presenza di un doppio legame $\text{C}=\text{C}$ (prodotti insaturi) che garantisce la stabilità della sostanza all'interno del circuito di

raffreddamento. Questo è il caso delle IdroFluoroOlefine (HydroFluoroOlefins, HFO), che nelle molecole più semplici, hanno una volatilità adatta all'utilizzo degli stessi come refrigeranti.

La durata del ciclo di vita atmosferico dei refrigeranti sintetizzati va da 1020 anni (CFC-115), 100 anni (CFC-12), 11.9 anni (HCFC-22), 10.5 giorni (HFO-1234yf) fino a 4 giorni (HFO-1132a).

Per quanto riguarda l'efficienza radiativa (RE), tutti i refrigeranti comuni CFC, HCFC e HFC hanno valori molto simili ($0.30 - 0.10 \text{ W m}^{-2} \text{ ppb}^{-1}$), mentre gli HFO comunemente utilizzati hanno un valore di RE di un ordine di grandezza inferiore.

Refrigeranti di quarta generazione

Gli HFO presentano un basso GWP per il loro ridotto ciclo di vita atmosferico e la loro bassa efficienza radiativa; sfortunatamente il numero di composti HFO disponibili è piuttosto limitato e la reattività legata alla presenza del doppio legame rende la maggior parte degli HFO mediamente infiammabili (la classe di sicurezza in accordo agli standard ASHRAE 34, 2016 è la A2L) con alcune eccezioni. I principali composti HFO (HCFO) considerati come potenziali nuovi refrigeranti (sia come fluidi puri, sia come miscele) sono (in ordine crescente di NBP):

- R-1132a ($\text{CF}_2=\text{CH}_2$); $\text{GWP}_{100} < 1$; Classe di sicurezza A2; NBP = -86.7°C
- R-1123 ($\text{CF}_2=\text{CHF}$) $\text{GWP}_{100} = 3$; NBP = -59.09°C
- R-1234yf ($\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$); $\text{GWP}_{100} < 1$; Classe di sicurezza A2L; NBP = -29.49°C
- R-1234zf ($\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$); $\text{GWP}_{100} < 1$; NBP = -25.42°C
- R-1234ze(E) (trans $\text{CHF}=\text{CH}-\text{CF}_3$); $\text{GWP}_{100} < 1$; Classe di sicurezza A2L; NBP = -18.97°C
- R-1234ze(Z) (cis $\text{CHF}=\text{CH}-\text{CF}_3$) $\text{GWP}_{100} < 1$; NBP = $+9.73^\circ\text{C}$
- (HCFO) R-1224yd(Z) (cis $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$); Classe di sicurezza A1; NBP = $+14.62^\circ\text{C}$
- (HCFO) R-1233zd(E) (trans $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$); Classe di sicurezza A1; NBP = $+18.26^\circ\text{C}$
- R-1336mzz(Z) (cis $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) $\text{GWP}_{100} = 2$; Classe di sicurezza A1; NBP = $+33.45^\circ\text{C}$

(i prodotti HCFO hanno un ridotto effetto sullo strato di ozono, dato il loro limitato ciclo di vita atmosferico).

I fluidi a bassa pressione (caratterizzati da alti valori di NBP): R1234ze(Z), R1224yd(Z), R-1233zd(E) e R-1336mzz(Z), tutti non infiammabili, possono trovare un'applicazione conveniente (sia come fluidi singoli, sia come miscele) in pompe di calore ad alta temperatura e refrigeratori centrifughi.

I tre fluidi a media pressione elencati sopra (R-1234yf, R-1243zf and R-1234ze(E)) sono tutti leggermente infiammabili. L'R-1234yf è considerato un sostituto drop-in del R-134a (e R-12). L'R-1234ze(E) è classificato come non infiammabile, ma la sua capacità volumetrica di refrigerazione è più bassa di quella del R-1234yf di più del 20% e quindi i campi di applicazione sono ristretti ai chiller ad acqua e alle pompe di calore ad alta temperatura. Questi fluidi vengono utilizzati anche in miscele con i prodotti HFC. Il contributo degli HFO in questo caso è la riduzione del GWP della miscela, mentre il contributo degli HFC(s) è la soppressione dell'infiammabilità.

Entrambi i fluidi HFO ad alta pressione, elencati precedentemente, non hanno trovato applicazione come refrigeranti: l'R-1223 perché è chimicamente instabile e l'R-1132a perché è infiammabile (classe di sicurezza A2); in futuro si dovrà considerare una nuova classe di refrigeranti per applicazioni ad elevata pressione.

Attualmente i refrigeranti di quarta generazione sintetizzati, che sostituiscono i refrigeranti per applicazioni a medio-alta ed alta pressione, presenti sul mercato, sono miscele zeotropiche di R-32 con altri HFCs (principalmente R125 e R134a) e con HFOs (principalmente R-1234yf e R-1234ze(E)).

La composizione deve essere tale da dare approssimativamente il valore di pressione richiesto per ciascuna specifica applicazione.

L'incremento del riscaldamento globale dovuto ai cambiamenti climatici, la crescita economica e l'urbanizzazione comporteranno un aumento della domanda degli impianti di condizionamento e degli impianti per la conservazione dei cibi; inoltre, nel futuro ci sarà un utilizzo sempre maggiore di pompe di calore per ridurre le emissioni GHG dei sistemi di raffreddamento. Di conseguenza in futuro si avrà un drastico incremento della domanda di refrigeranti, anche se questo trend sarà parzialmente rallentato dall'introduzione di sistemi per ridurre la quantità di carica dell'apparecchiatura, per esempio attraverso la miniaturizzazione delle superfici di scambio termico (tecnologia dei mini-canali).

Per applicazioni ad alta pressione, in futuro, sarà necessario l'utilizzo di refrigeranti naturali. In ogni caso, l'utilizzo di materiali infiammabili o moderatamente infiammabili, sarà inevitabile [1-6].

2.2 Regolamenti e normative sui refrigeranti

La crescente attenzione verso il problema del riscaldamento globale ha portato alla definizione delle politiche ambientali condivise a livello internazionale.

Il **Protocollo di Montreal** è lo strumento operativo dell'UNEP, il Programma Ambientale delle Nazioni Unite, per l'attuazione della Convenzione di Vienna "a favore della protezione dell'ozono stratosferico". Entrato in vigore nel gennaio 1989, ad oggi, è stato ratificato da 197 Paesi tra i quali l'Italia (dicembre 1988).

Il Protocollo stabilisce i termini di scadenza entro cui le Parti firmatarie si impegnano a contenere i livelli di produzione e di consumo delle sostanze dannose per la fascia d'ozono stratosferico (halon, tetracloruro di carbonio, clorofluorocarburi, idroclorofluorocarburi, tricloroetano, metilcloroformio, bromuro di metile, bromoclorometano). Il Protocollo, inoltre, disciplina gli scambi commerciali, la comunicazione dei dati di monitoraggio, l'attività di ricerca, lo scambio di informazioni e l'assistenza tecnica ai Paesi in via di sviluppo. L'ozonosfera è uno strato fondamentale dell'atmosfera perché è un filtro naturale e protegge dai raggi UV che possono causare tumori della pelle o cecità e possono essere dannosi per animali e piante. [7]

In Figura 1 è mostrata l'evoluzione del buco nello strato di ozono dal 1979 al 2008.

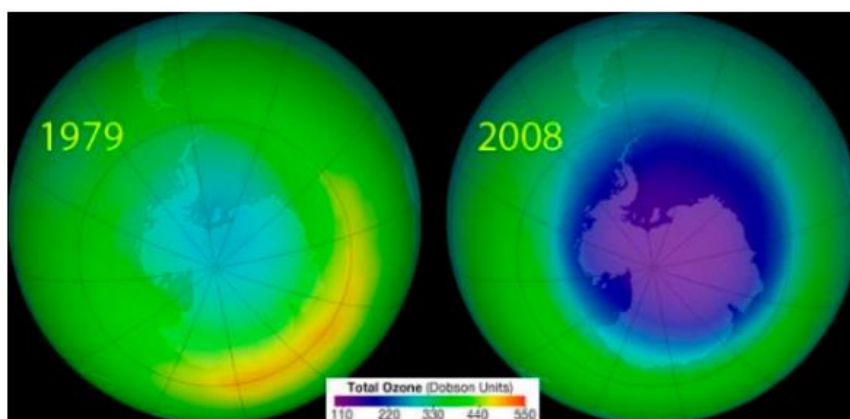


Figura 1. Evoluzione dello strato di ozono: 1979 vs 2008 [8]

I refrigeranti CFC e HCFC non distruggono direttamente lo strato di ozono, ma sono coinvolti in numerose reazioni di questo processo. Questi composti, che raggiungono la stratosfera, vengono irradiati dagli UV e si decompongono rapidamente rilasciando atomi di cloro, che danno vita ad una serie di reazioni fotochimiche che interagiscono con l'ozono stratosferico. Questo processo non solo rimuove una molecola di ozono, ma impedisce anche la rigenerazione di un'altra molecola di ozono.

Si è stimato che un atomo di cloro prima di essere neutralizzato può distruggere fino ad un centinaio di migliaia di molecole di ozono. La Figura 2 mostra il processo di riduzione dello strato di ozono. [8-11]

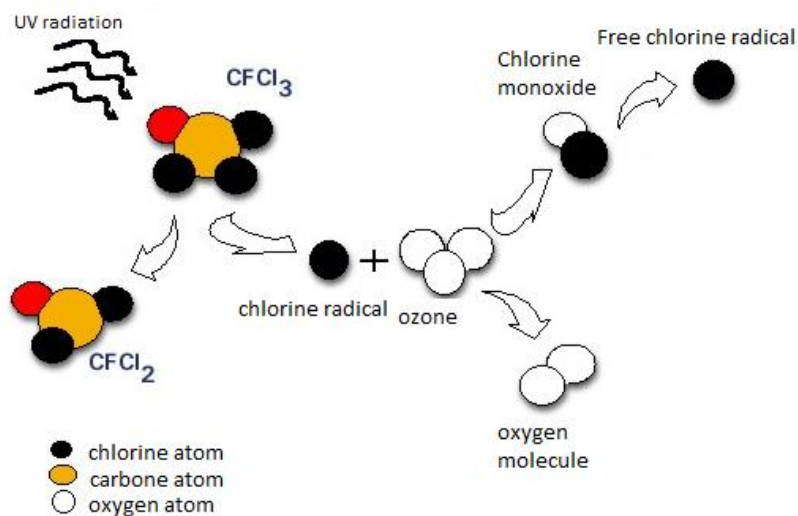


Figura 2. Processo di riduzione dello strato di ozono [9]

Il 15 ottobre 2016 a Kigali (Ruanda), alla 28esima Riunione delle Parti, i 197 Paesi Parti del Protocollo, hanno approvato un emendamento che sancisce l'eliminazione progressiva della produzione e dell'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC). L'uso di gas HFC era stato introdotto, a seguito dell'adozione del protocollo di Montréal nel 1987, in sostituzione dei clorofluorocarburi, principali responsabili della distruzione dello strato di ozono. Successivamente è stato tuttavia constatato che gli HFC, pur non essendo sostanze ozono-lesive, sono potenti gas serra che possono avere un impatto sul cambiamento climatico migliaia di volte maggiore rispetto all'anidride carbonica. Grazie all'**emendamento di Kigali**, le Parti si sono impegnate a ridurre la produzione e il consumo di HFC di oltre l'80% nel corso dei prossimi 30 anni. Tale programma di riduzione dovrebbe impedire il rilascio in atmosfera di emissioni equivalenti a oltre 80 miliardi di tonnellate di anidride carbonica entro il 2050, continuando al tempo stesso a proteggere lo strato di ozono. In questo modo il Protocollo di Montreal contribuirà alla lotta al cambiamento climatico in linea con l'Accordo di Parigi (l'accordo definisce un piano d'azione globale, che ha l'obiettivo di evitare cambiamenti climatici pericolosi limitando il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2°C).

L'emendamento adottato divide i Paesi in tre gruppi in funzione della data rispetto alla quale devono congelare la produzione e il consumo di HFC. Gli impegni di riduzione partono nel 2019 per i Paesi sviluppati (Paesi A2), con delle deroghe per Bielorussia, Federazione Russa, Kazakistan, Tagikistan e Uzbekistan; gran parte dei Paesi in via di Sviluppo, tra i quali Cina, Brasile e Sud Africa (Paesi A5 Gruppo 1), hanno accolto la richiesta di aumentare l'obiettivo di riduzione degli HFC e dovranno congelare (e dunque impedire che aumenti) il consumo e la produzione di HFC nel 2024; una terza fascia di Paesi, tra i quali l'India e i Paesi del Golfo (Paesi A5 Gruppo 2), dovrà congelare il consumo e la produzione di HFC nel 2028. Alla fine delle varie fasi di riduzione, tutti i Paesi sono tenuti a consumare e produrre non più del 15-20% rispetto alle loro rispettive quote base al 2036 per i Paesi sviluppati, al 2045 per i Paesi in via di Sviluppo Gruppo 1 e al 2047 per Paesi in via di Sviluppo del Gruppo 2, come si evince dalla Tabella 1.

Tabella 1. Quantità di riferimento per gli impegni di riduzione di consumo degli HFC

		Paesi A5 Gruppo 1	Paesi A5 Gruppo 2	Paesi A2*
Determinazione delle quantità di riferimento per gli impegni di riduzione	Formula	Media del consumo/produzione di HFC nel periodo 2020-2022 + 65% della quantità di riferimento calcolata per gli HCFC	Media del consumo/produzione di HFC nel periodo 2024-2026 + 65% della quantità di riferimento calcolata per gli HCFC	Media del consumo/produzione di HFC nel periodo 2011-2013 + 15% della quantità di riferimento calcolata per gli HCFC
	Anno di congelamento	2024	2028	
	1° fase	2029 - riduzione del 10%	2032 - riduzione del 10%	2019 -riduzione del 10%
	2° fase	2035 - riduzione del 30%	2037 - riduzione del 20%	2024 -riduzione del 40%
	4° fase			2034 riduzione dell'80%
	5° fase (Riduzione totale)	2045 riduzione dell'80%	2047 riduzione dell'85%	2036 riduzione dell'85%

* Per Bielorussia, Federazione Russa, Kazakistan, Tagikistan, Uzbekistan il 25% della componente di riferimento per gli HCFC e due differenti fasi iniziali di riduzione: (1) 5% al 2020 e (2) 35% al 2025.

Note:

1. Gruppo 1: Paesi Articolo 5 non compresi nel Gruppo 2;
2. Gruppo 2: India, Iran, Iraq, Pakistan e i Paesi arabi membri del Consiglio di cooperazione del Golfo (GCC - Arabia Saudita, Bahrein, Emirati Arabi Uniti, Kuwait, Oman e Qatar);
3. Revisione delle Tecnologie al 2022 e ogni 5 anni;
4. Revisione delle tecnologie 4-5 anni prima del 2028 per considerare il rinvio di due anni della data di congelamento della produzione e utilizzo degli HFC (2028) per i Paesi Articolo 5 al fine di consentire la crescita in settori rilevanti sopra certe soglie.

L'emendamento obbliga, inoltre, ciascuna Parte a istituire entro il 1° gennaio 2019 o entro tre mesi dalla data di entrata in vigore dell'emendamento, un sistema per il rilascio di licenze per l'importazione e l'esportazione degli HFC controllati dal Protocollo ed elencati nell'allegato F di detto emendamento, siano tali sostanze vergini, recuperate, riciclate o rigenerate. Tuttavia, viene prevista una deroga per i Paesi in via di Sviluppo che non risultano in grado di istituire e attuare tale sistema entro il 1° gennaio 2019, che prevede di rinviare l'adozione di questi provvedimenti al 1° gennaio 2021.

L'Emendamento lascia flessibilità alle Parti di istituire o modificare i loro sistemi di licenze, a condizione che tali sistemi agevolino la raccolta dei dati e il monitoraggio del rispetto degli obblighi previsti dal Protocollo.

I nuovi obblighi adottati a Kigali sono già rispettati dagli Stati Membri UE attraverso l'attuazione del **Regolamento (UE) n. 517/2014** (cosiddetto **Regolamento F-gas**) e del **Regolamento (UE) di esecuzione n.1191/2014**, salvo lievi interventi di adeguamento in via di adozione a livello comunitario.

L'Unione Europea ha ratificato l'emendamento il 26 settembre 2018 con DPR 146/2018.

A livello nazionale, la procedura di ratifica dell'emendamento di Kigali è stata avviata da parte del Ministero dell'Ambiente attraverso la predisposizione dello schema di disegno di legge corredato dalla documentazione richiesta per legge. Il disegno di legge è stato approvato il 20 marzo 2019 dal Consiglio dei Ministri e dovrà a breve essere esaminato dalle Camere ai fini dell'autorizzazione del Presidente della Repubblica alla ratifica stessa.

Inoltre, la commissione europea con la **EU Low Carbon Roadmap 2050**, ha definito obiettivi a lungo termine per affrontare le problematiche ambientali collegate all'inquinamento: il cambiamento climatico necessita, difatti, di un'azione congiunta dell'Europa.

Insieme al libro bianco dei trasporti e il piano di efficienza energetica, la Roadmap è un elemento chiave per la gestione efficiente delle risorse. [12-13]

Regolamento Europeo F-Gas n° 517/2014

Il regolamento Europeo F-Gas n° 517/2014 ha come obiettivo quello di proteggere l'ambiente mediante la riduzione delle emissioni di gas fluorurati a effetto serra (del 79% entro il 2030). Di conseguenza, il regolamento:

- a) stabilisce disposizioni in tema di contenimento, uso, recupero e distruzione dei gas fluorurati a effetto serra e di provvedimenti accessori connessi;
- b) impone condizioni per l'immissione in commercio di prodotti e apparecchiature specifici che contengono o il cui funzionamento dipende da gas fluorurati a effetto serra;
- c) impone condizioni per particolari usi di gas fluorurati a effetto serra;
- d) stabilisce limiti quantitativi per l'immissione in commercio di idrofluorocarburi.

Per il raggiungimento di questi obiettivi e per il monitoraggio dei risultati, il Regolamento F-Gas demanda agli stati membri dell'Unione Europea la raccolta dei dati sulle emissioni, la tenuta dei registri, e la gestione del processo di formazione e certificazione degli operatori. È qui che entra in gioco il DPR 146/2018.

Il regolamento, inoltre, classifica i refrigeranti HFC in base al loro GWP e specifica la data in cui essi sono stati vietati, se applicabile, per ogni utilizzo, Figura 3. Alcune disposizioni legate al regolamento Gas Fluorurati ad Effetto Serra del 2006 rimangono per ora valide.

Il GWP (potenziale di riscaldamento globale): è un fattore caratteristico che serve a stimare l'effetto serra di un gas rilasciato in atmosfera rispetto all'effetto della CO₂. Include l'assorbimento di radiazione termica di un dato gas e il tempo di permanenza delle molecole nell'atmosfera. Ad esempio il GWP della CO₂ è 1 e il GWP dell'R-134a è 1430: ciò significa che 1 kg di R-134a ha lo stesso effetto serra di 1430 kg di CO₂.

Applicazione	Refrigeranti	Vietato dal
Frigoriferi e congelatori domestici	HFC con GWP $\geq$ 150	1° gennaio 2015
Frigoriferi e congelatori per uso commerciale	HFC con GWP $\geq$ 2500	1° gennaio 2020
Apparecchiature ermeticamente sigillate	HFC con GWP $\geq$ 150	1° gennaio 2022
Apparecchiature fisse di refrigerazione e di condizionamento aria <i>Sono compresi gli impianti di refrigerazione centralizzati Multipack per uso commerciale con una capacità nominale inferiore a 40 kW.</i> <i>Eccezione: dispositivi destinati ad applicazioni di raffreddamento dei prodotti a temperature inferiori a -50°C.</i> <i>Possono comunque essere utilizzate miscele con GWP<2500, con componenti con potenziale di riscaldamento globale elevato (come l'R-125).</i>	HFC con GWP $\geq$ 2500	1° gennaio 2020
Sistemi di refrigerazione centralizzati Multipack per uso commerciale di capacità nominale pari o superiore a 40 kW. <i>Eccezione: circuito refrigerante primario di sistemi a cascata in cui può essere utilizzato HFC con GWP inferiore a 1500.</i> <i>Gli impianti esistenti prima di tale data possono utilizzare l'R-134a per il funzionamento e la manutenzione, fino alla fine del ciclo di vita dell'impianto. 40 kW si riferisce alla capacità di refrigerazione del sistema in condizioni nominali alla temperatura ambiente di 32°C.</i>	HFC con GWP $\geq$ 150	1° gennaio 2022
Apparecchiature mobili di condizionamento dell'aria per ambienti <i>Apparecchiature sigillate ermeticamente, che l'utente finale può spostare da una stanza all'altra.</i>	HFC con GWP $\geq$ 150	1° gennaio 2020
Sistemi di condizionamento dell'aria monosplit contenenti meno di 3 kg di gas fluorurati a effetto serra <i>Sistemi di climatizzazione costituiti da un'unità esterna e una interna, collegate da tubazioni di refrigerante e che devono essere installati nel sito di impiego.</i>	HFC con GWP $\geq$ 750	1° gennaio 2025

Figura 3. Classificazione dei refrigeranti che saranno vietati nella UE in base al regolamento Gas Fluorurati ad Effetto Serra [14]

Il regolamento Gas Fluorurati ad Effetto Serra ha anche introdotto il concetto di "quote", che si riferiscono alla riduzione delle quantità ammesse di produzione/importazione di HFC nel corso del tempo. Le quote saranno ridotte al 93% (2016), 63% (2018), 45% (2021), 21% (2030) rispetto alla media 2009-2012 di consumo di HFC nell'UE. Inoltre, dal 2006, il regolamento Gas Fluorurati ad Effetto Serra ha introdotto prove regolari di rilevamento perdite, che dipendevano inizialmente dalla massa di HFC nel circuito espressa in kg, e dal 2014 dalla quantità di tonnellate di CO₂ equivalente degli HFC nel circuito, Figura 4. [14-15]

Tonnellate di CO ₂ -eq. per circuito	Frequenza delle prove di rilevamento perdite
Meno di 5 (=5000 kg) <i>ad esempio per l'R-404A (GWP 3922): meno di 5000/3922=1,3 kg</i>	Esente
Meno di 10 se sigillati ermeticamente ed etichettati di conseguenza <i>ad esempio per l'R-404A: meno di 10000/3922=2,6 kg</i>	Esente
5-50 <i>ad esempio per l'R-404A: 1,3-13 kg</i>	Ogni 12 mesi (o 24 mesi con un sistema di rilevamento perdite e monitoraggio)
50-500 <i>ad esempio per l'R-404A: 13-130 kg</i>	Ogni 6 mesi (o 12 mesi con un sistema di rilevamento perdite e monitoraggio)
Oltre 500 <i>ad esempio per l'R-404A: oltre 130 kg</i>	Ogni 3 mesi (o 6 mesi con un sistema di rilevamento perdite e monitoraggio) <i>Per dispositivi di refrigerazione fissi, i dispositivi di condizionamento fissi e le pompe di calore statiche, gli operatori garantiscono che il dispositivo è dotato di un sistema di rilevamento perdite.</i>

Figura 4. Frequenza delle prove di rilevamento perdite in base al regolamento Gas Fluorurati ad Effetto Serra [14]

2.3 Mercato dei refrigeranti a basso GWP per PdC

Alla luce delle restrizioni introdotte dal regolamento F-Gas, anche nel mercato italiano si prevede un cambiamento della gamma dei prodotti refrigeranti in commercio. In base alle analisi disponibili [16], da qui al 2030, 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 CO₂ 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 significativamente passando da 80 a 2.000 t. A seguito di tale processo di sostituzione la riduzione stimata delle emissioni espresse in t CO₂ equivalenti sarà pari a circa l'81%. Di seguito (Tabella 2; Figura 5) è riportata la ripartizione dei prodotti refrigeranti consumati al 2016 e la previsione al 2030, espressa sia in quantità di prodotto sia in t di CO₂ equivalente.

Tabella 2. Stima dei consumi di gas refrigeranti in Italia al 2016 e al 2030 [16]

	Q.tà 2016 t	GWP CO2=1	GWP eq. M t CO ₂ eq.	Q.tà 2030 t	GWP CO2=1	GWP eq. M t CO ₂ 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	
TOTALE	10.000		19.303	10.000	4.049	3.645	-81,1%
GWP medio			1.930			365	Riduzione emissioni CO2 eq.

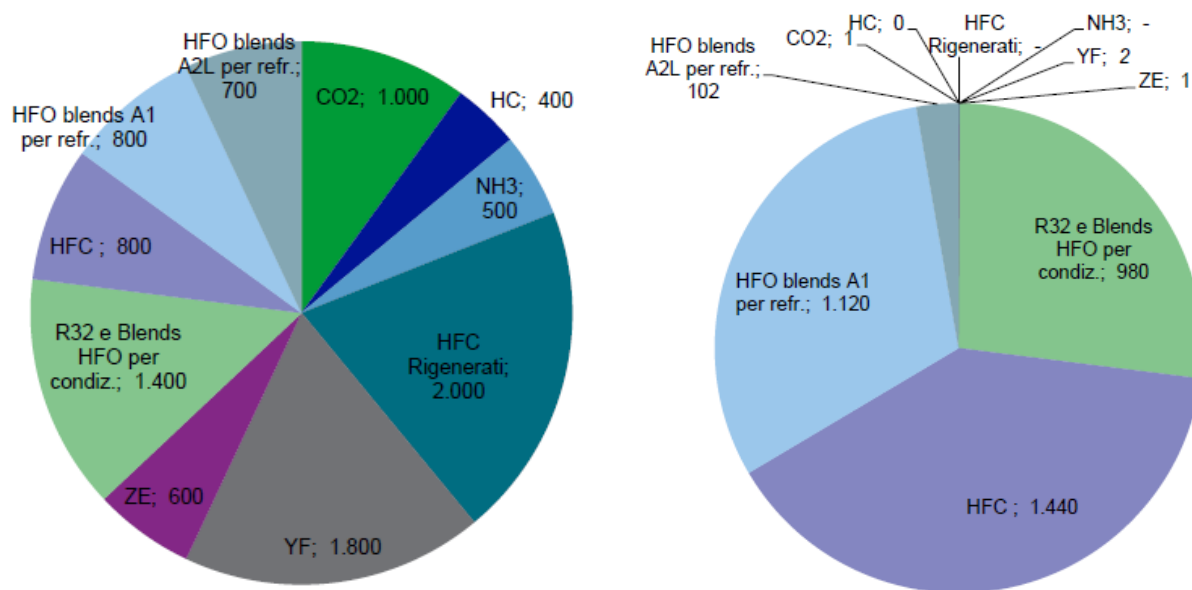


Figura 5. Stima al 2030 della ripartizione dei refrigeranti consumati per quantità di prodotto (t) e per 1000 t di CO₂ equivalente.

Relativamente alle quote di utilizzo dei refrigeranti nel settore delle pompe di calore è stata effettuata una stima nel 2018, dalla quale è risultato che le PdC occupano una fetta di mercato molto importante, ovvero il 16% (Figura 6).

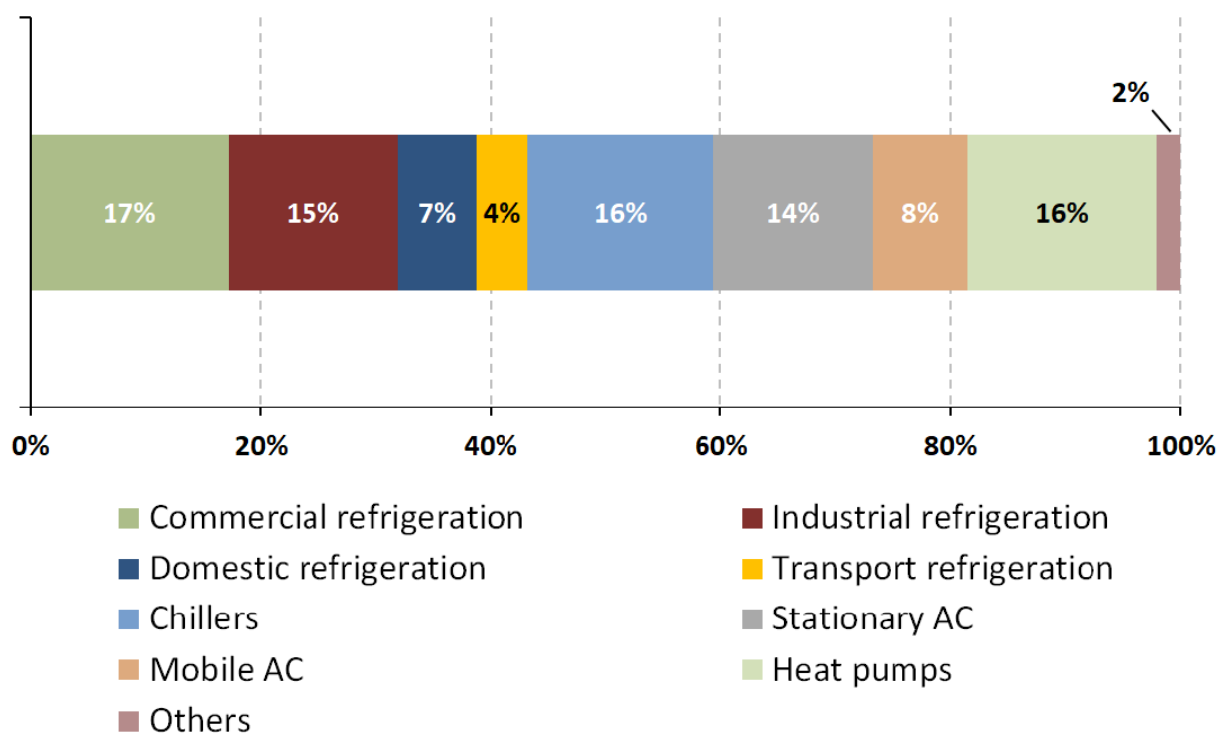


Figura 6. Quote di utilizzo dei refrigeranti nel settore della climatizzazione e della refrigerazione riferite all'anno 2018.[17]

I refrigeranti HFC tipicamente utilizzati nelle pompe di calore sono: R-410A, R-407C e R-134A, le cui percentuali di diffusione sul mercato sono riportate in Figura 7.

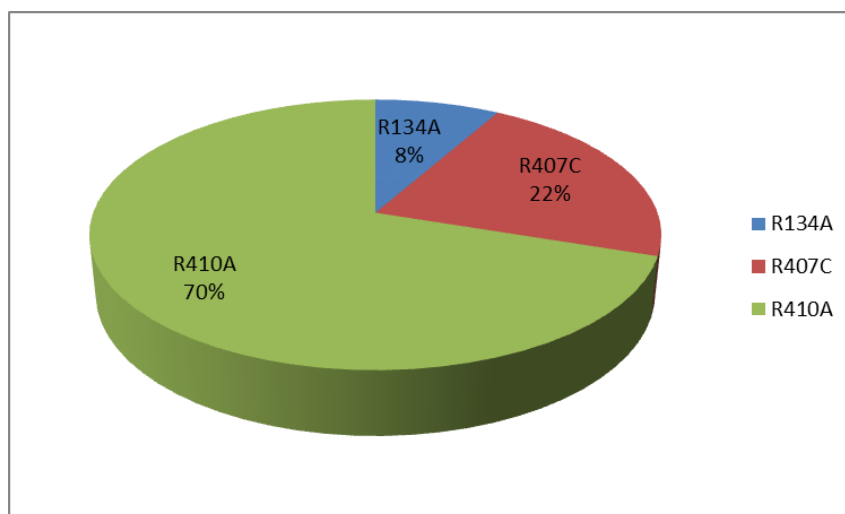


Figura 7. Percentuale di utilizzo dei refrigeranti HFC nelle pompe di calore al 2013 [18]

Le previsioni delle quote di refrigeranti HFC per PdC (R-134a, R-410A e R-407C) che verranno immesse sul mercato europeo nei prossimi anni in termini di tonnellate di CO₂ equivalente sono riportate in Tabella 3. Si riportano nello specifico i dati previsti per il 2021 e per il 2030 considerando sia una crescita della domanda nulla, sia una crescita annuale della richiesta di refrigeranti del 3% dal 2021.

Si evidenzia che per il fluido R-134A sia previsto un azzeramento delle tonnellate di CO₂ equivalente prodotte, mentre per il fluido R-407C e R-410A sia prevista una riduzione di circa il 75%. [18]

Tabella 3. Previsione delle quote di refrigeranti HFC per PdC che verranno immesse sul mercato europeo [18]

Refrigerante	Dati di partenza (inclusi quantitativi importati)		Dal 2021	Dal 2030	Dal 2030 3% a.g.
	Ton	MTCO ₂ e	MTCO ₂ e		
R-134a	231.5	0.331	0.09	0	0
R-410A/R-407C	2575.3	5.185	5.16	1.26	1.40

I refrigeranti proposti per la sostituzione dei refrigeranti sopra citati al fine di ridurre le tonnellate di CO₂ prodotte sono elencati in Tabella 4.

Tabella 4. Fluidi sostitutivi dei refrigeranti ad alto GWP per PdC [19]

Refrigerante da sostituire	Composizione	GWP	Refrigeranti alternativi	Composizione	GWP
R-410A	R-32/R-125 (50/50%w)	2088	R-32	R-32 (100%w)	675
			HPR2A	R-32/R-134a/R-1234ze (76/6/18%w)	600
			R-447A	R-32/R-1234ze(E)/R-125 (68/28.5/3.5%w)	583
			R-454B	R-32/R-1234yf (68.9/31.1%w)	466
			R-459A	R-32/R-1234yf/R-1234ze (68/26/6%w)	460
R-407C	R-32/R-125/ R-134a (23/25/52%w)	1650	R-454C	R-1234yf/R-32 (78.5/21.5%w)	148
R-134a	R-134a (100%w)	1430	R-513A	R-1234yf/R-134a (56/44%w)	631
			R-1234yf	R-1234yf (100%w)	4

Negli ultimi anni si è registrato un calo netto dei prezzi di questi refrigeranti caratterizzati da elevato GWP: rispetto al 2018, il prezzo in percentuale di R-410A, R-407C e R-134a si è pressoché dimezzato (Figura 8).

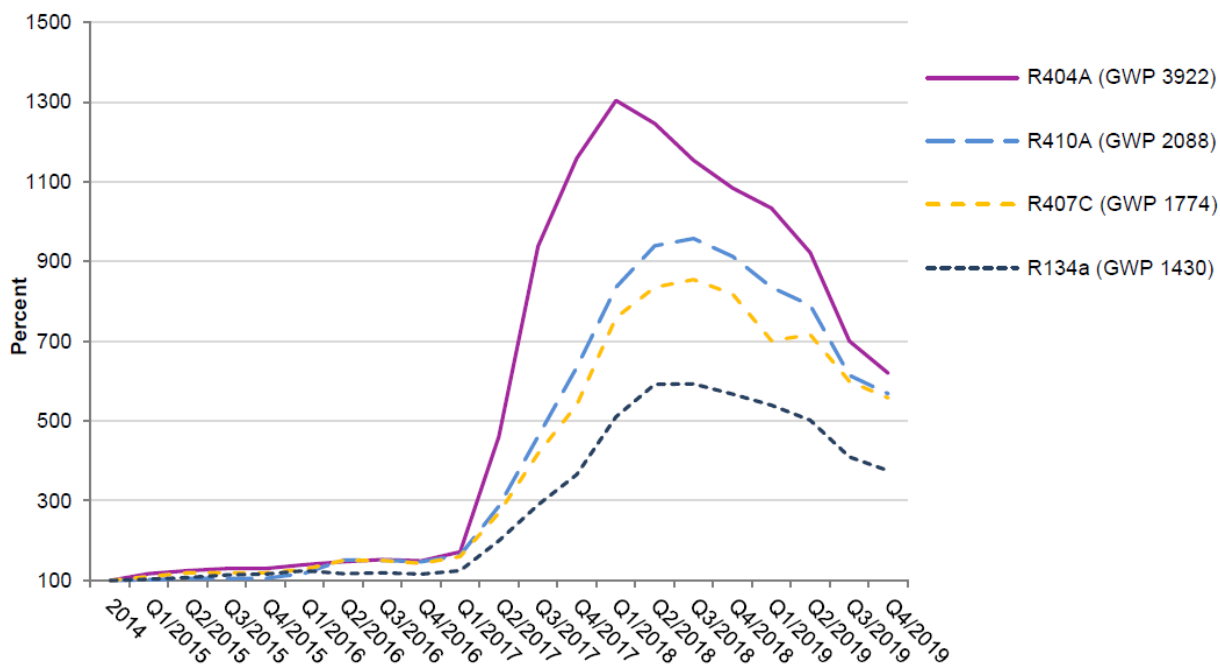


Figura 8. Andamento dei prezzi di vendita dei refrigeranti HFC più comunemente utilizzati, dal 2014 al 2019. I dati presentati includono i prezzi riportati da 37 compagnie [20]

Tra i possibili motivi del calo dei prezzi rispetto ai valori massimi raggiunti nei primi due trimestri del 2018, ci sono la riduzione della domanda da parte dei consumatori finali, lo stoccaggio pregresso, il possibile commercio illegale e l'ampia disponibilità di refrigeranti poiché diversi detentori di quota volevano smaltire la quota residua prima della fine dell'anno.

I prezzi di acquisto degli HFO e degli HFC-HFO sono rimasti stabili oppure sono leggermente calati a tutti i livelli della catena di fornitura, mentre i prezzi dei refrigeranti naturali sono rimasti immutati (Figura 9).[21]

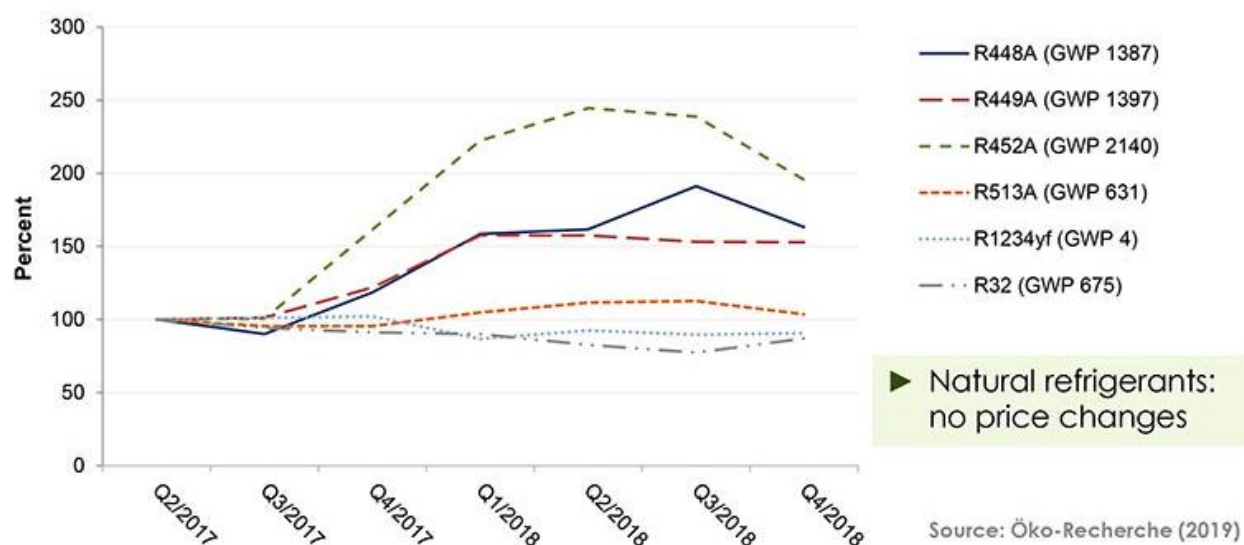


Figura 9. Andamento dei prezzi di vendita dei refrigeranti alternativi.

In generale moltissime aziende si stanno interessando all'introduzione di refrigeranti naturali nel mercato Europeo: l'Italia è tra gli stati leader nella fornitura di refrigeranti naturali e della costruzione di apparecchiature in grado di utilizzarli con elevate efficienze.

2.4 Caratteristiche termodinamiche, fisiche e di sicurezza dei refrigeranti

Ogni sostanza può essere considerata come ipotetico refrigerante; tuttavia, ci sono alcune proprietà che un buon refrigerante dovrebbe avere.

2.4.1 Proprietà termodinamiche

Temperatura

Ci sono tre temperature che sono importanti per un refrigerante: la temperatura di ebollizione, la temperatura critica e la temperatura di congelamento. La temperatura di ebollizione di un refrigerante è generalmente riferita alla pressione atmosferica (101,3 kPa).

Il punto di ebollizione di un refrigerante deve essere il più basso possibile in modo tale che, anche lavorando con una pressione positiva, si possa raggiungere una temperatura bassa all'evaporatore.

L'evaporatore deve avere, ovviamente, una temperatura più bassa di quella che si desidera nell'ambiente refrigerato, affinché lo scambio termico possa avvenire.

Per la progettazione del condensatore è importante tener conto della temperatura critica perché a temperature superiori rispetto a quella critica i vapori non condensano, anche se la pressione è molto alta.

Nel caso di condensatori ad aria, è preferibile avere una temperatura critica superiore ai 55°C. In Tabella 5 è evidente come tutti i refrigeranti presentano temperature critiche superiori ai 70°C (con l'eccezione dell'R-170, ossia l'etano, che ha una temperatura critica di 32,3 °C: questo refrigerante non può essere usato in condensatori raffreddati ad aria poiché la temperatura sarebbe sempre più alta di quella critica)

D'altra parte il punto di congelamento di un refrigerante deve essere più basso della temperatura di evaporazione. Un refrigerante che congela alla temperatura di lavoro dell'evaporatore non può essere usato. Questo non è un problema perché la maggior parte dei refrigeranti ha un basso punto di

congelamento, ad eccezione del R718 (ossia l'acqua), che non è mai usata in sistemi di refrigerazione con compressione. [4, 22]

Tabella 5. Temperature caratteristiche dei refrigeranti [16]

Refrigeranti	Temperatura di ebollizione [°C]	Temperatura critica [°C]	Temperatura di congelamento [°C]
R-12	-29,8	112	-158
R-22	-40,7	96	-160
R-30	40,6	216,1	-97
R-134a	-26,5	101,1	-103
R-123	27,9	163,3	-107
R-170	-88,6	32,3	-172
R-500	-45,4	82,2	-
R-717	-33,3	132,9	-78
R-718	100	374,5	0
R-410A	-51,7	71,3	-

Pressione

Le pressioni caratteristiche in un refrigerante sono estremamente importanti. Da una parte è necessario operare con pressioni positive (sia nel condensatore che nell'evaporatore la pressione deve essere superiore a quella atmosferica). Se la pressione all'evaporatore è negativa (lavora, cioè, sottovuoto) c'è il rischio che l'aria possa entrare nel sistema. Per questo motivo, il refrigerante deve avere una pressione di evaporazione più alta della pressione atmosferica, ma comunque più bassa possibile.

D'altra parte, la pressione di condensazione deve essere anch'essa la più bassa possibile: difatti più è alta la pressione più si necessita di materiali resistenti e quindi costosi. Per esempio, il fluido R-170 è caratterizzato da un'elevata pressione di condensazione: si necessita, quindi, di materiali particolarmente resistenti. I refrigeranti R-30 e R-123 lavorano in condizioni di vuoto (pressioni inferiori a quella atmosferica) ad una temperatura dell'evaporatore pari a -15°C. Il refrigerante R-134A lavora a pressioni prossime a quelle ideali poiché la pressione di evaporazione è molto bassa, senza, però, raggiungere il vuoto e la sua pressione di condensazione non è molto alta e quindi per le apparecchiature non si necessita di materiali particolarmente resistenti/robusti, Tabella 6.

Tabella 6. Pressioni operative [kPa] [22]

Refrigeranti	Evaporatore (-15 °C)	Condensatore (30 °C)
R-12	183	754
R-22	296	1192
R-30	8	69
R-134a	164	767
R-123	16	110
R-170	1627	4660
R-500	214	880
R-717	236	1167
R-718	0,8	4,5
R-410A	480	1890

Entalpia

Questa proprietà rappresenta il contenuto totale di energia termica o di calore contenuto in un fluido.

Uno degli aspetti importanti per i refrigeranti è la variazione di entalpia (entalpia di evaporazione).

Nei sistemi di raffreddamento il cambiamento di stato, da liquido a vapore, avviene nell'evaporatore.

2.4.2 Proprietà fisiche

Miscibilità con oli lubrificanti

Il lubrificante è necessario per ridurre l'attrito ed il rumore tra le parti metalliche del compressore; il refrigerante ed il lubrificante devono formare una miscela perfetta in modo che non si formino depositi nel circuito. In ogni caso, un separatore dell'olio dovrebbe essere inserito allo scarico del compressore in modo da impedire la dispersione del lubrificante nel circuito frigorifero, con effetti da un lato di riduzione delle capacità di lubrificazione delle parti mobili del compressore e dall'altro di peggioramento delle condizioni di scambio termico negli scambiatori di calore.[22]

Tendenza ad essere rilasciati in atmosfera

Tutti i refrigeranti possono disperdersi in atmosfera e quando ciò accade, è facile rilevare le perdite. Ci sono differenti fattori che determinano la tendenza di un refrigerante a disperdersi in atmosfera: la pressione, la viscosità, la densità, ecc.. Ma la caratteristica che determina principalmente la tendenza di un fluido a disperdersi in ambiente è il peso molecolare: più è basso e più la sostanza tende a disperdersi.

Un odore associato al refrigerante può essere un vantaggio, in modo tale che qualsiasi rilascio (seppur piccolo) può essere individuato prima che tutto il refrigerante vada perso. Tuttavia, un odore eccessivamente pungente può essere uno svantaggio, come nel caso dell'ammoniaca, perché può generare panico e quindi problemi di sicurezza se ci sono folle di persone. In ogni caso, è preferibile avere un refrigerante che ha un odore, piuttosto che un refrigerante inodore. Ci sono refrigeranti inodori che sono particolarmente tossici, come il R-170: per individuare le perdite di questi fluidi vengono aggiunte nel fluido stesso delle sostanze con un odore facilmente percepibile, Tabella 7. [22]

Tabella 7. Pesi molecolari [g/mol] e odori caratteristici di alcuni refrigeranti [22]

Refrigeranti	Odore	Peso molecolare
R-12	Slightly	120,93
R-22	Slightly	86,48
R-30	Sweet	85,00
R-134a	Slightly	102,03
R-123	Slightly	152,95
R-170	Sweet	30,05
R-500	Slightly	99,31
R-717	Spicy	17,03
R-718	Odourless	18,02
R-410A	Faint Ethereal	72,6

2.4.3 Proprietà connesse alla sicurezza di un fluido

Le proprietà che definiscono la pericolosità di un refrigerante sono: tossicità ed infiammabilità. Il refrigerante ideale non dovrebbe essere né infiammabile, né tossico. Tuttavia, per molte sostanze non è così, specialmente per i fluidi considerati alternativi agli HFC.

Tossicità

Un refrigerante è considerato tossico quando la concentrazione in aria eccede il limite massimo, considerato pericoloso. La concentrazione massima è quantificata dal limite ATEL. Il limite espositivo per tossicità acuta (LETA/ATEL) è definito come la massima concentrazione raccomandata di refrigerante tale da ridurre al minimo il rischio di tossicità acuta sull'uomo in caso di perdita o rilascio del fluido. Questo fattore contempla i differenti gradi di tossicità, dall'effetto anestetico alla morte. Se un fluido è tossico una perdita dello stesso può intossicare le persone o contaminare il cibo.[22, 23]

L'ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) ha suddiviso i refrigeranti in due classi in base alla loro tossicità:

- Classe A: Non tossici o con bassa tossicità; ad una concentrazione uguale o minore di 400 parti per milione (ppm) non si hanno segni di tossicità. Alcuni refrigeranti che rientrano in questa classe sono: R-22, R-134a, o R-410A.
- Classe B: Tossici. Si hanno segni di intossicazione sulle persone in concentrazioni inferiori ai 400 ppm. Per questi fluidi sono necessarie condizioni di utilizzo specifiche. Non possono entrare a diretto contatto con il cibo. Un esempio è l'ammoniaca (R-717). [24]

Infiammabilità

Un altro fattore che determina il grado di sicurezza di un refrigerante è l'infiammabilità. Deve essere definito il range di concentrazione del refrigerante in aria all'interno del quale un incendio o un'esplosione possono aver luogo. Al fine di individuare il limite di concentrazione inferiore e superiore d'infiammabilità dei refrigeranti, vengono eseguiti dei test portando una sorgente d'ignizione in prossimità della miscela di refrigerante ad una specifica pressione e temperatura (Figura 10).

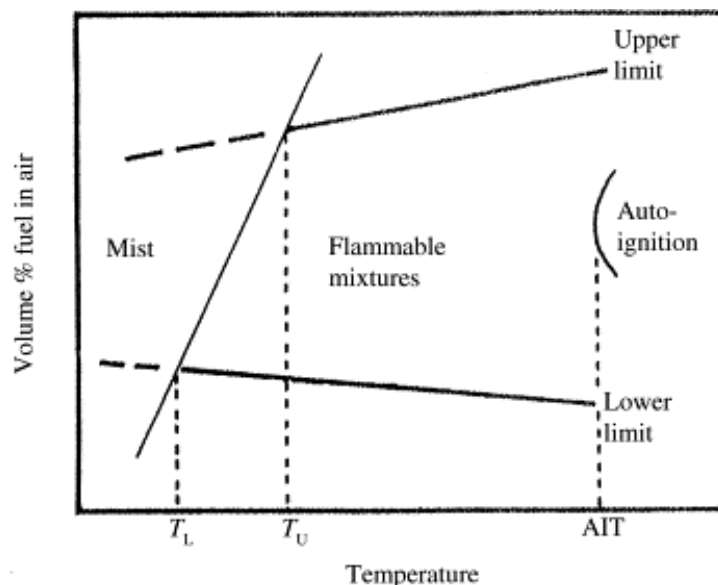


Figura 10. Limiti d'infiammabilità in funzione della temperatura [23]

Si possono, quindi, individuare tre categorie di refrigeranti in base ai livelli di infiammabilità, il calore di combustione e la velocità di combustione (Figura 11):

- Categoria 1. Sostanze non infiammabili. Ad una pressione pari a 101 kPa e una temperatura di 21°C non c'è combustione
- Categoria 2: Sostanze mediamente infiammabili. Ad una pressione pari a 101 kPa e una temperatura di 21°C c'è una piccola propagazione della fiamma. Il calore prodotto dalla

combustione è minore di 19000 kJ/kg. Recentemente l'ASHRAE ha proposto una sotto-classe, la 2L, costituita dai refrigeranti della classe 2 che hanno una velocità di propagazione della fiamma inferiore a 0,1 m/s (Figura 11). Ne fanno parte, tra gli altri, gli HFO, l'R32 e l'ammoniaca.

- Categoria 3: Sostanze molto infiammabili. Ad una pressione pari a 101 kPa e una temperatura di 21°C si ha combustione. Il calore prodotto supera i 19000 kJ/kg.

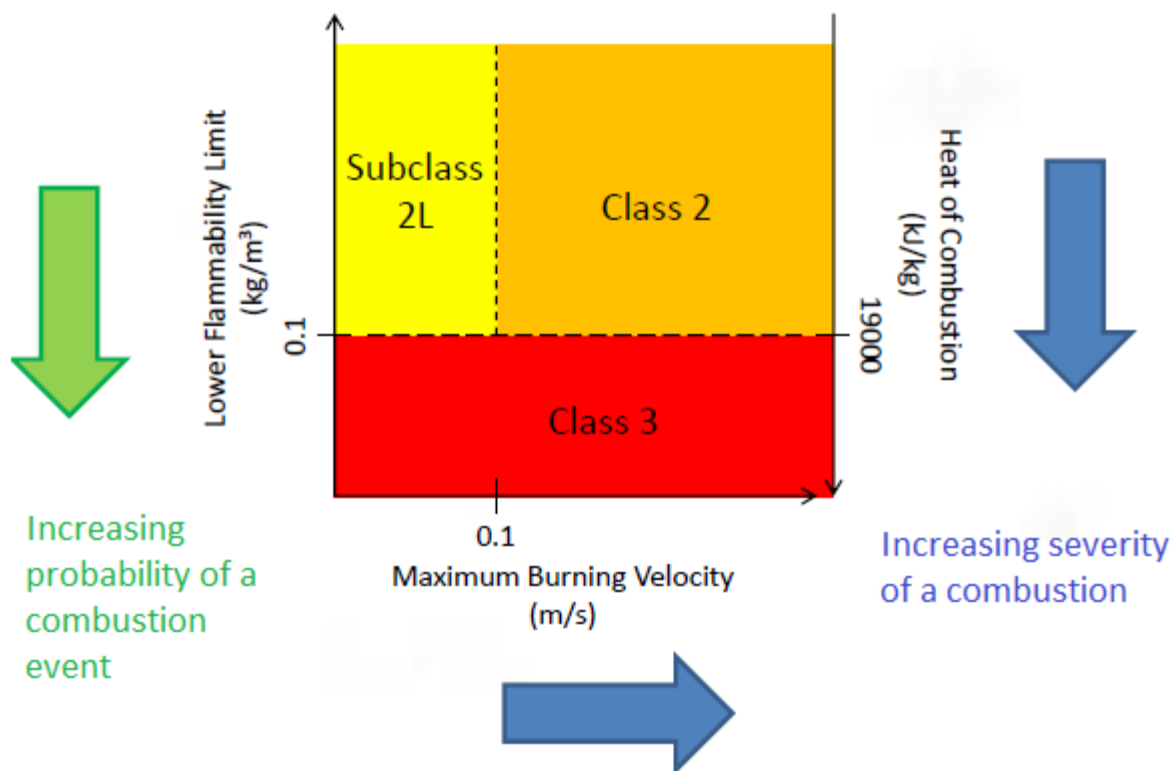


Figura 11. Classi d'infiammabilità di refrigeranti infiammabili in accordo con la classificazione ASHRAE

In Tabella 8 è riportata la classificazione di sicurezza di alcuni refrigeranti.

Tabella 8. Classificazione di sicurezza di alcuni refrigeranti [24, 25]

Refrigeranti	Classificazione di sicurezza
R-12	A1
R-22	A1
R-30	B2
R-134a	A1
R-123	B1
R-170	A1
R-500	B2
R-717	A2
R-410A	A1

E' interessante notare che le miscele (sia azeotrope che zeotrope) possono cambiare le loro caratteristiche di tossicità e infiammabilità in base alla loro composizione, che può variare in caso di frazionamento (ad esempio in caso di perdita). Per questo, ogni miscela viene classificata, sia per quanto riguarda la tossicità che per l'infiammabilità, in base alla situazione di frazionamento più pericolosa che si può verificare.

3 Refrigeranti sostitutivi dei fluidi attualmente utilizzati per le PdC

Sono stati proposti dei refrigeranti di nuova generazione come sostituti dei fluidi attualmente utilizzati nelle pompe di calore, ipotizzando di voler effettuare un drop-in delle macchine attualmente in commercio. Nel seguito della trattazione a titolo esemplificativo si farà riferimento al fluido refrigerante più ampiamente diffuso per applicazioni in PdC, ovvero il fluido R-410A (vedi Figura 7).

Sarebbe possibile utilizzare come fluidi sostitutivi anche l'ammoniaca e la CO₂ (2 refrigeranti naturali), ma sono due refrigeranti che richiedono una ri-progettazione della macchina piuttosto significativa.

I fluidi selezionati con i quali è possibile effettuare un drop-in della macchina senza costi eccessivi e modifiche sostanziali della pompa di calore, sono: R-32, R-1234yf, R-1234ze(E), R-454B e R-452B.

Di seguito si riporta una breve descrizione dei fluidi:

- R-32: è un refrigerante puro, utilizzabile per applicazioni in pompa di calore. Non ha effetti sullo strato di ozono ed ha un GWP molto più basso rispetto a quello del R-410A (il GWP del R-410A è 677, mentre quello del R-32 è 1924). E' classificato come poco infiammabile (A2L). Il fluido R-32 ha un'elevata capacità volumetrica rispetto al R-410A, il che comporta una riduzione della carica di refrigerante, pur mantenendo performance molto simili del sistema.
- R-1234yf: Non ha effetti sullo strato di ozono ed ha un GWP molto basso. Questo fluido ha, però, un'elevata infiammabilità: ciò comporta un elevato rischio con una forte limitazione nell'applicabilità. Ciò nonostante, questo fluido è stato frequentemente utilizzato come refrigerante sostitutivo del R-134A.
- R-1234ze(E): è necessaria un'unità più grande per raggiungere performance simili a quelle del R-410A a causa della sua bassa tensione di vapore e del suo basso calore latente. L'R1234ze ha un GWP pari a 1 e una vita media atmosferica di circa 18 giorni. Richiede modifiche, seppur non significative, della macchina per poter essere utilizzato. Nei safety data sheets viene classificato come non infiammabile. Tuttavia questa classificazione è valida solo per il trasporto e lo stoccaggio. Quando il fluido viene utilizzato come refrigerante viene presa come riferimento una temperatura più alta e pari a 60°C, per i test d'infiammabilità. A questa temperatura il fluido R-1234ze(E) è infiammabile e viene classificato nello stesso safety group del R-1234yf, ossia A2L.
- R-454b: è un fluido moderatamente infiammabile e con un basso GWP (78% in meno rispetto al R-410A) ed assicura performance migliori. Ha proprietà molto simili a quelle del R-410A rendendo facile e conveniente la sostituzione senza richiedere modifiche significative.
- R-452b: è una miscela non azeotropica; è costituito dalle stesse sostanze che compongono il fluido R-410A, con una percentuale più elevata di R-1234yf, che è pari al 26%, mentre le percentuali di R-

32 e R-125 sono rispettivamente del 67% e del 7%. Il suo GWP è più basso del 67% rispetto al R-410A. [26-28]

3.1 Limiti d'infiammabilità e di tossicità dei fluidi a basso GWP

Sono riportati nelle seguenti tabelle le caratteristiche d'infiammabilità a temperatura ambiente (Tabella 9) e tossicità (Tabella 10 e Tabella 11) dei fluidi selezionati come potenziali sostituti del R-410 A.

Per i refrigeranti R-454B e R-452B le informazioni sulla tossicità sono reperibili solamente per i componenti della miscela e non per la miscela stessa (Tabella 11).

Tabella 9. Caratteristiche d'infiammabilità dei fluidi refrigeranti [29-32]

Proprietà	R-410A	R-32	R-1234ze	R-1234yf	R-454B	R-452B
Limite inferiore di infiammabilità (% in volume in aria)	n.f.	13.3	6.39	6.21	11.25	11.9
Limite superiore di infiammabilità (% in volume in aria)	n.f.	29.3	13.3	14.0	22.0	not determined
Energia minima di ignizione (mJ)	n.f.	29	n.f.	780	-	-
Velocità di fiamma (cm/s)	n.f.	6.7	n.f.	1.5	5.2	-
Classificazione di sicurezza ASHRAE	1	2L	2L	2L	2L	2L

Tabella 10. Caratteristiche di tossicità dei fluidi refrigeranti [32]

Proprietà	R-410A	R-32	R-1234ze	R-1234yf
Acuta (LC50) (ppm)	763000	>760000	>207000	>406000
Effetti anestetici (ppm)	311000	250000	>207000	201000
Sensibilizzazione Cardiaca: nessun effetto (ppm)	133000	>200000	>120000	>120000
Esposizione limite dei lavoratori (ppm)	1000	1000	800	500
90-giorni NOAEL (ppm)	50000	50000	5000	50000
Genotossicità	Negative	Negative	Negative	Negative
ASHRAE ATEL (ppm)	133000	200000	59000	101000

Tabella 11. Caratteristiche di tossicità dei fluidi refrigeranti R454B e R-452B [29- 31]

Proprietà	R-454B		R-452B		
	Difluorometano	Tetrafluoropropene	Difluorometano	Tetrafluoropropene	Pentafluoroetano
Acuta (LC50) (ppm)	> 520000	>405000	> 520000	>405000	>769000

Sensibilizzazione Cardiacca: nessun effetto (ppm)	350000	120000	350000	120000	75000
90-day NOAEL (ppm)	49100	50000	49100	50000	50000

4 Analisi delle prestazioni dei refrigeranti a basso GWP in pompa di calore

4.1 Calcolo dei COP teorici dei refrigeranti

Note le grandezze termodinamiche nelle condizioni di funzionamento della pompa di calore, possono essere calcolati i COP teorici (massimi) dei differenti refrigeranti:

$$COP_{max} = \frac{Q_{con}}{L}$$

Dove Q_{con} è il calore ceduto al condensatore e L è il lavoro reale.

Il lavoro reale viene calcolato come di seguito riportato:

$$L = \frac{(H_{out,compr} - H_{compr})}{0,89}$$

Dove:

- H_{compr} è l'entalpia in ingresso al compressore che dipende dalla temperatura di surriscaldamento e dalla pressione di evaporazione

$$H_{compr} = f(T_{surr}, P_{ev})$$

- $H_{out,compr}$ è l'entalpia reale in uscita dal compressore che viene calcolata considerando un rendimento isoentropico pari a 0,7:

$$H_{out,compr} = H_{compr} + \frac{(H_{out,compr_{teorica}} - H_{compr})}{0,7}$$

Dove $H_{out,compr_{teorica}}$ è l'entalpia teorica in uscita dal compressore che dipende dalla pressione di condensazione e dall'entropia in ingresso al compressore:

$$H_{out,compr_{teorica}} = f(P_{cond}, S_{compr})$$

Il coefficiente 0,89 tiene conto del rendimento elettrico del compressore e delle dispersioni termiche del motore stesso verso l'esterno.

Il calore ceduto al condensatore, Q_{cond} , è calcolata come differenza tra l'entalpia in uscita dal compressore e l'entalpia in uscita dal condensatore:

$$Q_{cond} = H_{out,compr} - H_{out,cond}$$

Dove:

- l'entalpia in uscita dal compressore è posta per semplicità pari all'entalpia in ingresso al condensatore:

$$H_{out,compr} = H_{cond}$$

- l'entalpia in uscita dal condensatore è funzione della temperatura in uscita dal condensatore e della pressione di condensazione:

$$H_{out,cond} = f(T_{out,cond}, P_{cond})$$

Le grandezze termodinamiche sono state calcolate utilizzando il software REFPROP nella versione 9.1.

Per i fluidi selezionati come potenziali sostituti dei refrigeranti tradizionali in applicazioni residenziali in pompa di calore sono stati calcolati i COP teorici nelle diverse condizioni di funzionamento, al variare della temperatura di condensazione (che, nel caso di applicazioni di riscaldamento è funzione delle temperature di mandata e di ritorno dell'acqua del circuito, le quali, a loro volta, dipendono anche dal terminale utilizzato) e della temperatura di evaporazione. Quest'ultima è legata alla temperatura della sorgente termica, che per pompe di calore aria-acqua, è solitamente costituita dall'aria esterna. I risultati sono riportati in Tabella 12.

Le unità terminali in un impianto di riscaldamento e le rispettive temperature di condensazione assunte per i calcoli, sono le seguenti:

- radiatori: $T_{cond} = 70^{\circ}\text{C}$
- fan coil: $T_{cond} = 45^{\circ}\text{C}$
- pannelli radianti a pavimento: $T_{cond} = 35^{\circ}\text{C}$.

Le temperature di ritorno in PdC del vettore termico si considerano pari a $T_{fluido} = T_{cond} - 5^{\circ}\text{C}$.

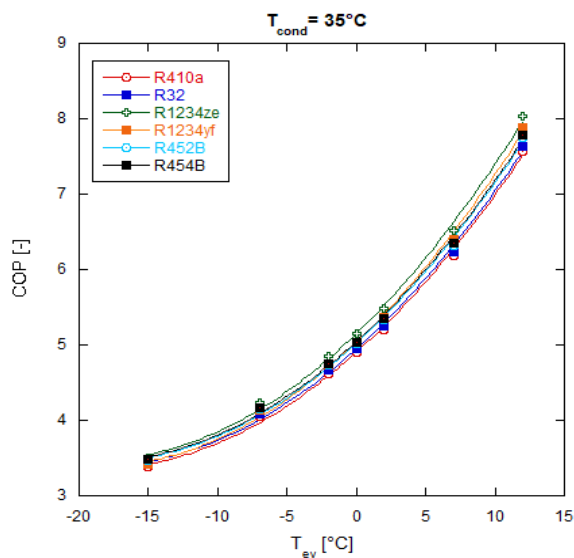
Le temperature di evaporazione che sono state analizzate sono: -15, -7, -2, 0, 2, 7 e 12°C .

Tabella 12. COP teorici dei refrigeranti sostitutivi del R-410A al variare delle condizioni di funzionamento.

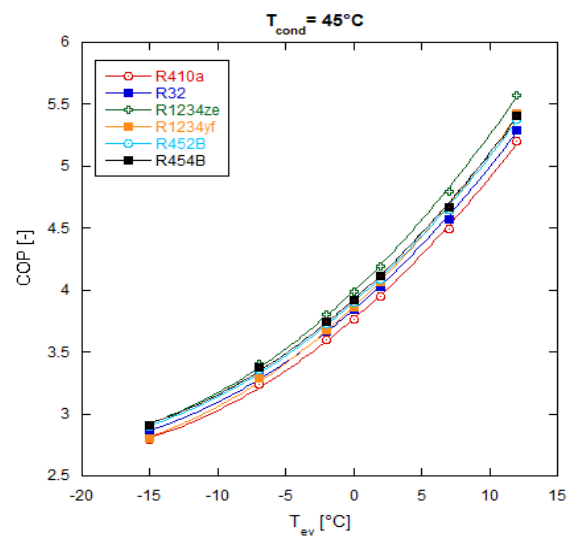
Temperature		Fluidi					
Tcondensazione(°C)	Tevaporazione (°C)	R-410A	R-32	R-1234ze	R-1234yf	R-452B	R-454B
70	-15	1.836	1.976	1.971	1.820	1.987	2.007
	-7	2.020	2.172	2.206	2.042	2.19	2.213
	-2	2.157	2.318	2.381	2.209	2.341	2.366
	0	2.218	2.383	2.459	2.283	2.408	2.434
	2	2.282	2.451	2.541	2.361	2.479	2.506
	7	2.461	2.642	2.772	2.581	2.667	2.707
	12	2.672	2.866	3.044	2.841	2.909	2.943
45	-15	2.793	2.856	2.910	2.804	2.895	2.91
	-7	3.240	3.308	3.406	3.290	3.357	3.375
	-2	3.599	3.671	3.804	3.681	3.728	3.748
	0	3.766	3.840	3.989	3.863	3.9	3.92
	2	3.948	4.024	4.191	4.062	4.088	4.11
	7	4.490	4.572	4.792	4.653	4.647	4.672
	12	5.199	5.290	5.577	5.426	5.379	5.408
35	-15	3.378	3.415	3.505	3.413	3.467	3.481
	-7	4.052	4.092	4.232	4.131	4.155	4.172
	-2	4.624	4.666	4.849	4.741	4.739	4.758
	0	4.900	4.943	5.146	5.035	5.02	5.041
	2	5.209	5.254	5.480	5.365	5.336	5.357
	7	6.179	6.227	6.524	6.398	6.325	6.35
	12	7.575	7.629	8.026	7.886	7.748	7.779

Sono riportati i grafici dei COP dei diversi fluidi nelle differenti condizioni di lavoro:

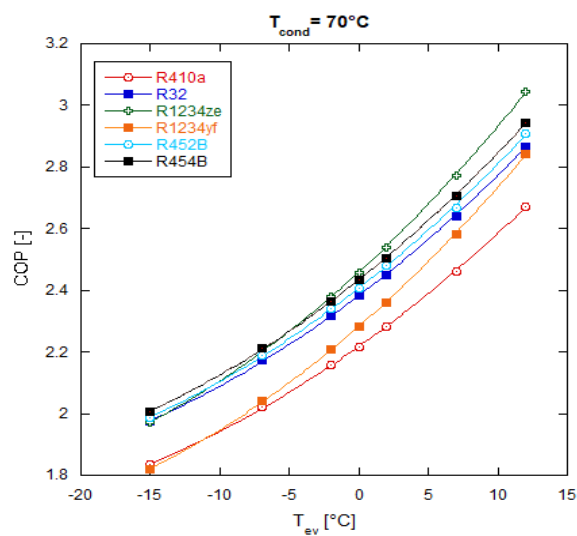
- a parità di temperatura di condensazione (che dipende dal terminale utilizzato) al variare della temperatura di evaporazione, Figura 12;
- a parità di temperatura di evaporazione al variare della temperatura di condensazione, Figura 13.



(a)

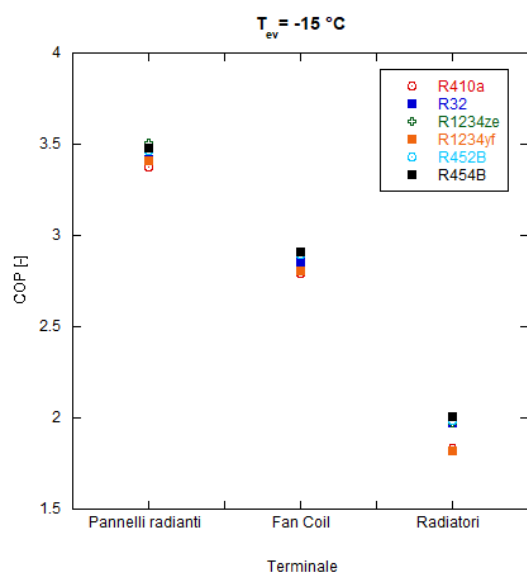


(b)

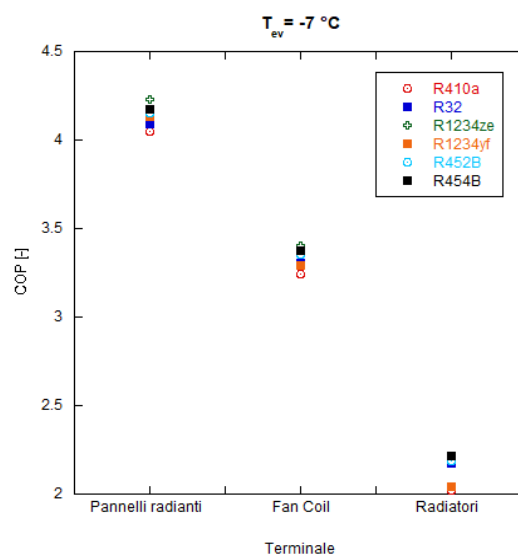


(c)

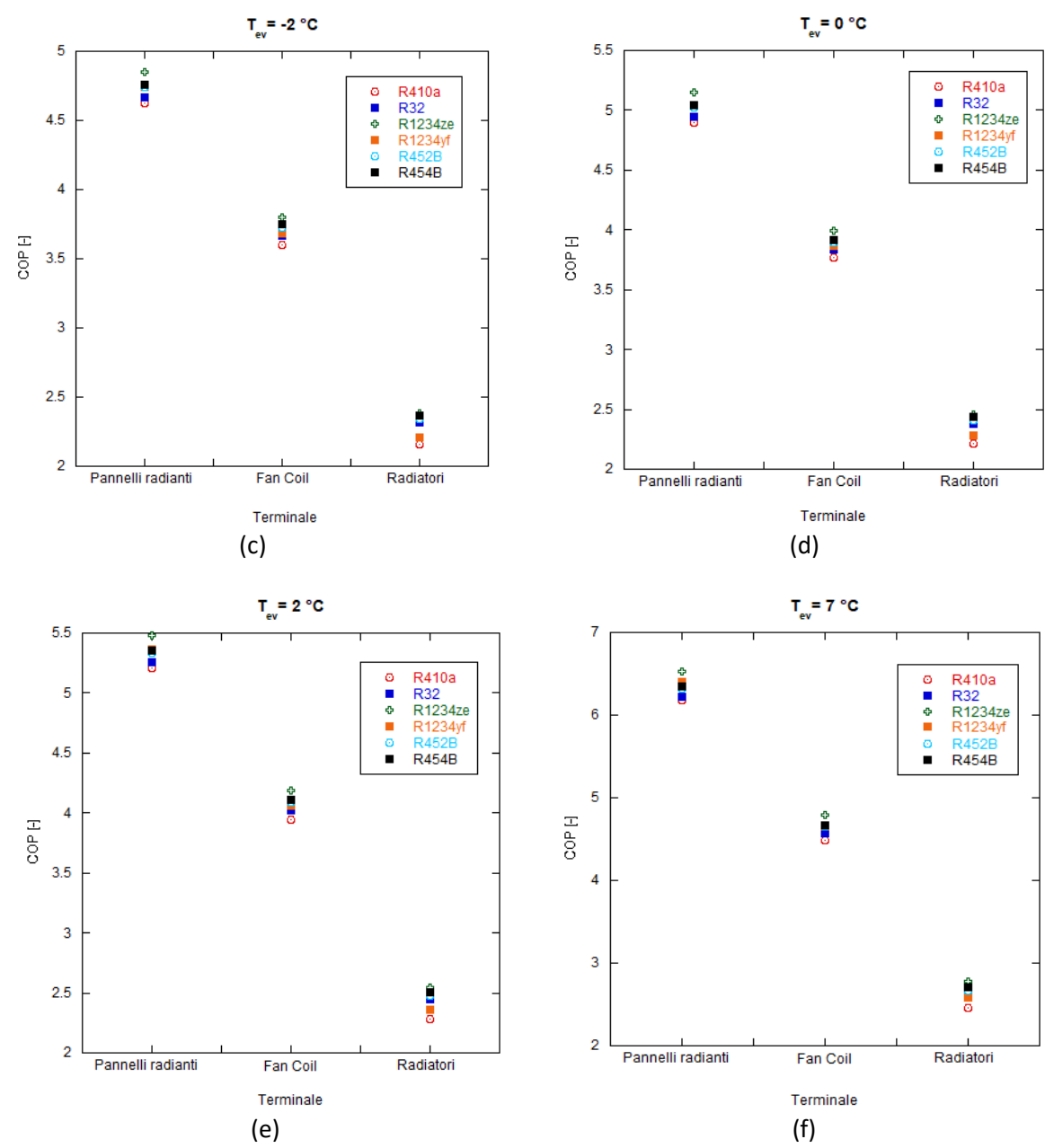
Figura 12. Andamento dei COP al variare della temperatura di evaporazione per 3 diversi terminali:
a) pannelli radianti, b) fan coil, c) radiatori



(a)



(b)



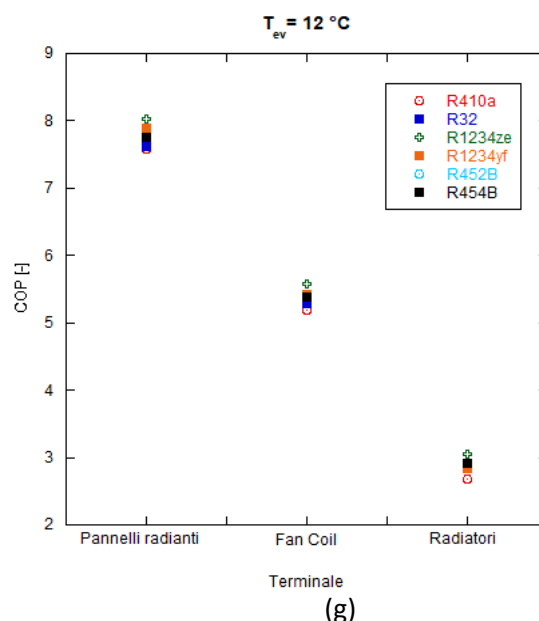


Figura 13. COP al variare della temperatura di condensazione (terminale) a parità di temperatura di evaporazione: a) T = -15°C, b) T = -7°C, c) T = -2°C, d) T = 0°C, e) T = 2°C, f) T = 7°C, g) T = 12°C

Per le temperature di condensazione pari a 35°C (possibile riferimento per installazioni con pannelli radianti a pavimento) e a 45°C (che può considerarsi di riferimento per installazioni con fan coil), tutti i possibili fluidi sostitutivi considerati hanno mostrato prestazioni comparabili (leggermente superiori) a quelle dell'R-410A. L'R-1234ze tende ad avere performance leggermente migliori degli altri soprattutto al crescere della temperatura di evaporazione (figure 12a e 12b). Per una temperatura di condensazione di 70°C (che può essere considerata caratteristica per i radiatori), le differenze di COP tra i vari fluidi diventano più consistenti (Figura 12c); in particolare, per basse temperature di evaporazione, i COP calcolati sono piuttosto simili (a parte l'R-1234yf, che presenta valori prossimi a quelli dell'R-410A, ma minori degli altri refrigeranti), mentre all'aumentare della temperatura di evaporazione i rendimenti teorici tendono a differenziarsi più marcatamente, con il fluido R-1234ze che ha mostrato performance migliori rispetto all'R-410A anche del 15% circa.

Si specifica che, per la valutazione teorica delle prestazioni delle due miscele R-452B e R-454B, zeotropiche, sono state considerate le isobare di evaporazione e di condensazione che hanno una temperatura nel loro punto medio tra le due curve limite pari a quella di saturazione dei fluidi di riferimento. Una diversa metodologia di calcolo potrebbe portare a risultati diversi, in qualche caso anche in maniera consistente.

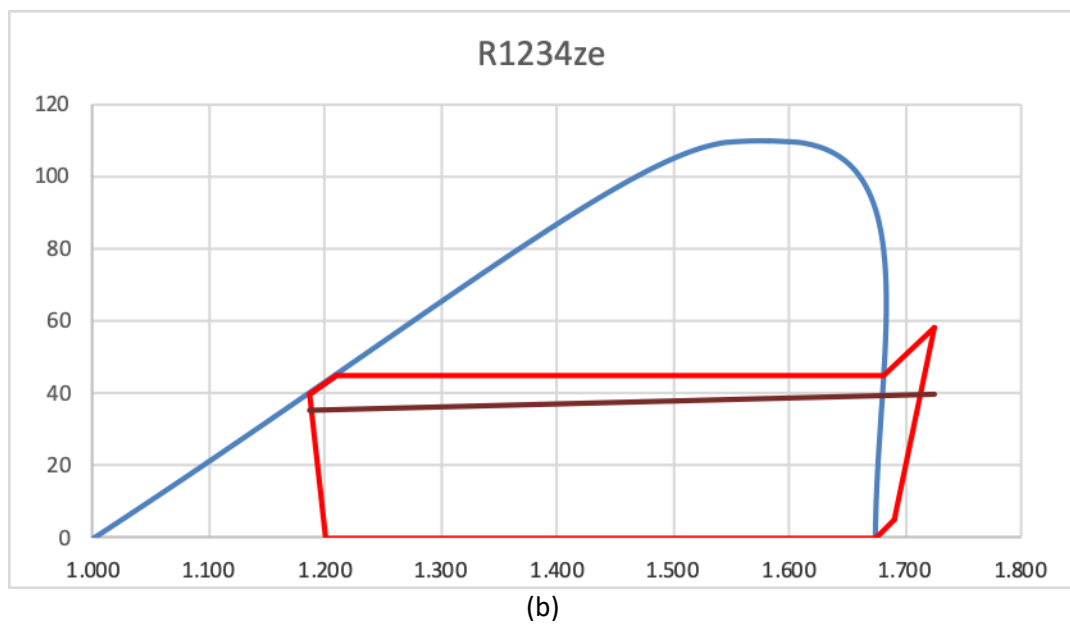
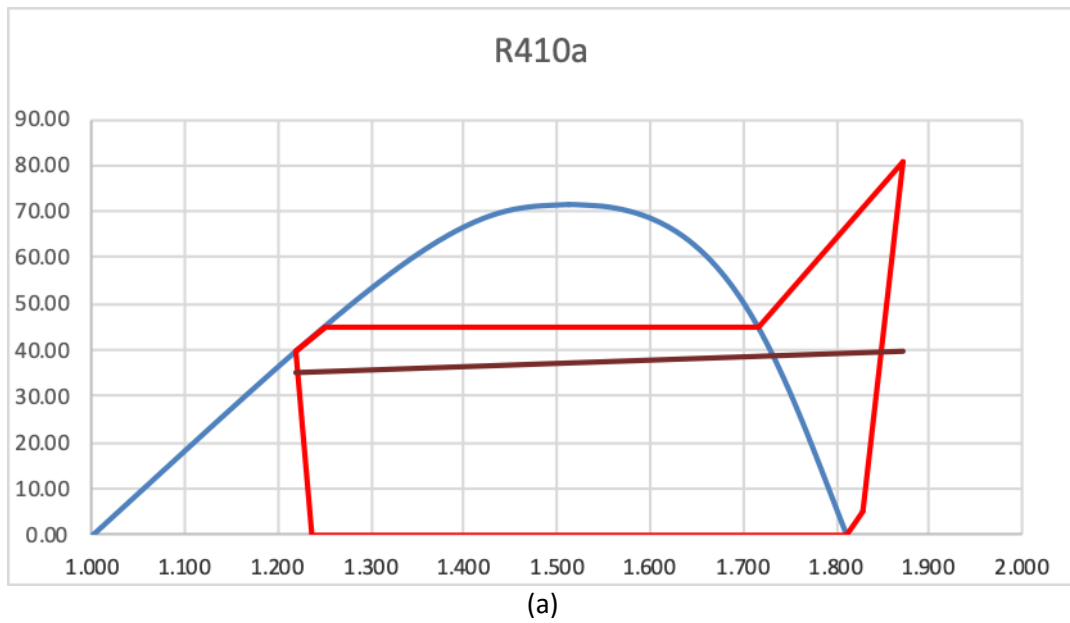
L'analisi, descritta in questo report, è stata portata avanti assumendo il medesimo valore del rendimento isoentropico per tutti i fluidi selezionati. Si consideri, comunque, che secondo alcune analisi di letteratura il rendimento può dipendere anche sensibilmente dal fluido considerato [28].

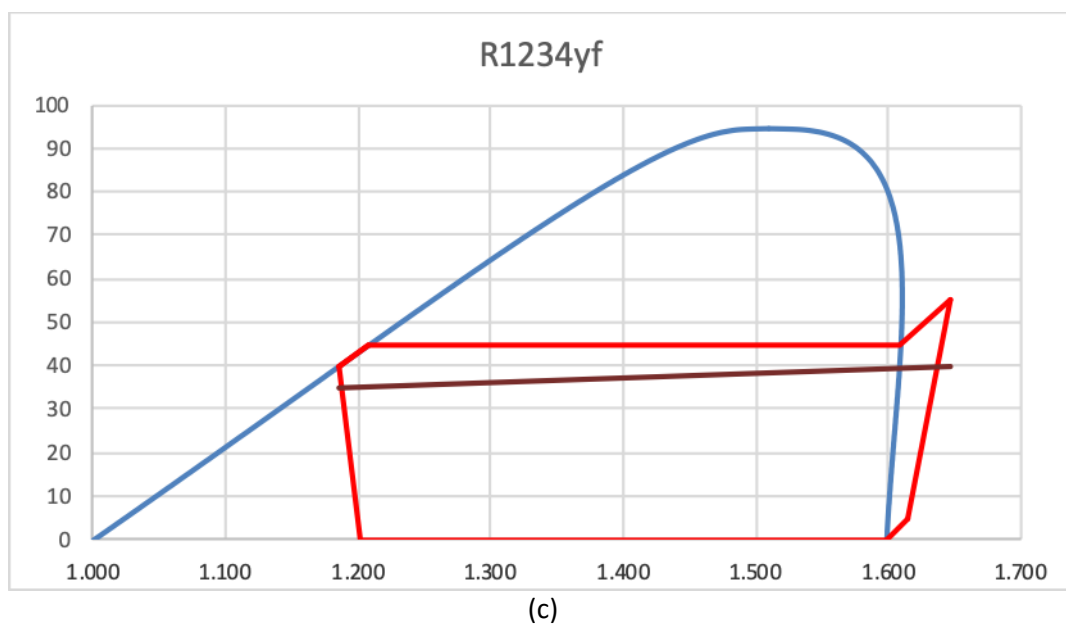
4.2 Curve caratteristiche T-s dei refrigeranti a basso GWP

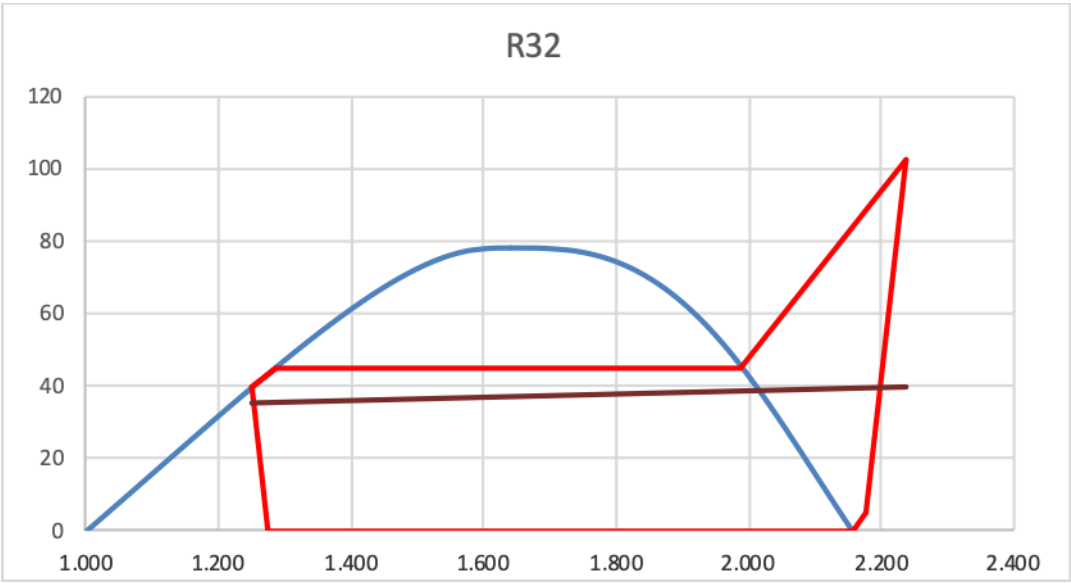
Per ogni refrigerante sono state tracciate le curve caratteristiche T-s (temperatura-entropia), riportate in Figura 14.

Sono state fissate la temperatura di condensazione (T_{cond}= 45°C) e quella di evaporazione (T_{evap}= 0°C). Nei grafici sono riportati i cicli di funzionamento per le condizioni operative sopra definite. In uscita dall'evaporatore si considera un surriscaldamento di 5°C.

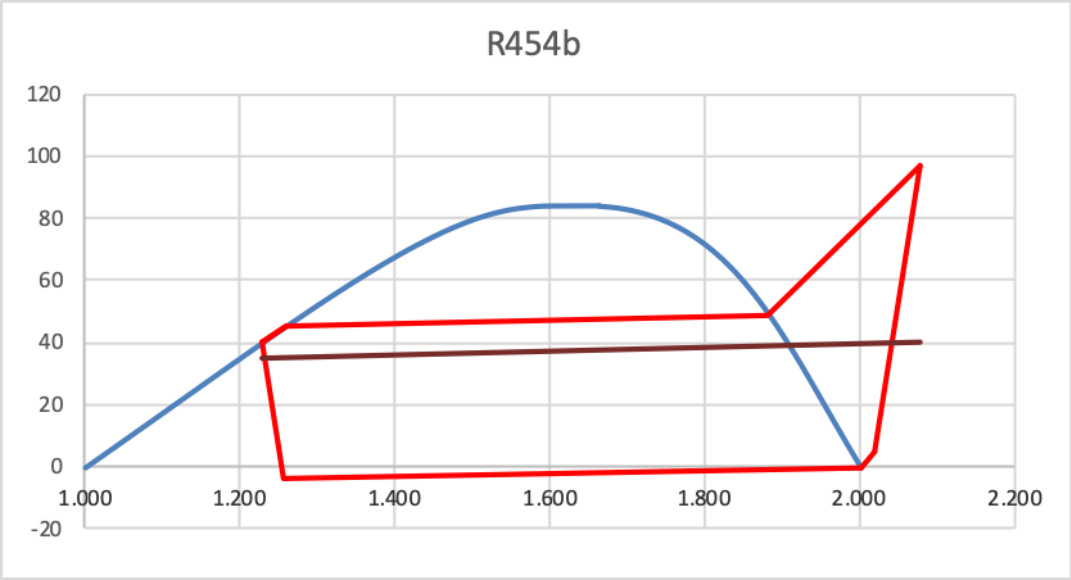
Per i fluidi R454b e R452b le isobare all'interno della campana mostrano un andamento non isoterma (Figura 14e e Figura 14f).







(d)



(e)

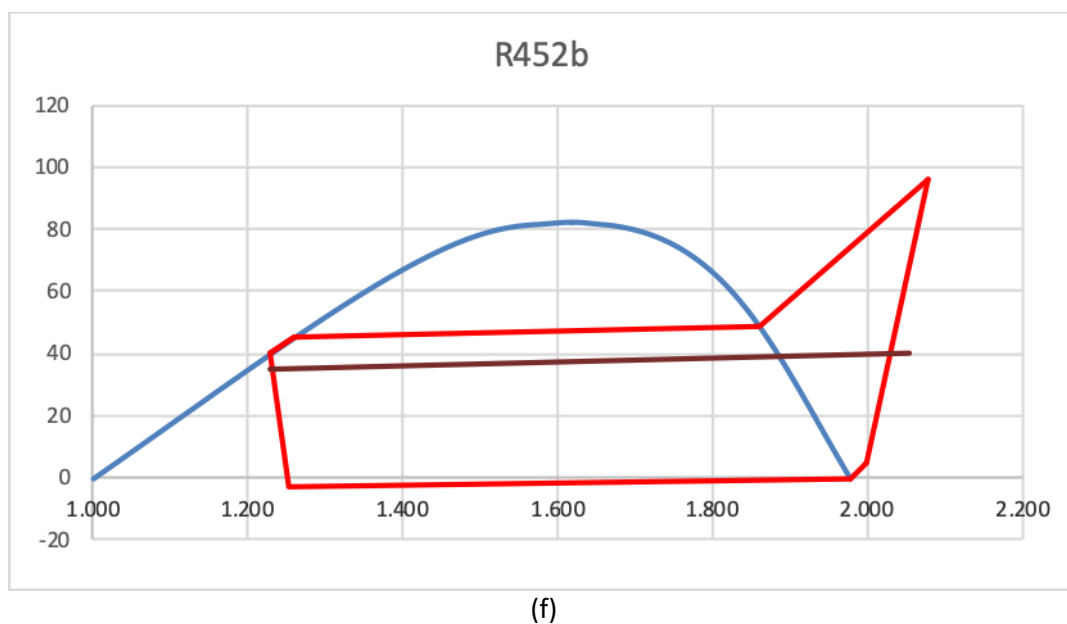


Figura 14. Curve caratteristiche dei fluidi refrigeranti: a) R-410A, b) R-1234ze, c) R-1234yf, d) R-32, e) R-454b, f) R-452b

5 Analisi degli scenari incidentali

Saranno di seguito studiati possibili scenari incidentali che coinvolgono pompe di calore con refrigeranti di ultima generazione a basso impatto ambientale (basso GWP). In particolare sarà analizzato il comportamento dei fluidi più performanti (con il COP teorico più alto) scelti tra i possibili sostituti dei refrigeranti HFC utilizzati nelle PdC.

Il fluido che ha mostrato le migliori performance dal punto di vista delle prestazioni energetiche è il fluido R-1234ze.

Si prende come riferimento una macchina da 50 kW in cui sostituire il fluido R-410A con un fluido di nuova generazione.

Generalmente l'evaporatore è posto all'esterno, ma in caso di abitazione in centro storico oppure abitazione indipendente di pregio, la pompa di calore può essere disposta interamente in un locale chiuso.

In Figura 15 è mostrato uno schema di funzionamento di un sistema ibrido con pompa di calore e accumulo termico: in Figura 15a è mostrato il funzionamento per la produzione di acqua calda sanitaria, in Figura 15b è mostrato, invece, il funzionamento per il riscaldamento dell'edificio con pannelli radianti. Come si può dedurre dagli schemi riportati, nell'unità esterna è presente l'intero corpo della macchina, compreso il compressore.

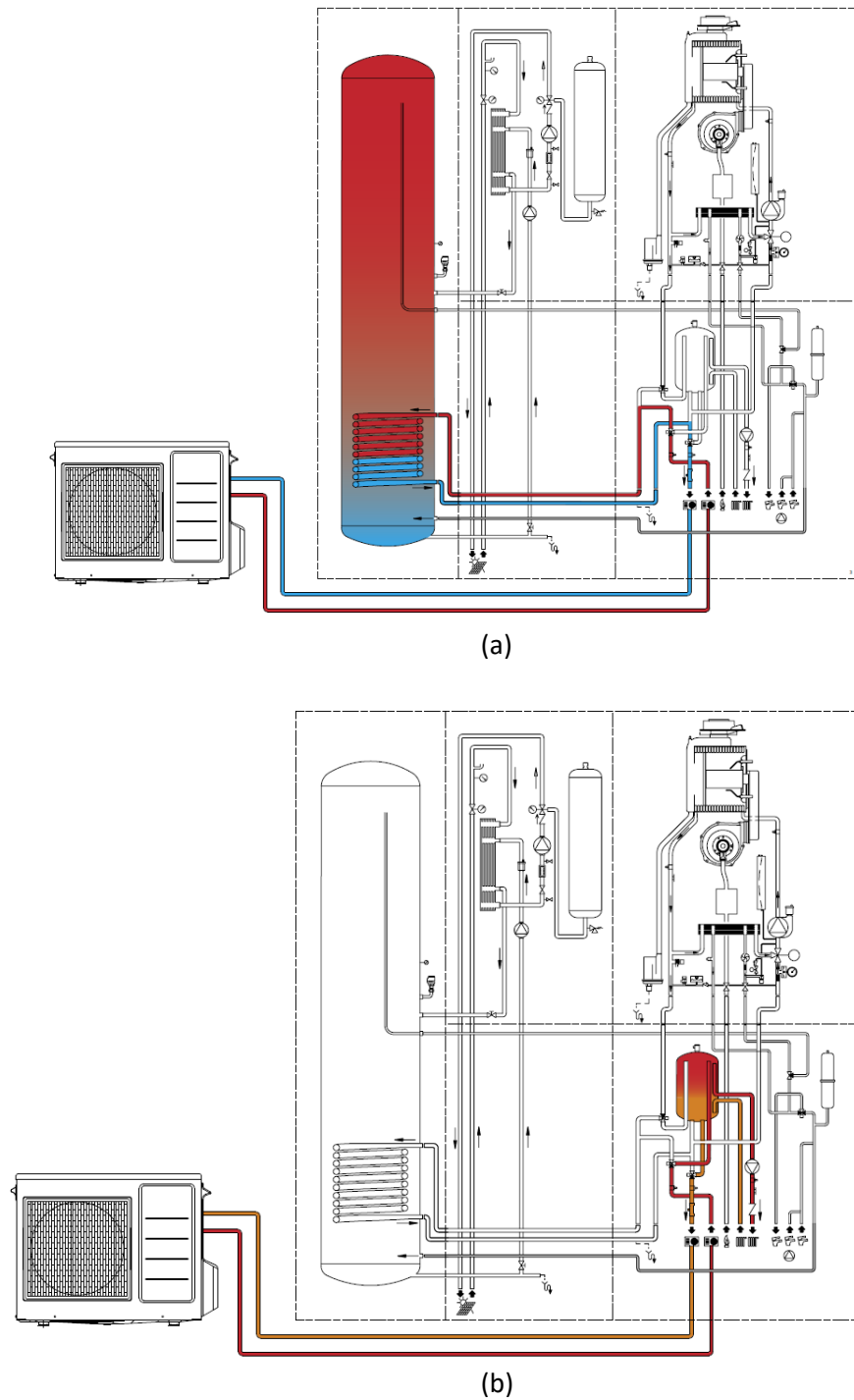


Figura 15. Schema di funzionamento di un sistema ibrido per: a) produzione di acqua calda sanitaria, b) riscaldamento dell'edificio con pannelli radianti. [33]

Saranno analizzati due scenari incidentali in cui si ha fuoriuscita del fluido refrigerante dalla macchina:

- foro della tubazione in uscita dal compressore: rilascio all'esterno con jet fire;
- foro della tubazione in uscita dal compressore: rilascio in un locale chiuso di superficie variabile.

In uscita dal compressore si ha la pressione massima ottenibile nel circuito: si è scelto, quindi, di analizzare questi scenari incidentali al fine di studiare le peggiori condizioni possibili per quanto riguarda il quantitativo di gas rilasciato e l'intensità del rilascio.

5.1 Rilascio di refrigerante gassoso all'esterno: calcolo della portata di efflusso

Si assume che il refrigerante venga rilasciato da un foro di 1 cm di diametro nella tubazione posizionata in uscita dal compressore.

Si calcola la portata rilasciata nelle condizioni di temperatura e pressione che si ottengono in uscita dal compressore. Si considerano tre diversi casi studio in base al terminale utilizzato: radiatori, fan coil oppure pannelli radianti.

Si riporta di seguito, al variare dei terminali utilizzati e quindi della temperatura di condensazione, una tabella (Tabella 13) con le condizioni "upstream", ossia le condizioni di lavoro nella tubazione, al momento del rilascio; è stata fissata una temperatura di evaporazione di 0°C.

Tramite il programma REFPROP 9.1 sono stati calcolati i rapporti $k=c_p/c_v$ nelle diverse condizioni di lavoro.

Tabella 13. Condizioni di lavoro nella tubazione per $T_{ev}=0^\circ\text{C}$, al variare della temperatura di condensazione.

Terminale	T1 (°C)	P1 (bar)	P2 (bar)	K (c_p/c_v)
Radiatori	84,9	16,1	1	1,2629
Fan Coil	58,4	8,8	1	1,1834
Pannelli radianti	47,4	6,7	1	1,1643

Si verifica se il gas raggiunge una velocità sonica nelle tre condizioni operative, ossia si verifica se $P_2 \leq P_{choked}$. La P_{choked} viene calcolata con la seguente formula:

$$\frac{P_{choked}}{P_1} = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

Tabella 14. Calcolo della P_{choked} al variare delle condizioni operative, ossia di k

K (c_p/c_v)	P_{choked}	Velocità
1,2629	8,9	Sonica
1,1834	5	Sonica
1,1643	3,8	Sonica

Il gas raggiunge una velocità sonica in tutte le condizioni di funzionamento (Tabella 14): si utilizza, quindi, la seguente formula per il calcolo della portata di gas che fuoriesce dal foro della tubazione:

$$\dot{m} = C_D \cdot A \cdot P_1 \cdot \sqrt{\frac{k \cdot g \cdot M}{R_g \cdot T_1} \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{(k+1)}{(k-1)}}}$$

Dove:

- $\dot{m}$: È la portata di gas che fuoriesce dal foro (kg/s)
- C_D : È il coefficiente di scarica
- A : È l'area del foro (m²)

- P_1 : È la pressione “upstream” del foro (Pa)
- g : È la costante gravitazionale ($\text{N}/(\text{kg m/s}^2)$)
- M : È il peso molecolare del gas ($\text{kg}/\text{kg-mole}$)
- k : È il rapporto delle capacità: c_p/c_v
- R_g : È la costante ideale dei gas ($\text{Pa m}^3/\text{kg mole K}$)=8314
- T_1 : È la temperatura del gas nelle condizioni “upstream” (K) [34]

Nelle tre diverse condizioni di funzionamento analizzate è stata calcolata la portata rilasciata da un foro di diametro pari ad 1 cm; i risultati sono riportati Tabella 15.

Tabella 15. Portata del gas che fuoriesce dal foro della tubazione al variare dei terminali

Terminale	Portata (kg/s)
Radiatori	0,44
Fan Coil	0,24
Pannelli radianti	0,19

Il caso in cui si ha la maggiore portata rilasciata è quello in cui come terminali si utilizzano i radiatori: questo caso è, quindi, quello che comporta maggiori rischi.

5.2 Jet Fire

Il jet fire è causato dall’innesco ed incendio di una sostanza che fuoriesce a pressione da una tubazione o da un serbatoio per effetto di una rottura generalmente di dimensioni contenute.

La lunghezza della fiamma può essere notevolmente variabile, in funzione del diametro della rottura e della portata/pressione di rilascio.

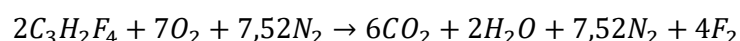
Per calcolare la lunghezza della fiamma si utilizza la formula di seguito riportata:

$$\frac{L}{d_j} = \frac{5.3}{C_T} \sqrt{\frac{T_f/T_j}{\alpha_T} \left[C_T + (1 - C_T) \frac{M_a}{M_f} \right]}$$

Dove:

- L : è la lunghezza della fiamma misurata dal break point (m)
- d_j : è il diametro del foro (m)
- C_T : è la concentrazione in frazione molare in una miscela stechiometrica combustibile-aria
- α_T : sono le moli di reagente per moli di prodotto in una miscela stechiometrica combustibile-aria
- M_a : è il peso molecolare dell’aria (g/mole)
- M_f : è il peso molecolare del combustibile (g/mole). [34]

E’ necessario conoscere la reazione di combustione del fluido per ottenere il valore di C_T . Per il refrigerante R1234ze la reazione di combustione è:



Si ha, quindi che $C_T = 2/(2 + 7 + 7.52)=0.121$. Il valore è molto minore di 1.

Assumendo che α_T sia approssimativamente 1 e che il rapporto T_f/T_j vari tra 7 e 9 la formula può essere semplificata come segue:

$$\frac{L}{d_j} = \frac{15}{C_T} \sqrt{\frac{M_a}{M_f}}$$

Nel caso del fluido R1234ze per un foro di diametro di 1 cm, l'altezza della fiamma è di 62 cm. Si può calcolare il fattore di vista con la seguente formula a diverse distanze:

$$F_P = \frac{1}{4\pi x^2}$$

In cui x è l'ipotenusa tra il centro della fiamma e la distanza dal punto di rilascio che corrisponde con il punto d'innesco.

Noto il fattore di vista può essere calcolato il flusso radiativo al variare della distanza con la seguente formula:

$$E_r = \tau_a \cdot Q_T \cdot F_P = \tau_a \cdot \eta \cdot \dot{m} \cdot \Delta H_C \cdot F_P$$

In cui:

- E_r : è il flusso radiante ad una specifica distanza (kW/m²)
- τ_a : è la trasmissività atmosferica (adimensionale)
- Q_T : è l'energia totale rilasciata da una sorgente (kJ/s)
- F_P : è il fattore di vista (m⁻²)
- η : è la frazione di energia totale convertita in radiazione
- $\dot{m}$: è la portata in massa del fluido che fuoriesce dal foro (kg/s)
- ΔH_C : è il calore di combustione del fluido (kJ/kg). [34]

Per η si assume un valore di 0,25: generalmente la frazione di energia convertita in radiazione varia in un range che va da 0,15 a 0,4.

Il calore di combustione per il fluido R1234ze è pari a 10,7 MJ/kg. [35]

La trasmissività viene calcolata con la seguente formula:

$$\tau_a = 2,02[P_w \cdot X_s]^{-0.09}$$

In cui:

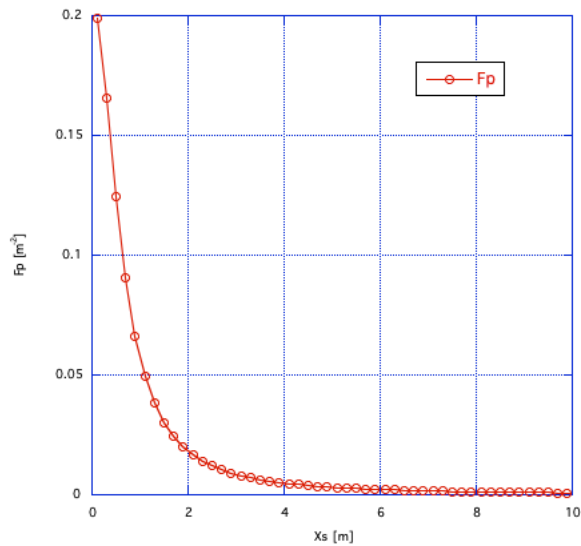
- X_s : è la distanza dalla sorgente.
- $P_w = 101325 \cdot RH \cdot \exp\left(14,4114 - \frac{5328}{T_a}\right)$ [34]

L'umidità relativa RH si assume pari al 50%, mentre la temperatura dell'aria è 0°C, come definito in precedenza per il nostro caso studio.

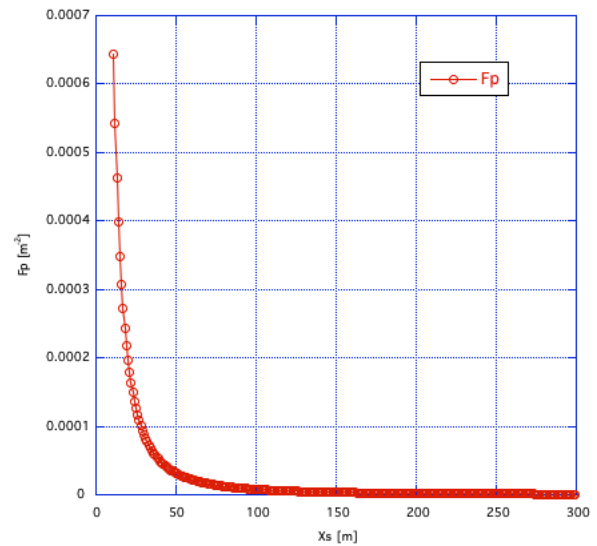
Ci si pone nelle condizioni peggiori, ossia la massima portata di rilascio che nel nostro caso è pari a 0,44 kg/s.

Di seguito sono riportati gli andamenti del fattore di vista F_p (Figura 16) della trasmissività τ_a (Figura 17) e del flusso radiante E_r (Figura 18) al variare della distanza dalla sorgente negli intervalli:

- 0-10 m
- 10-300 m

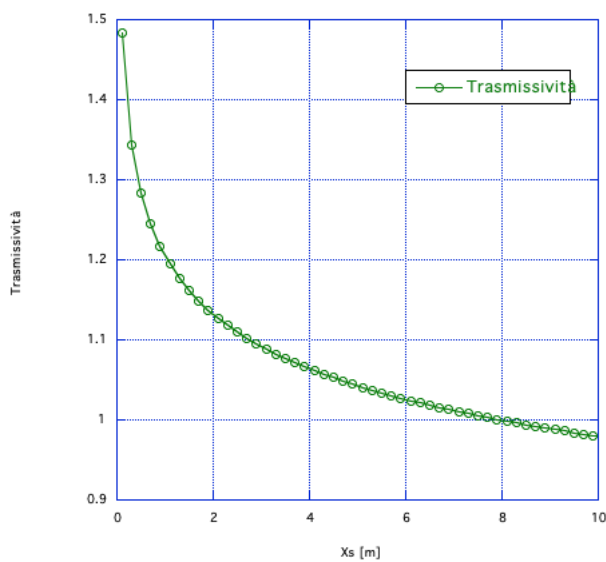


(a)

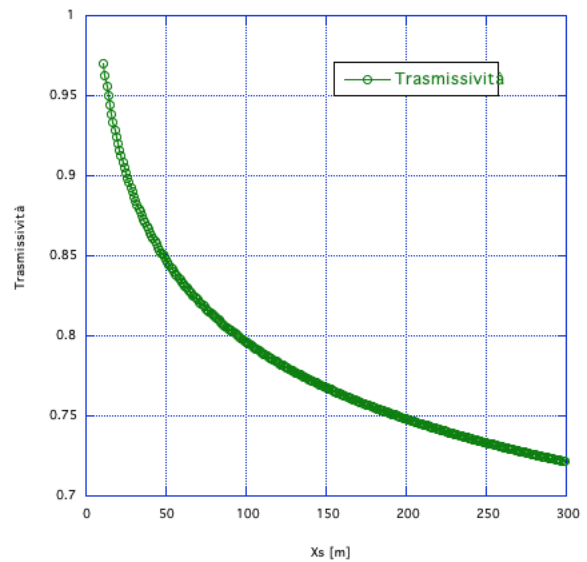


(b)

Figura 16. Andamento del fattore di vista F_p al variare della distanza dalla sorgente, nell'intervallo a) 0-10 m, b) 10-300 m. Portata 0,44 kg/s.



(a)



(b)

Figura 17. Andamento della trasmissività τ_a al variare della distanza dalla sorgente, nell'intervallo a) 0-10 m, b) 10-300 m. Portata 0,44 kg/s.

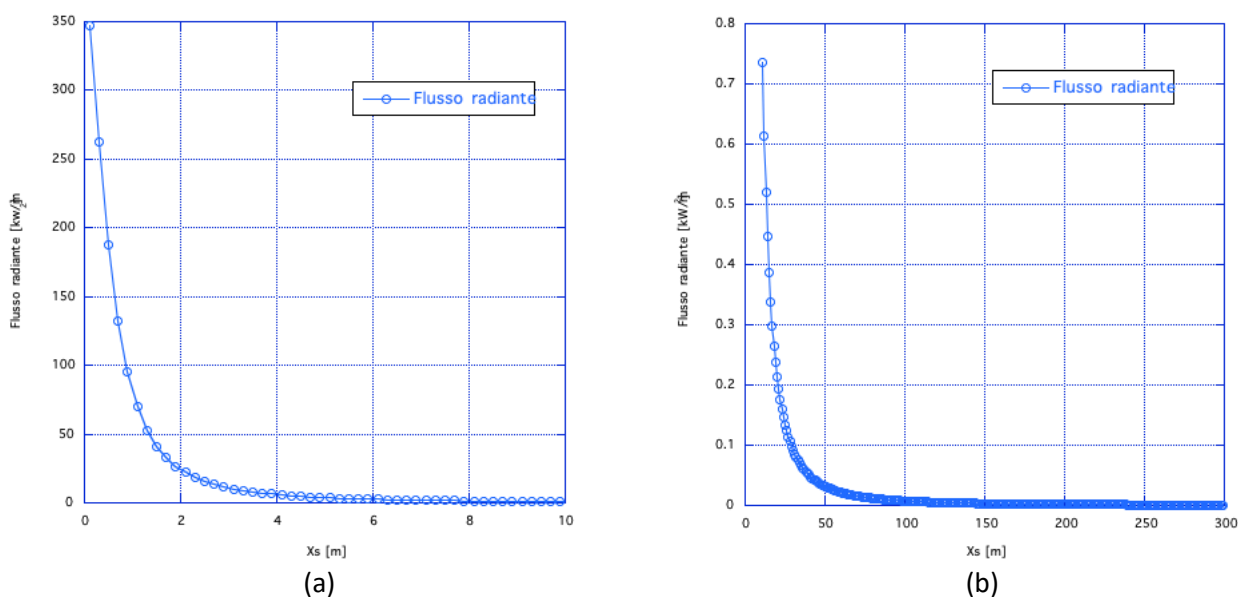


Figura 18. Andamento del flusso radiante E_r al variare della distanza dalla sorgente, nell'intervallo a) 0-10 m, b) 10-300 m. Portata 0,44 kg/s.

In Figura 19 sono riportati i limiti di legge del flusso radiativo massimo in caso di evento incidentale per impianti RIR (Rischio di Incendi Rilevanti). I valori di flusso radiativo, in caso di jet fire per evitare anche le lesioni reversibili, devono essere inferiori a 3 kW/m². [36]

Per una portata di rilascio 0,44 kg/s la minima distanza di sicurezza da mantenere dalla sorgente d'innesco è di 6 m.

DPCM 25/02/2005 e D.M.LL.PP. 9/5/2001	elevata letalità	inizio	lesioni	lesioni	danni a
DMA 15/5/1996	effetti estesi di letalità	letalità	irreversibili	reversibili	strutture
Incendio stazionario (pool fire, jet fire, tank fire) kW/m ²	12,5	7	5	3	12,5
Fire ball kJ/m ²	raggio	350	200	125	100-600-800 ³
Flash fire m	LFL	½ LFL	-		
Esplosioni bar	0,3 (0,6 spazi aperti)	0,14	0,07	0,03	0,3
LINEE GUIDA PCM 1994	Zona 1		Zona 2	Zona 3	

Figura 19. Linee Guida per la Pianificazione di emergenza esterna per impianti industriali a rischio di incidente rilevante. [36]

Per un rilascio di 0,24 kg/s (Tabella 15) dal foro della tubazione in uscita dal compressore, la distanza minima di sicurezza da mantenere è di 4,3 m dal punto d'innesco. Da questa distanza in poi il flusso radiativo è inferiore ai 3 kW/m². Per un rilascio di 0,19 kg/s (Tabella 15) dal foro, la distanza minima di sicurezza da mantenere è, invece, di 3,9 m dal punto d'innesco.

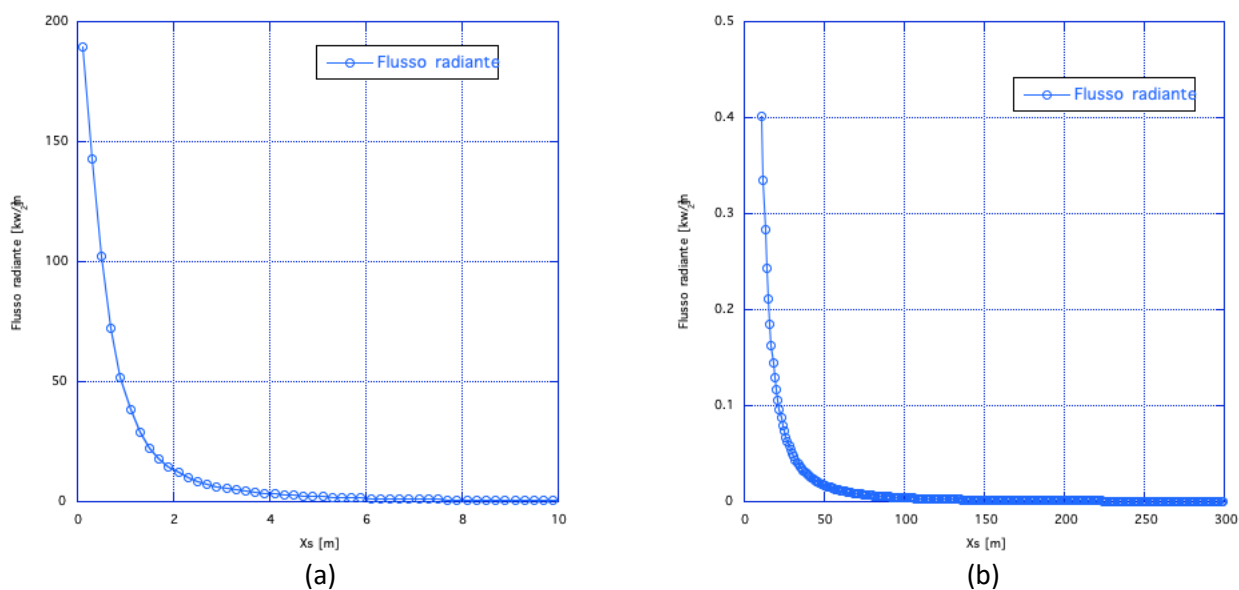


Figura 20. Andamento del flusso radiante E_r al variare della distanza dalla sorgente, nell'intervallo a) 0-10 m, b) 10-300 m. Portata 0,24 kg/s.

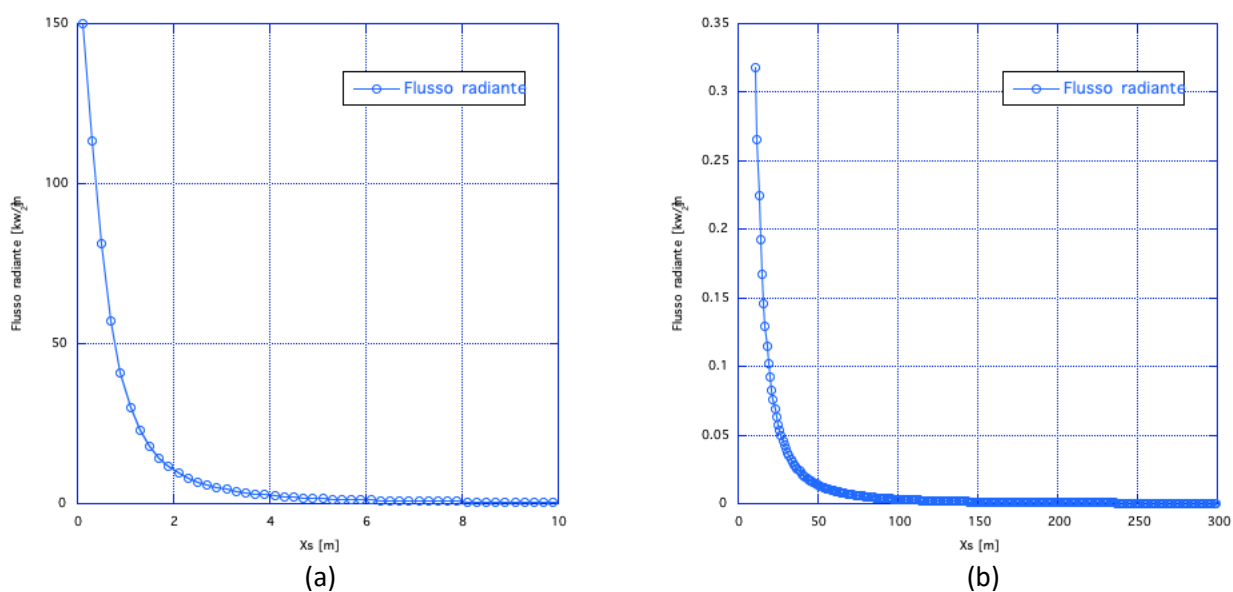


Figura 21. Andamento del flusso radiante E_r al variare della distanza dalla sorgente, nell'intervallo a) 0-10 m, b) 10-300 m. Portata 0,19 kg/s.

Le distanze minime di sicurezza, in caso di jet fire, per le diverse portate di rilascio da un foro di 1 cm di diametro sono riassunte in Tabella 16.

Tabella 16. Distanze di sicurezza alle diverse portate di rilascio

Portata (kg/s)	Distanza minima di sicurezza per l'uomo (m)	Distanza minima di sicurezza per le strutture (m)
0,44	6	2,9
0,24	4,3	2,1
0,19	3,9	1,9

5.3 Rilascio di refrigerante gassoso in un locale chiuso

In questo paragrafo si vogliono stimare i limiti di infiammabilità e tossicità in eventi di rilascio di refrigerante in ambiente chiuso. L'analisi sarà condotta per tutti i fluidi a basso GWP considerati. Si suppone che l'intero corpo della macchina sia disposto all'interno di un locale tecnico, evenienza che potrebbe verificarsi in particolari applicazioni.

Si suppone che la pompa di calore sia allocata in una stanza con altezza delle pareti di 2,7 m, non riscaldata (temperatura del locale = 7 °C).

Per quanto riguarda la carica di refrigerante, numerosi riscontri di letteratura forniscono valori tipici di carica con l'R-410A dell'ordine di 0,2÷0,3 kg/kW. In particolare, facendo riferimento ad alcuni datasheet di pompe di calore commerciali [37, 38] che utilizzano R-410A come refrigerante, è possibile stimare la massa di refrigerante contenuta in una pompa di calore da 50 kW (Tabella 17).

Tabella 17. Stima della carica di R-410A in macchine da 50 kW

Potenza (kW)	Carica di refrigerante (kg)	Fonte
8,8	2,95	WOLF [37]
9	3	INTEGRA [38]
50	~ 17	

Per la stima della carica da adottare con gli altri refrigeranti in macchine da 50 kW, si è ipotizzato, per le caratteristiche dei cicli frigoriferi, che il suo valore possa essere proporzionale alla densità del liquido nelle condizioni di fine condensazione. Facendo riferimento, in particolare al funzionamento con temperatura di evaporazione 0°C e utilizzo di radiatori (ossia temperatura di condensazione 70°C), sono stati ottenuti i valori di carica riportati nella Tabella 18.

Tabella 18. Stima della carica di refrigerante in macchine da 50 kW per i fluidi a basso GWP

Fluido	R-454b	R-410A	R-32	R-1234ze	R-1234yf	R-452b
Densità (kg/m ³)	792,15	796,07	750,38	1012,5	918,76	792,65
Carica (kg)	16,9	17	16	21,6	19,6	16,9

Per tutti i refrigeranti, si è ipotizzato uno scenario incidentale consistente in una rottura della pompa di calore con rilascio istantaneo di refrigerante nel locale chiuso. Poiché si è ipotizzato che il refrigerante venga rilasciato in un ambiente ad una temperatura di 7°C, si prevede che anch'esso si porti a tale temperatura.

Si è stimata la concentrazione media al variare della superficie e quindi del volume del locale in cui è posizionata la pompa di calore. I risultati sono riportati per una superficie del locale che varia da 10 a 100 m².

In Figura 22 si mostra come per l'R-410A non sussistono problemi di tossicità nemmeno in applicazioni in locali di ridottissima superficie.

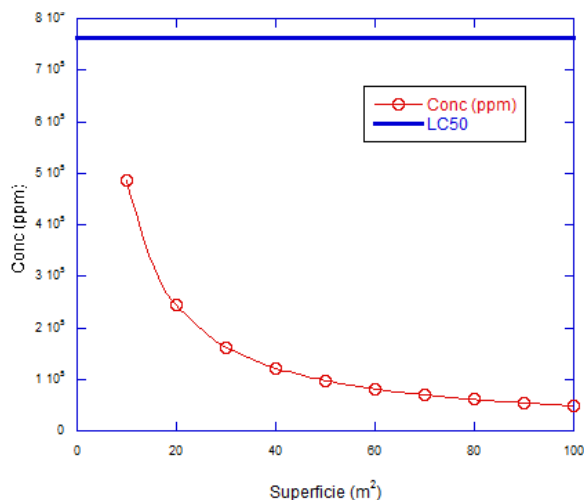


Figura 22. Concentrazione del fluido R-410A in un locale chiuso - limite di tossicità

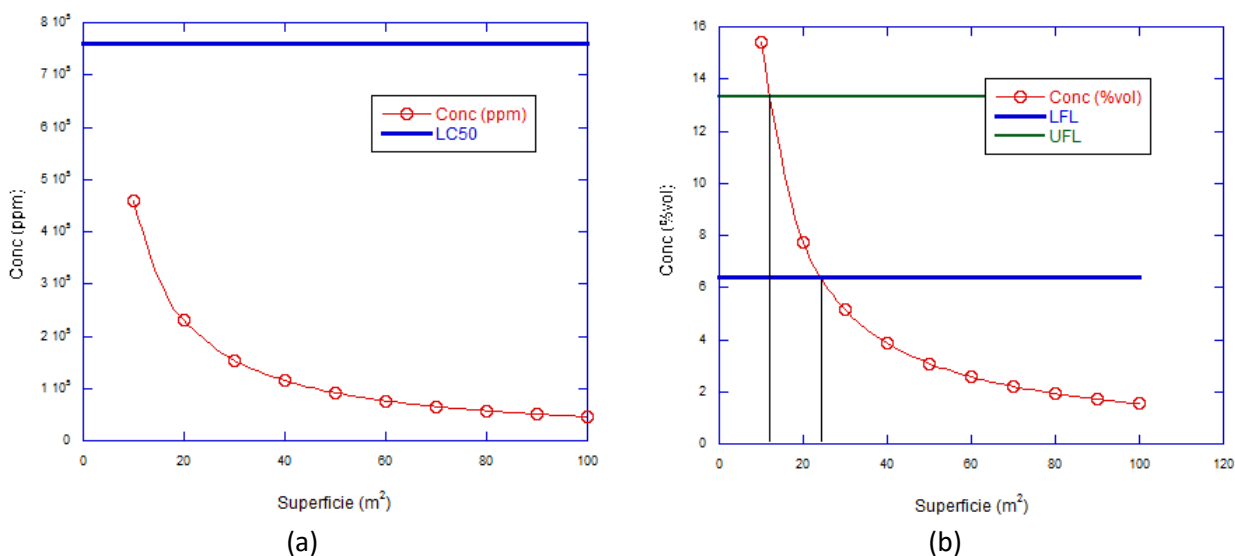


Figura 23. Concentrazione del fluido R-32 in un locale chiuso
(a) limite di tossicità; (b) limiti di infiammabilità

Il refrigerante R-32 non presenta problematiche di tossicità anche se rilasciato in locali chiusi di ridotta superficie, mentre potrebbero riscontrarsi problemi di infiammabilità in caso di rilascio in locali di superficie compresa tra 12 e 25 m² circa (Figura 23).

Per il refrigerante R-1234ze si presentano problemi di tossicità in caso di rilascio in locali di superficie inferiore a 30 m²; dal punto di vista dell'infiammabilità si comporta come l'R-32 in quanto i rischi di infiammabilità si riscontrano nel caso di rilasci in locali di superficie compresa tra 12 e 25 m² circa (Figura 24).

Per il refrigerante R-1234yf si presentano problemi di tossicità in caso di rilascio in locali di superficie inferiore a 14 m²; dal punto di vista dell'infiammabilità, le concentrazioni critiche si riscontrano nel caso di rilasci in locali di superficie compresa tra 10 e 23,5 m² circa (Figura 25).

Per l'R-452b e R-454b sono presentati solo i limiti di infiammabilità, in quanto non sono noti i loro livelli di concentrazione che causano il 50% di letalità per inalazione in individui sani esposti, riferita ad un tempo di esposizione compreso tra i 30 minuti e 4 ore (LC50).

Per il refrigerante R-454b, le problematiche di infiammabilità si riscontrano nel caso di rilasci in locali di superficie compresa tra 10,2 e 20,2 m² circa (figura 26).

Infine, per il refrigerante R-452b, non è noto il limite di infiammabilità superiore. In ogni caso, dal grafico di Figura 30 si può dedurre che non si hanno problematiche di infiammabilità nel caso di rilasci in locali di superficie superiori a 18,3 m² circa (Figura 27).

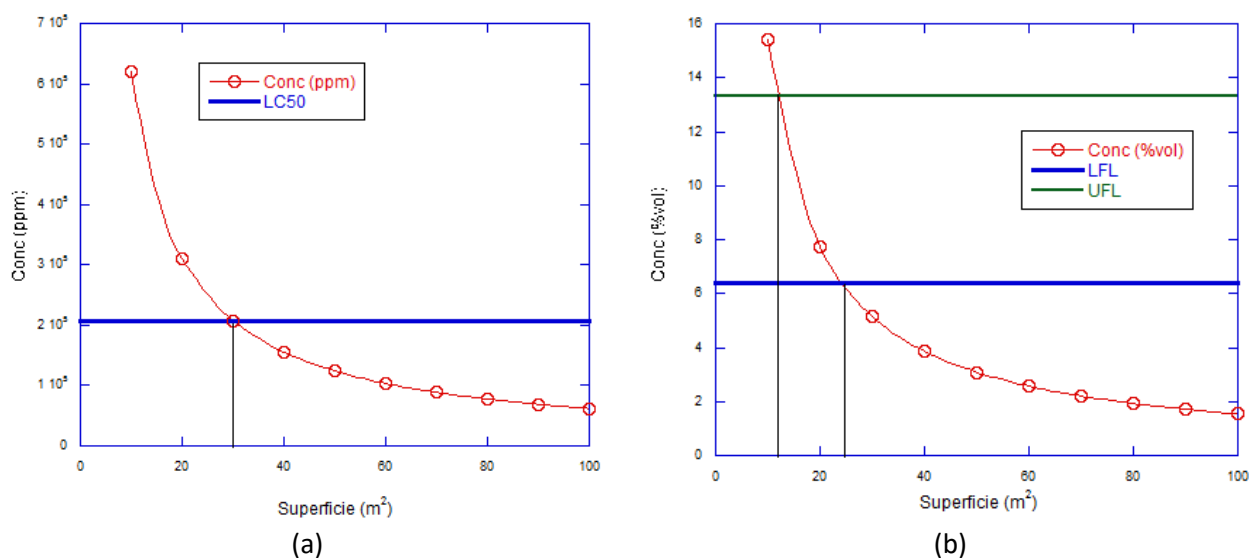


Figura 24. Concentrazione del fluido R-1234ze in un locale chiuso
(a) limite di tossicità; (b) limiti di infiammabilità

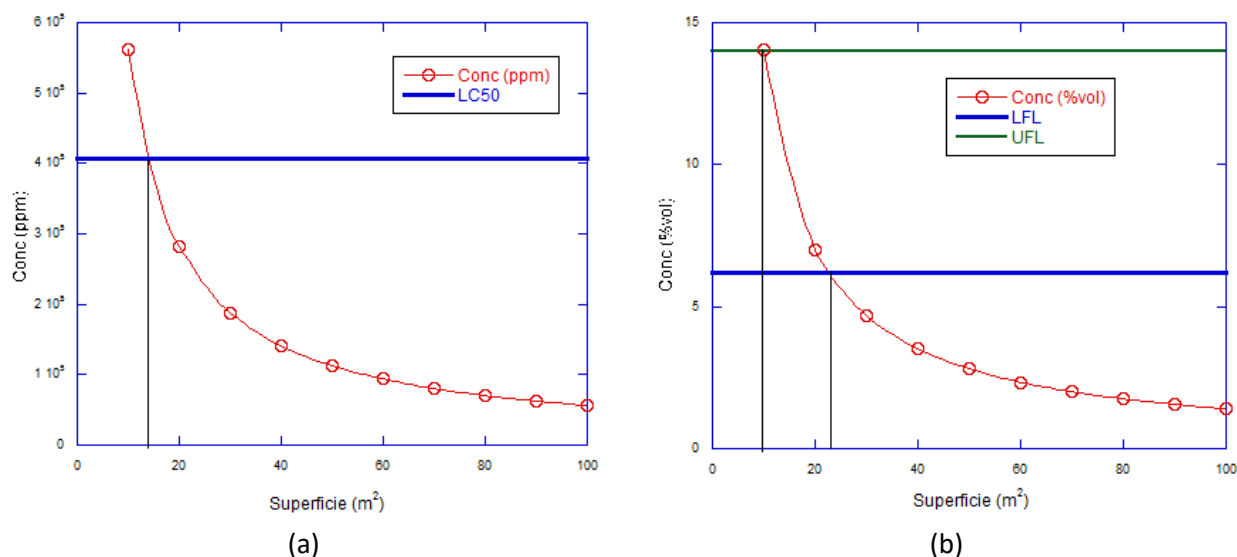


Figura 25. Concentrazione del fluido R-1234yf in un locale chiuso
(a) limite di tossicità; (b) limiti di infiammabilità

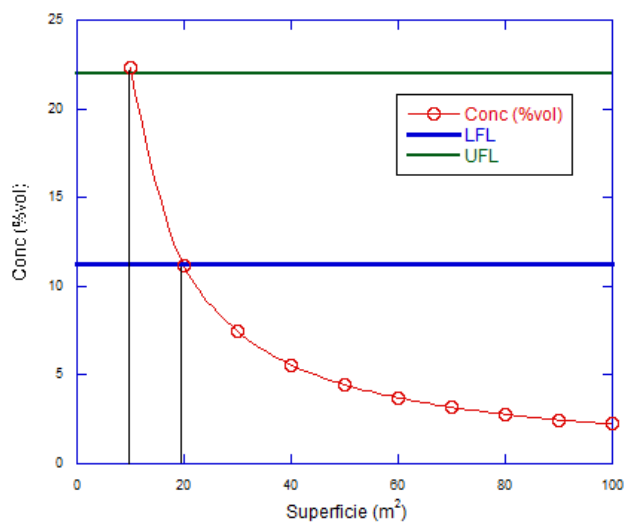


Figura 26. Concentrazione del fluido R-454b in un locale chiuso - Limiti di infiammabilità

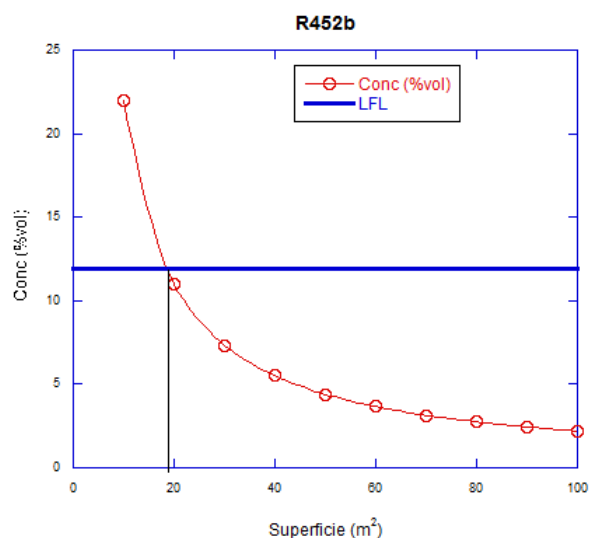


Figura 27. Concentrazione del fluido R-452b in un locale chiuso - Limite di infiammabilità

Complessivamente, l'analisi qui riportata, pur se semplificata e resa incompleta dalla indisponibilità di alcuni dati per alcuni dei fluidi considerati, ha mostrato che l'installazione di una pompa di calore in locali di piccola superficie è sconsigliata per il possibile superamento dei limiti di tossicità acuta e d'infiammabilità. Facendo riferimento in particolare al refrigerante che nell'analisi termodinamica ha mostrato le migliori prestazioni teoriche, ossia l'R1234ze, nelle ipotesi sopra dettagliate, si dovrebbe sconsigliare l'installazione di pompe di calore da 50 kW con questo refrigerante in locali di superficie inferiore a 30 m², per il superamento del limite di concentrazione di tossicità, anche perché contestualmente potrebbero presentarsi problemi di infiammabilità, se la superficie fosse compresa tra 12 e 25 m².

6 Conclusioni

Nel presente lavoro è stato eseguito uno studio relativo al rischio correlato all'utilizzo di refrigeranti a basso impatto ambientale (basso GWP) in ambito residenziale: questi fluidi sono, difatti, potenzialmente tossici ed infiammabili. In particolar modo, l'attenzione è stata posta sui fluidi sostitutivi dei refrigeranti più ampiamente utilizzati in pompe di calore da 50 kW. Tra i fluidi selezionati, il più performante dal punto di vista energetico è risultato il refrigerante R1234ze; sono, quindi, stati analizzati due scenari incidentali in cui si ha fuoriuscita del fluido refrigerante da un foro della tubazione in uscita dal compressore:

- rilascio all'esterno con jet fire;
- rilascio in un locale chiuso di superficie variabile.

Per quanto riguarda il primo scenario incidentale, con una portata di refrigerante uscente dal foro della tubazione pari a 0,44 kg/s (massima portata ipotizzata nelle condizioni di funzionamento) la minima distanza di sicurezza da mantenere (per evitare anche le lesioni reversibili) dalla sorgente d'innesco è di 6 m.

Per quanto riguarda il secondo scenario incidentale ipotizzato si è concluso che, per ragioni di sicurezza, si dovrebbe sconsigliare l'installazione di pompe di calore da 50 kW in locali di piccola superficie, per il superamento sia del limite di concentrazione di tossicità che per possibili problemi di infiammabilità. In particolare, per il fluido avente le migliori prestazioni energetiche (R1234ze), nel caso peggiore (superamento del limite per tossicità) la superficie minima è risultata pari a 30 m².

7 Riferimenti bibliografici

1. B.Trane, "HVAC Refrigerants: A Balanced Approach", ENERGY MANAGER CANADA, 40(2), (2012).
2. A.Cavallini, "The state of the art on Refrigerants. International Journal of Low-Carbon Technologies", (July de 2007), 225-249.
3. P Bavkovic, "Past, present and future perspectives of refrigerants in air-conditioning applications", REHVA Journal, (Dicembre 2013).
4. L. Cecchinato, "Energy performance refrigeration and air conditioning integrated system", Applied Thermal Engineering, Vol. 30 (2010), pp. 1946-1958.
5. J. Durkee Ph.D., "Management of Industrial Cleaning Technology and Processes. Environmental Management", (2017).
6. <http://www.interfred.it/aziende/Refrigeranti/Idrocarburi/HC.asp>
7. <https://www.minambiente.it/pagina/il-protocollo-di-montreal>
8. F. Manzano, "Eliminación del Refrigerante 22 en México, lo que debes de saber", (ottobre 2017).
9. P. Díaz, "MECANISMO DE DESTRUCCIÓN DE LA CAPA DE OZONO. Obtenido de Protege el medio ambiente", (Giugno 2011).
10. Salah El-Haggar, "Sustainable Development and Environmental Reform", Sustainable Industrial Design and Waste Management, (2007).
11. M.Calm, "The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook". International Journal of Refrigeration, Vol. 31 (2008), pp. 1123-1133.
12. <http://www.governo.it/sites/governo.it/files/Rel.%20illustrativa%202019%20Montreal%20ozono.pdf>
13. REGOLAMENTO (UE) N. 517/2014 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 16 aprile 2014 sui gas fluorurati a effetto serra e che abroga il regolamento (CE) n. 842/2006 (Testo rilevante ai fini del SEE). Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea, L 150/195, 20/05/2014.
14. CAREL: high efficiency solutions. Refrigeranti: regole e tendenze per il futuro prossimo.
15. Official Journal of the European Union. (s.f.). REGULATION (EU) No 517/2014 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 April 2014. 2014.
16. E. Campagna, Gli HFO come soluzione alla riduzione dei gas serra. RIVOIRA Refrigerants. Presentato al Workshop "Alternative agli HFC e opportunità per il sistema Italia", Roma, 21 Ottobre 2016
17. EPEE F-GAS INDUSTRY ROUNDTABE-26 Novembre
18. Makhnatch et al. "Future refrigerant mix estimates as a result of the European Union regulation on fluorinated gases", DOI: 10.18462/iir.icr.2019. 0829.
19. Pardo et al., Experimental evaluation of R-410A, R-407C and R-134a alternative refrigerants in residential heat pumps, International Refrigeration and Air Conditioning Conference, 2018.
20. Preise von HFKW-Kältemitteln im dritten Quartal 2019 erneut gesunken Von Julia Kleinschmidt, Öko-Recherche.
21. <https://industriaeformazione.it/2019/04/04/andamento-dei-prezzi-degli-hfc-i-dati-dellultimo-trimestre-del-2018/>
22. J. P. Monroy, "LOS REFRIGERANTES Y EL MEDIO AMBIENTE", Catalunya University, (June de 2012).
23. J. Arnaldos, "Prediction of flammability limits at reduced pressures", Chemical Engineering Science, 56(12) (2001), pp.3829-3843.

24. Classification of refrigerants- INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION. INSTITUT INTERNATIONAL DU FROID.
25. <https://refrigeranthq.com/r-410a-refrigerant-fact-info-sheet/>
26. P. Makhnatch, "Low GWP alternative refrigerants in heat pumps", KTH Royal Institute of Technology, (Ottobre 2013).
27. A. Alabdulkarem, "Testing, simulation and soft-optimization of R410A low-GWP alternatives in heat pump system", International journal of refrigeration, vol.60 (2015), pp. 106–117.
28. S. Bobbo, L. Fedele, M. Curcio, A. Bet, M. De Carli, G. Emmi, F. Poletto, A. Tarabotti, D. Mendrinis, G. Mezzasalma e A. Bernardi, "Energetic and Exergetic Analysis of Low Global Warming Potential Refrigerants as Substitutes for R410A in Ground Source Heat Pumps", Energies, vol.12(18)(2019).
29. <https://refrigeranthq.com/r-454b-xl41-refrigerant-fact-info-sheet/>
30. Opteon™ XL41 (R-454B) Refrigerant, SAFETY DATA SHEET according to Regulation (EC) No. 1907/2006-Chemours.
31. Honeywell Solstice® L41y Refrigerant (R-452B), SAFETY DATA SHEET- Honeywell.
32. AHRI Project 8004 Final Report, "Risk Assessment of Residential Heat Pump Systems Using 2L Flammable Refrigerants". Prepared for Air Conditioning, Heating, and Refrigeration Institute 2111 Wilson Blvd., Suite 500 Arlington, VA 22201. Thomas A. Lewandowski, Ph.D. August 27, 2011.
33. <https://www.baxi.it/prodotti/sistemi-ibridi/incasso>
34. Center for chemical process safety of the american institute of chemical engineer, "Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis, Second Edition, 2000, ISBN: 0-8169-0720-X.
35. Solstice® ze Refrigerant (HFO-1234ze), SAFETY DATA SHEET- Honeywell.
36. DECRETO MINISTERIALE 9 maggio 2001 «Requisiti minimi di sicurezza in materia di pianificazione urbanistica e territoriale per le zone interessate da stabilimenti a rischio di incidente rilevante». (G.U. 16 giugno 2001, n. 138)
37. Manuale di installazione e utilizzo Pompa di calore split aria/acqua, BWL-1 S(B)-07/10/14, Registro dell'impianto integrato, IT Wolf GmbH. Internet: www.wolf-heiztechnik.de.
38. INTEGRA: PDC MONOBLOCCO DA ESTERNO.
Internet:<http://www.thermicsenergie.it/prodotto/integra/>

8 Abbreviazioni ed acronimi

GWP: Global Warming Potential

NBP: Normal Boiling Point