

12. Czynnik R 404A

12.1. Zastosowanie

R 404A jest czynnikiem proponowanym jako długoterminowy substytut R 22, stąd też zakres jego stosowania jest zbliżony do tego czynnika. Nadaje się on przede wszystkim do:

- przemysłowych urządzeń chłodniczych okrętowych i lądowych (mroźni i chłodni),
- urządzeń chłodniczych stosowanych w domach towarowych,
- urządzeń wykorzystywanych w transporcie chłodniczym.

Zakres użytkowych temperatur parowania tego czynnika wynosi od około -60°C do -10°C .

12.2. Własności fizyczne

12.2.1. Charakterystyka ogólna

Czynnik R 404A jest mieszaniną zbliżoną do azeotropowej, składającą się w 44% wag. z R 125 ($\text{CHF}_2\text{-CF}_3$), 52% wag. R 143a ($\text{CH}_3\text{-CF}_3$) oraz 4% wag. R 134a ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$). Wszystkie składniki tej mieszaniny należą do grupy substancji HFC (częściowo fluorowane węglowodory) nie zawierających atomów chloru. Związki te charakteryzują się, w przeciwieństwie do związków CFC, stosunkowo krótkim czasem pozostawania w atmosferze, stąd ich niski potencjał tworzenia "efektu cieplarnianego".

Masa cząsteczkowa	97,6	kg/kmol
Temperatura krytyczna	72,07	$^{\circ}\text{C}$
Ciśnienie krytyczne	37,32	bar
Gęstość krytyczna	485,0	kg/m^3
Zakres temperatur krzepnięcia	$-104 \div -118$	$^{\circ}\text{C}$
Normalna temperatura wrzenia	-46,4	$^{\circ}\text{C}$
Potencjał niszczenia warstwy ozonowej ODP	0,00	
Potencjał tworzenia "efektu cieplarnianego" GWP	3700	

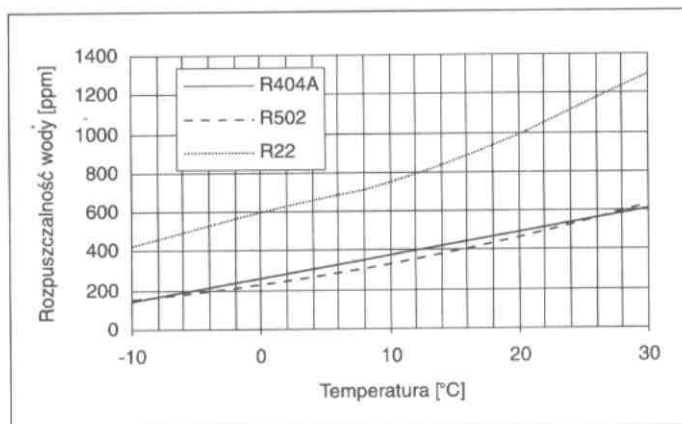
Inne wielkości podano dla temperatury $+25^{\circ}\text{C}$:

Gęstość cieczy	1045,0	kg/m^3
Gęstość pary	64,033	kg/m^3

Entalpia parowania (ciepło parowania)	143,68	kJ/kg
Ciepło właściwe ciecicy C_p'	1,640	kJ/kgK
Ciepło właściwe pary nasyconej C_p''	1,032	kJ/kgK
Współczynnik przewodności cieplnej ciecicy	0,0683	W/mK
Współczynnik przewodności cieplnej pary	0,0131	W/mK
Lepkość dynamiczna ciecicy	126,0	$\mu\text{Pa s}$
Lepkość dynamiczna pary przy 1,013 bar	15,5	$\mu\text{Pa s}$
Wykładnik izentropy przy 1,013 bar	1,114	

12.2.2. Rozpuszczalność w wodzie

Rozpuszczalność wody w czynniku R 404A jest zbliżona do R 502 i około dwukrotnie niższa niż dla R 22 (rys 12.1.).



Rys. 12.1. Rozpuszczalność wody w czynnikach R 404A, R 502 oraz R 22 wg [42]

12.2.3. Mieszalność z olejami

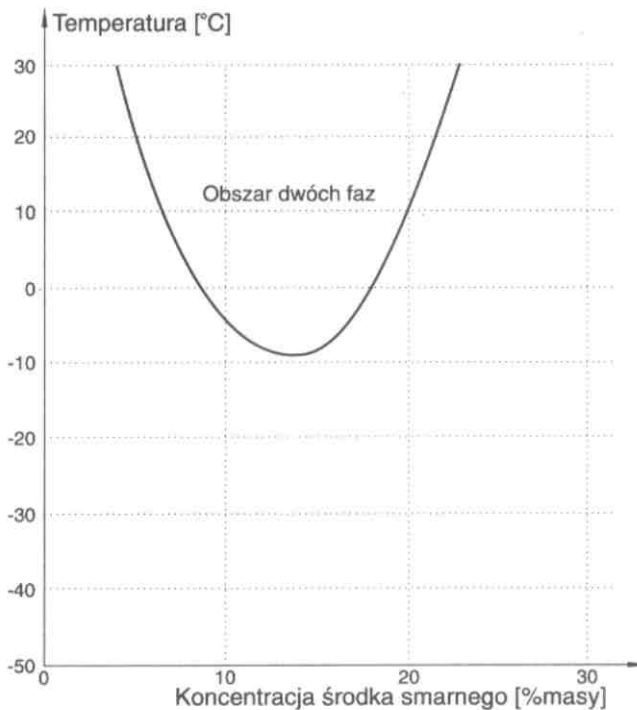
R 404A nie miesza się zarówno z olejami pochodzenia mineralnego, jak również z niektórymi olejami syntetycznymi, np. alkilobenzenami, natomiast stosunkowo dobrze miesza się z olejami uzyskanymi na bazie estrów. Oleje estrowe wykazują pewną skłonność do absorpcji wody, zatem zawartość wilgoci musi być w nich ograniczona do maksimum 100 mg/kg oleju. W innym wypadku przy wyraźnie większej zawartości wody następuje ich rozpad na alkohol i kwas karboksylowy.

Przy zastosowaniu oleju estrowego w zakresie niskich temperatur parowania zachodzi całkowita mieszalność z R 404A (rys. 12.2.), jednak począwszy od pewnej temperatury (dla oleju Reniso E32 będzie to temperatura -10°C) następuje

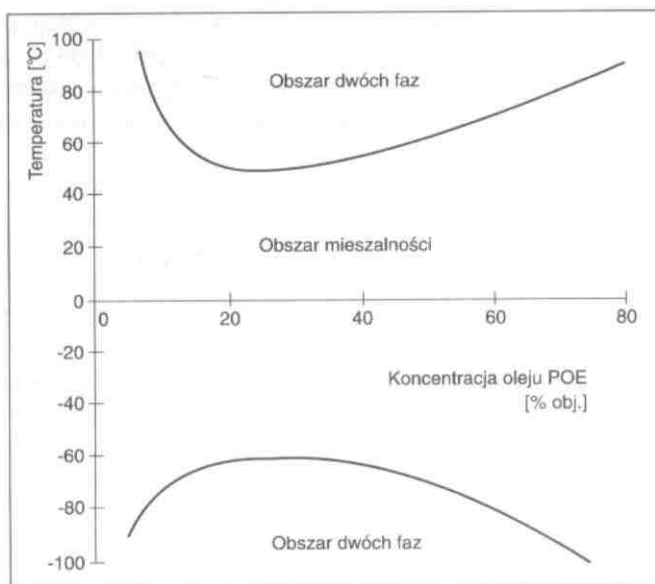
rozdzielenie faz, zależne od koncentracji środka smarnego. Dla oleju poliestrowego PLANETELF ACD 32 firmy Elf Atochem występują dwie krzywe mieszalności (rys. 12.3.), stąd np. możemy mieć do czynienia (dla tej samej koncentracji środka smarnego w czynniku) z dobrą rozpuszczalnością w temperaturze -60°C i jej całkowitym brakiem w temperaturach powyżej $+50^{\circ}\text{C}$.

Najczęściej proponowanymi środkami smarnymi do zastosowania z czynnikiem R 404A są:

Producent	Typ oleju
CASTROL	"ICEMATIC" SW 22, 32
DEA	"TRITON" SEZ 22, 32, 46, 55
FUCHS	"RENISO" E32, 46
ICI	"EMKARATE" RL 32, 46
MOBIL	"ARCTIC" EAL 22, 32, 46
SHELL	"CLAVUS" R32



Rys. 12.2. Mieszalność czynnika R 404A z olejem estrowym Reniso E32 firmy Fuchs wg [43]



Rys.12.3. Krzywe mieszalności oleju PLANETELF ACD 32 w czynniku R 404A wg [42]

Lepkość oleju estrowego przy rosnącej temperaturze obniża się, dlatego zazwyczaj nie występują problemy z jego transportem w kierunku sprężarki (w skraplaczu płaszczowo-rurowym trzeba zagwarantować właściwy powrót oleju płynącego w ciekłym czynniku).

12.3. Właściwości chemiczne – oddziaływanie na metale i tworzywa sztuczne

W instalacjach z czynnikiem R 404A nie należy stosować cynku, magnezu, ołowiu oraz stopów aluminium o zawartości magnezu przekraczającej 2% wag.

Elastomery CR (kauczuk chlorobutadienowy), NBR (kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy) oraz NEM (uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy) wykazują pod wpływem tego czynnika niewielkie pęcznienie i pomijalne ilości ekstraktu. Warunkowo zalecany jest także kauczuk fluorowy (w zależności od receptury występuje jego silne pęcznienie) oraz w przypadku nie zastosowania oleju mineralnego, kauczuk etylenowo-propylenowy typu EPDM. Próby wykazały, że środek smarny zawarty w R 404A może wywołać spęcznianie elastomeru, którego nie obserwuje się dla czystego czynnika.

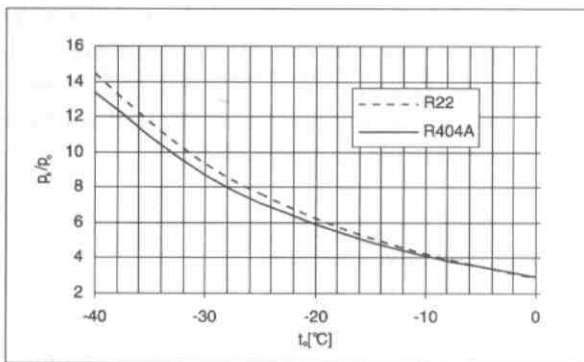
Dotychczasowe doświadczenia wykazują, że tylko nieliczne tworzywa sztuczne są odporne na fluorowane czynniki chłodnicze. Podobnie, jak w przypadku R 134a, dla R 404A tworzywami tymi są: teflon (PTFE), poliacetol (POM) i poliamid (PA), jednak i w tym wypadku obecność środka smarnego w czynniku może wpływać negatywnie na ich trwałość.

12.4. Właściwości termodynamiczne

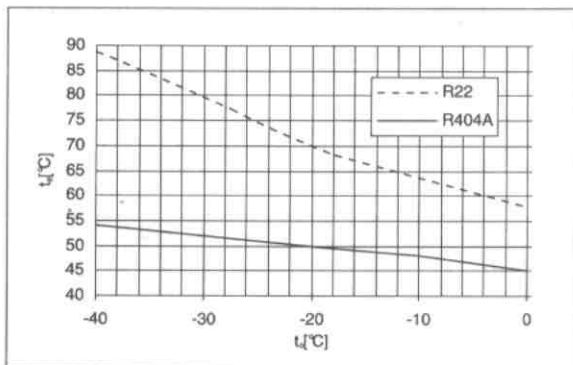
Wartości wybranych wielkości cieplno-fizycznych (p_k/p_o , t_{tt} , q_v oraz ε_o – obieg jednostopniowy bez przegrzania i dochłodzenia) czynnika R 404A odniesiono do czynnika R 22 w zakresie temperatur parowania od 0°C do -40°C (tabela 12.1), oraz zobrazowano na rysunkach 12.2. do 12.5. Czynnik R 404A posiada zbliżoną do R 22 wydajność chłodniczą objętościową i znacznie niższą temperaturę końca sprężania.

Tabela 12.1. Wybrane wielkości cieplno-fizyczne charakteryzujące pracę obiegu jednostopniowego dla czynników R 404A i R 22

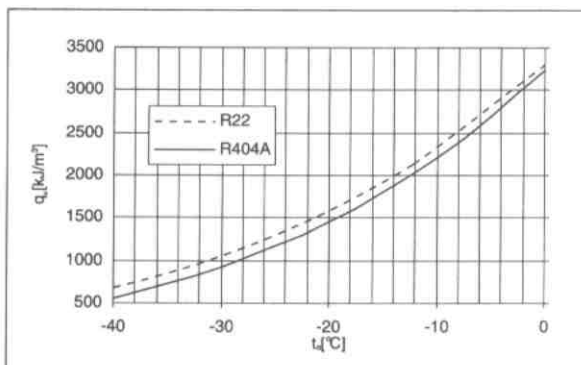
Temp. parowania [$^\circ\text{C}$]		-40	-30	-20	-10	0
R 22	p_k/p_o [-]	14,6	9,36	6,25	4,31	3,07
	t_{tt} [$^\circ\text{C}$]	89	80	70	64	58
	q_v [kJ/m^3]	676	1057,8	1594,3	2329,7	3309,4
	ε_o [-]	2	2,5	3,1	4,1	5,5
R 404A	p_k/p_o [-]	13,36	8,71	5,9	4,13	2,97
	t_{tt} [$^\circ\text{C}$]	54	52	50	48	45
	q_v [kJ/m^3]	560	927,8	1447,8	2212,8	3235,3
	ε_o [-]	1,6	2	2,6	3,7	4,5



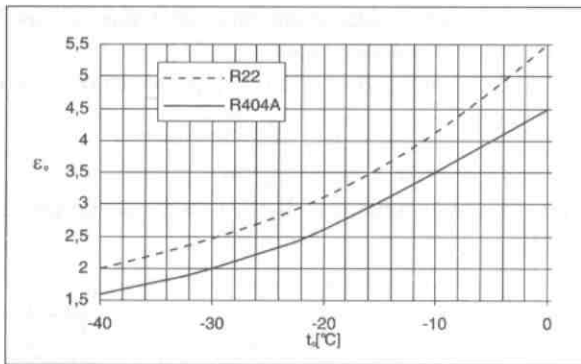
Rys. 12.4. Zależność sprężu (p_v/p_o) od temperatury parowania (t_o) przy $t_k = +40^{\circ}\text{C}$ dla czynników R 404A i R 22



Rys. 12.5. Zależność temperatury końca sprężania (t_k) od temperatury parowania (t_o) przy $t_k = +40^{\circ}\text{C}$ dla czynników R 404A i R 22



Rys. 12.6. Zależność jednostkowej wydajności chłodniczej objętościowej (q_v) od temperatury parowania (t_o) przy $t_k = +40^{\circ}\text{C}$ dla czynników R 404A i R 22



Rys. 12.7. Zależność współczynnika wydajności chłodniczej (ϵ_0) od temperatury parowania (t_p) przy $t_x = +40^\circ\text{C}$ dla czynników R 404A i R 22

12.5. Własności bezpieczeństwa użytkowania

- Stabilność termiczna:** ze względu na brak atomów chloru w cząsteczce jest ona dla R 404A wyższa od czynników chlorowcowanych (np. R 22, R 12), co oznacza możliwość ciągłej pracy (czystego czynnika) w temperaturze do 180°C . W praktyce ze względu na niższą stabilność termiczną środków smarnych, temperatura ta może dochodzić do $150\div 160^\circ\text{C}$. Przy znacznie wyższych temperaturach (np. przy spawaniu) R 404A ulega pirolizie przy jednoczesnym tworzeniu kwasu fluorowodorowego.
- Palność:** czynnik R 404A jako mieszanina substancji palnej (R 143a) oraz dwóch niepalnych (R 125 i R 134a) jest całkowicie niepalny. Także przy zmianach koncentracji, np. w wyniku wycieków, w miejscach nieszczelności nie powinna tworzyć się mieszanina wybuchowa z powietrzem.
- Wybuchowość:** jest niewybuchowy. Zarówno do prób ciśnieniowych jak i prób szczelności instalacji z R 404A nie wolno stosować powietrza ani tlenu.

12.6. Oddziaływanie na organizm ludzki

R 404A nie działa szkodliwie na organizm ludzki (tzn. nie wpływa na rozwój embrionalny, nie uszkadza genów lub chromosomów, posiada niską toksyczność w przypadku powtarzającego się z nim kontaktu). Dopuszczalna jego koncentracja w powietrzu nie powinna wynosić więcej niż 1000 ppm, zaleca się jednak zredukowanie kontaktu z nim do minimum. Wdychanie par R 404A może powodować odurzenie narkotyczne, natomiast wdychanie produktów jego rozkładu w dużych stężeniach

niach prowadzi do skrócenia oddechu (obrzęk płuc). Podobnie jak np. R 12 i R 22 posiada działanie duszące (wypiera powietrze).

Bezpośredni kontakt z parującym czynnikiem prowadzi do odmrożeń i podrażnienia skóry lub oczu.

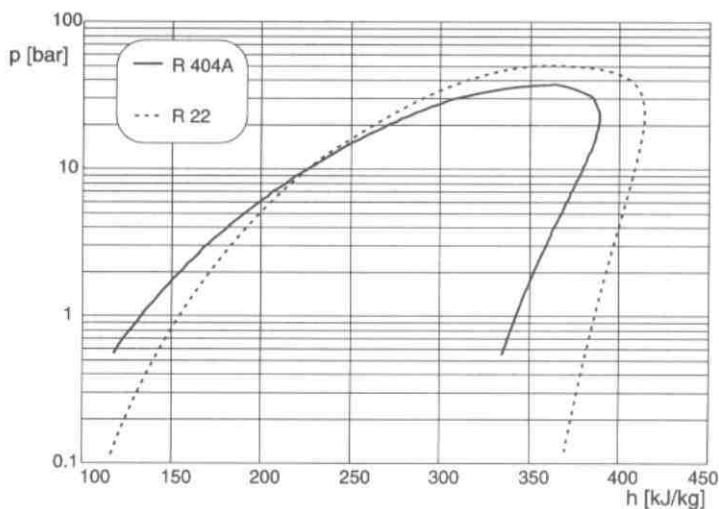
12.7. Właściwości cieplno-fizyczne cieczy i pary nasyconej czynnika R 404A wg [42]

t °C	Ciecz				Para			
	$\mu \cdot 10^{-3}$	λ	C_p	σ	$\mu \cdot 10^{-3}$	λ	C_p	κ
	μPas	W/mK	kJ/kgK	mN/m	μPas	W/mK	kJ/kgK	-
-50	0,299	0,103	1,131	15,7	0,0121	0,0081	0,729	1,149
-45	0,287	0,101	1,449	14,9	0,0124	0,0084	0,742	1,149
-40	0,274	0,099	1,169	14,2	0,0126	0,0087	0,755	1,151
-35	0,262	0,097	1,189	13,4	0,0128	0,0091	0,769	1,153
-30	0,249	0,095	1,211	12,7	0,0131	0,0094	0,783	1,156
-25	0,236	0,092	1,234	11,9	0,0133	0,0097	0,798	1,159
-20	0,224	0,090	1,259	11,2	0,0135	0,0100	0,813	1,164
-15	0,211	0,088	1,286	10,5	0,0137	0,0103	0,830	1,169
-10	0,199	0,085	1,316	9,7	0,0140	0,0107	0,847	1,176
-5	0,187	0,083	1,348	9,0	0,0142	0,0110	0,866	1,185
0	0,176	0,081	1,383	8,3	0,0144	0,0113	0,887	1,195
5	0,165	0,078	1,422	7,6	0,0146	0,0117	0,909	1,207
10	0,155	0,076	1,466	7,0	0,0149	0,0120	0,934	1,223
15	0,145	0,073	1,516	6,3	0,0151	0,0124	0,962	1,242
20	0,135	0,071	1,573	5,6	0,0153	0,0127	0,994	1,265
25	0,126	0,068	1,640	5,0	0,0155	0,0131	1,032	1,295
30	0,118	0,066	1,720	4,4	0,0157	0,0134	1,077	1,333
35	0,110	0,063	1,818	3,7	0,0159	0,0138	1,133	1,383
40	0,102	0,060	1,942	3,2	0,0162	0,0142	1,205	1,451
45	0,095	0,058	2,105	2,6	0,0164	0,0145	1,302	1,546
50	0,089	0,055	2,331	2,0	0,0166	0,0149	1,441	1,688
55	0,083	0,052	2,674	1,5	0,0168	0,0153	1,659	1,916
60	0,077	0,050	3,261	1,0	0,0170	0,0156	2,050	2,332

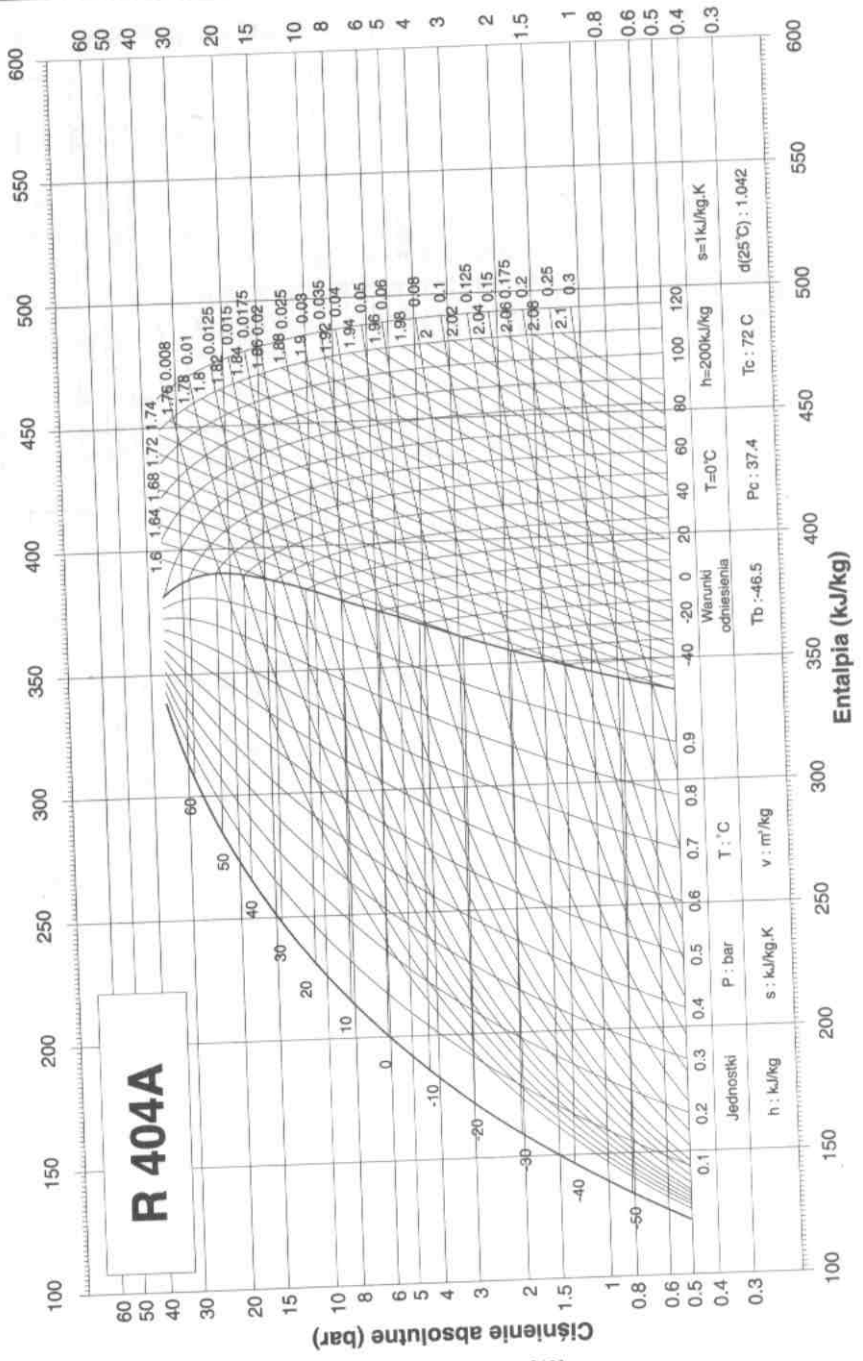
12.8. Właściwości termodynamiczne cieczy i pary nasyconej czynnika R 404A wg [43]

t	p ₁	p ₂	v'·10 ³	v''·10 ³	h'	h _{lg}	h''	s'	s''
°C	bar	bar	m ³ /kg	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kgK	kJ/kgK
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-60	0,504	0,482	0,745	369,44	114,52	218,55	333,07	0,6456	1,6710
-58	0,552	0,538	0,748	333,18	117,22	217,15	334,38	0,6585	1,6678
-56	0,625	0,600	0,751	301,14	119,93	215,75	335,68	0,6713	1,6649
-54	0,994	0,667	0,754	272,74	122,65	214,34	336,99	0,6840	1,6621
-52	0,769	0,740	0,757	247,51	125,37	212,93	338,30	0,6966	1,6594
-50	0,851	0,819	0,761	225,06	128,11	211,51	339,61	0,7090	1,6569
-48	0,938	0,905	0,764	205,02	130,85	210,07	340,92	0,7214	1,6545
-46	1,033	0,998	0,767	187,11	133,60	208,63	342,22	0,7338	1,6522
-44	1,136	1,098	0,771	171,06	136,36	207,17	343,53	0,7460	1,6501
-42	1,246	1,206	0,774	156,66	139,12	205,71	344,83	0,7581	1,6480
-40	1,364	1,322	0,778	143,69	141,90	204,22	346,12	0,7702	1,6461
-38	1,491	1,446	0,782	132,01	144,69	202,72	347,42	0,7822	1,6443
-36	1,627	1,580	0,785	121,47	147,50	201,21	348,70	0,7942	1,6426
-34	1,773	1,723	0,789	111,93	150,31	199,68	349,99	0,8061	1,6411
-32	1,928	1,875	0,793	103,28	153,14	198,14	351,27	0,8179	1,6396
-30	2,093	2,038	0,797	95,43	155,99	196,57	352,56	0,8297	1,6382
-28	2,270	2,212	0,801	88,29	158,84	194,99	353,83	0,8415	1,6369
-26	2,457	2,397	0,805	81,79	161,70	193,39	355,09	0,8531	1,6356
-24	2,656	2,593	0,809	75,87	164,57	191,77	356,34	0,8647	1,6344
-22	2,867	2,801	0,814	70,45	167,45	190,13	357,59	0,8763	1,6333
-20	3,091	3,022	0,818	65,49	170,35	188,47	358,82	0,8877	1,6323
-18	3,328	3,256	0,823	60,95	173,26	186,79	360,05	0,8992	1,6413
-16	3,578	3,504	0,827	56,78	176,18	185,09	361,27	0,9106	1,6304
-14	3,843	3,765	0,832	52,95	179,12	183,36	362,48	0,9219	1,6295
-12	4,122	4,041	0,837	49,42	182,06	181,61	363,67	0,9332	1,6286
-10	4,416	4,332	0,842	46,18	185,02	179,84	364,86	0,9445	1,6279
-8	4,725	4,639	0,847	43,18	187,99	178,04	366,03	0,9557	1,6271
-6	5,050	4,961	0,852	40,41	190,97	176,21	367,19	0,9668	1,6264
-4	5,392	5,300	0,858	37,85	193,97	174,36	368,33	0,9779	1,6257
-2	5,751	5,656	0,863	35,48	196,98	172,48	369,46	0,9890	1,6251
0	6,127	6,029	0,869	33,28	200,00	170,58	370,58	1,0000	1,6245
2	6,522	6,421	0,875	31,23	203,03	168,64	371,67	1,0110	1,6239
4	6,935	6,831	0,880	29,33	206,08	166,67	372,75	1,0219	1,6233
6	7,367	7,260	0,887	27,57	209,14	164,67	373,81	1,0328	1,6227
8	7,820	7,710	0,893	25,92	212,22	162,63	374,85	1,0437	1,6221
10	8,292	8,179	0,900	24,39	215,31	160,56	375,87	1,0545	1,6216
12	8,785	8,670	0,906	22,95	218,41	158,45	376,87	1,0653	1,6210
14	9,300	9,182	0,913	21,61	221,53	156,31	377,84	1,0761	1,6204
16	9,838	9,717	0,921	20,36	224,67	154,12	378,79	1,0868	1,6198
18	10,397	10,274	0,928	19,19	227,82	151,89	379,71	1,0975	1,6192

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	10,981	10,855	0,936	18,09	230,99	149,61	380,60	1,1082	1,6185
22	11,558	11,460	0,944	17,05	234,18	147,28	381,46	1,1188	1,6178
24	12,220	12,089	0,952	16,08	237,39	144,90	382,29	1,1295	1,6171
26	12,877	12,745	0,961	15,17	240,63	142,46	383,08	1,1401	1,6163
28	13,561	13,426	0,970	14,31	243,89	139,95	383,84	1,1508	1,6155
30	14,272	14,135	0,980	13,50	247,17	137,39	384,56	1,1614	1,6146
32	15,010	14,871	0,990	12,73	250,48	134,75	385,23	1,1721	1,6137
34	15,776	15,636	1,001	12,01	253,83	132,03	385,85	1,1828	1,6126
36	16,572	16,431	1,012	11,32	257,20	129,23	386,43	1,1935	1,6115
38	17,398	17,256	1,024	10,68	260,62	126,33	386,95	1,2042	1,6102
40	18,225	18,112	1,037	10,06	264,08	123,33	387,41	1,2150	1,6089
42	19,143	19,000	1,050	9,48	267,59	120,21	387,80	1,2259	1,6073
44	20,065	19,922	1,065	8,93	271,15	116,96	388,25	1,2369	1,6057
46	21,020	20,877	1,081	8,40	274,78	113,57	388,44	1,2479	1,6038
48	22,010	21,868	1,098	7,90	278,48	110,01	388,53	1,2592	1,6017
50	23,036	22,896	1,117	7,42	282,27	106,27	388,51	1,2706	1,5994
52	24,099	23,960	1,138	6,95	286,15	102,31	388,37	1,2822	1,5968
54	25,200	25,064	1,162	6,51	290,15	98,09	388,07	1,2940	1,5939
56	26,341	26,206	1,189	6,09	294,30	93,56	387,60	1,3063	1,5905
58	27,522	27,393	1,220	5,67	298,64	88,66	386,92	1,3190	1,5867
60	28,745	28,620	1,258	5,27	303,21	83,28	385,98	1,3323	1,5822
62	30,012	29,893	1,304	4,88	308,11	77,27	385,38	1,3464	1,5770
64	31,324	31,211	1,364	4,49	313,48	70,40	383,88	1,3619	1,5707



Rys. 12. 8. Porównanie krzywych granicznych czynników R 404A i R 22 w układzie współrzędnych p-h



Rys. 12.8. Wykres Mollier'a (p-h) dla czynnika R 404A wg [42]

Tab. 12. 2. Współczynniki umożliwiające obliczanie wybranych własności czynnika R 404A

Czynnik: R 404A ; Zakres ważności korelacji -40 do 60°C		α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	δ [%]
wielkość	jednostka							
t"	°C	-46,64153	20,582792	2,6534885	-0,15446144	0,18397288	-0,023331461	0,087
t"	°C	-45,91380	20,468693	2,6804703	-0,18673072	0,19519222	-0,024850758	0,006
p'	bar	1,8127337	0,031438819	-0,000125499	6,07E-07	-1,77E-09	3,87E-12	-0,234
p''	bar	1,7966042	0,0317167	-0,000127474	6,17E-07	-1,88E-09	5,92E-12	-0,026
v'	10 ³ m ³ /kg	0,86868552	0,00300144	2,08E-05	-1,45E-07	1,45E-09	1,83E-10	0,395
v''	10 ³ m ³ /kg	3,5048847	-0,031908385	8,37E-05	-6,45E-07	1,20E-09	-1,16E-10	-0,212
p'	kg/m ³	1151,0357	-3,8679934	8,37E-05	-6,45E-07	1,20E-09	-1,16E-10	-0,272
p''	kg/m ³	3,4028706	0,031908365	-8,37E-05	6,45E-07	-1,20E-09	1,16E-10	0,212
h'	kJ/kg	199,99502	1,5186086	0,001673045	-7,10E-06	1,01E-07	7,90E-09	0,157
h''	kJ/kg	5,915070	0,0014735	-6,94E-06	1,26E-09	-2,35E-10	-2,44E-11	-0,151
h _g	kJ/kg	5,1376606	-0,005826314	-3,94E-05	1,86E-07	-2,42E-09	-2,98E-10	-0,537
s''	kJ/kg K	0,99999727	0,005512097	-5,12E-06	-5,44E-09	2,50E-10	2,25E-11	0,000
s'	kJ/kg K	0,48535276	-0,000218179	1,68E-06	-2,12E-08	-4,50E-10	-1,14E-11	0,009
c _p '	W/m K	1,3815491	0,009125266	9,35E-05	-2,96E-06	2,68E-09	2,02E-09	-1,551
λ'	W/m K	0,080597584	-0,000475811	-3,09E-07	-1,33E-08	-1,60E-10	4,99E-12	0,667
μ'	10 ⁶ Pa s	175,93795	-2,2250165	0,009101056	3,65E-05	-8,83E-07	7,18E-09	0,367
v'	10 ⁶ m ² /s							
a'	10 ⁶ m ² /s							
Pr'	1							
σ'	10 ³ N/m	8,3139563	-0,13883215	0,000244192	8,57E-08	-1,21E-08	3,50E-10	-1,564
c _p ''	kJ/kg K	-0,120622	0,005264791	3,59E-05	-5,86E-07	4,55E-09	5,84E-10	-0,983
c _v ''	kJ/kg K							
k''	1	0,1778284	0,002333189	3,88E-05	-5,78E-07	4,80E-09	5,73E-10	-0,930
k ₂ ''	1							
W _s ''	m/s							
λ _s ''	10 ³ W/m K	2,4269743	0,006951506	-5,55E-06	2,76E-09	-3,72E-09	4,18E-11	0,429
μ _s ''	10 ⁶ Pa s	2,6682626	0,003064489	-6,78E-06	5,24E-08	3,19E-10	-1,24E-11	0,324
v _s ''	10 ⁶ m ² /s							
a _s ''	10 ⁶ m ² /s							
Pr''	1							