



Meritum Comp
Grzegorz Gołębiewski,
e-mail: szkolenia@meritumnet.pl

Przewodnik do wykonywania przez
Inspekcję Ochrony Środowiska kontroli przestrzegania
przepisów Rozporządzenia (WE) nr 842/2006
w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych

(Umowa nr 252/10/Wn50/NE-ZS-Tx/D)



**Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu
Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
na zamówienie Ministra Środowiska**

Warszawa, wrzesień 2010

Zleceniodawca: Główny Inspektorat Ochrony Środowiska
ul. Wawelska 52/54
00-922 Warszawa

Finansujący: Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
ul. Konstruktorska 3a
02-673 Warszawa

*Przewodnik do wykonywania przez
Inspekcję Ochrony Środowiska kontroli przestrzegania
przepisów Rozporządzenia (WE) nr 842/2006
w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych*

Kierownik pracy:
Andrzej Grzebielec

Skład zespołu autorskiego:

Adam Ruciński
Artur Rusowicz
Mariusz Godała

Spis treści	Strona
Przedmowa.....	7
1. Wprowadzenie.....	8
2. F-gazy – właściwości fizyczne i chemiczne oraz zastosowanie	9
2.1. Wodorofluorowęglowodory (HFC)	9
2.1.1. HFC-23	10
2.1.2. HFC-32	11
2.1.3. HFC-41	12
2.1.4. HFC-43-10mee.....	12
2.1.5. HFC-125	13
2.1.6. HFC-134	14
2.1.7. HFC-134a.....	15
2.1.8. HFC-143	16
2.1.9. HFC-143a.....	16
2.1.10. HFC-152a.....	17
2.1.11. HFC-227ea.....	18
2.1.12. HFC-236cb i HFC-236ea.....	19
2.1.13. HFC-236fa	19
2.1.14. HCF-245ca.....	20
2.1.15. HFC-245fa	21
2.1.16. HFC-365mfc	22
2.2. Perfluorowęglowodory.....	23
2.2.1. Perfluorometan.....	23
2.2.2. Perfluoroetan.....	25
2.2.3. Perfluoropropan.....	27
2.2.4. Perfluorobutan.....	28
2.2.5. Perfluoropentan.....	29
2.2.6. Perfluoroheksan.....	30
2.2.7. Perfluorocyklobutan	31
2.3. Heksafluorek siarki	33
2.3.1. Właściwości	33
2.3.2. Zastosowanie.....	36
3. Opis wpływu fluorowanych gazów cieplarnianych na efekt cieplarniany.	40
4. Omówienie obowiązków przedsiębiorców wynikających z rozporządzenia (WE) nr 842/2006.....	44
4.1. Ograniczanie emisji fluorowanych gazów cieplarnianych.....	45
4.2. Kontrola szczelności	47
4.3. Odzysk F-gazów	48
4.4. Certyfikacja	49
4.5. Odpowiednia dokumentacja	50
4.6. Sprawozdawczość.....	51
4.7. Podsumowanie obowiązków operatora wynikających z rozporządzenia (WE) nr 842/2006.....	53
4.8. Kontrola stosowania F-gazów, ograniczenia wprowadzania do obrotu produktów i urządzeń zawierających F-gazy	53
4.9. Obowiązki wynikające z rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 REACH dla podmiotów używających F-gazy i dokonujących obrotu nimi	55
5. Omówienie definicji „operatora” zawartej w rozporządzeniu 842/2006 ze szczególnym uwzględnieniem jego odpowiedzialności wobec prawa.	63

6.	Metody wykrywania wycieków	66
6.1.	Szczegółowy opis metod kontroli wycieków zdefiniowanych w rozporządzeniu (WE) nr 1516/2007 z urzędzeń (zastosowań, zgodnie z tekstem rozporządzenia 842/2006) stacjonarnych, takich jak: urządzenia chłodnicze, klimatyzacyjne i pompy ciepła.....	66
6.1.1.	Specjalne płyny pieniające lub mydliny.....	67
6.1.2.	Zastosowanie w układzie fluorescencyjnego płynu detekcyjnego lub odpowiedniego barwnika	67
6.1.3.	Urządzenia wykrywające gaz, dostosowane do użytego w systemie czynnika	69
7.	Systemy wykrywania wycieków	71
7.1.	Metody detekcji gazów	71
7.1.1.	Czujniki kalorymetryczne.....	73
7.1.2.	Czujniki półprzewodnikowe.....	73
7.1.3.	Czujniki elektrochemiczne	73
7.1.4.	Przyrządy fotometryczne.....	74
7.1.5.	Przyrządy płomieniowo-jonizujące.....	75
7.1.6.	Przyrządy fotojonizujące	76
7.1.7.	Przyrządy przewodnictwa cieplnego.....	76
7.1.8.	Kolorymetry.....	76
7.1.9.	Spektrometry masowe	76
7.1.10.	Przyrządy przewodnictwa elektrycznego	76
7.1.11.	Przyrządy chemiluminescencyjne	76
7.1.12.	Spektrometry ruchliwości jonowej.....	76
7.1.13.	Przyrządy wychwyty elektronów.....	77
7.1.14.	Chromatografia gazowa.....	77
7.1.15.	Ulot elektryczny	78
7.2.	Detekcja F-gazów	78
7.3.	Miejscowa detekcja szczelności	78
7.4.	Stacjonarna detekcja czynnika chłodniczego	80
8.	Opis etykietowania produktów oraz urządzeń zawierających fluorowane gazy cieplarniane z uwzględnieniem wymogów rozporządzenia (WE) nr 842/2006, rozporządzenia (WE) nr 1494//2007 oraz dyrektyw: 67/548/EWG i 1999/45/WE, zmienionych przez rozporządzenie (WE) 1272/2008 – CLP.....	84
9.	Odzysk, recykling i regeneracja	100
9.1.	Odzysk.....	100
9.2.	Recykling.....	100
9.3.	Regeneracja.....	101
10.	Hermetycznie zamknięte systemy	103
11.	Opis zaleceń dyrektywy nr 2006/40/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. <i>dotyczącej emisji z systemów klimatyzacji w pojazdach silnikowych oraz zmieniającej dyrektywę Rady 70/156/EWG w odniesieniu do ograniczeń stosowania fluorowanych gazów cieplarnianych w ww. systemach</i>	106

Tabela 2.1. Produkcja substancji HFC w 2006 i 2007 roku wg Raportu AFEAS 2007 [8].....	10
Tabela 2.1.1. Właściwości czynnika HFC-23.....	10
Tabela 2.1.2. Właściwości czynnika HFC-32.....	11
Tabela 2.1.3. Właściwości czynnika HFC-41.....	12
Tabela 2.1.4. Właściwości czynnika HFC-43-10mee.....	13
Tabela 2.1.5. Właściwości czynnika HFC-125.....	14
Tabela 2.1.6. Właściwości czynnika HFC-134.....	14
Tabela 2.1.7. Właściwości czynnika HFC-134a.....	15
Tabela 2.1.8. Właściwości czynnika HFC-143.....	16
Tabela 2.1.9. Właściwości czynnika R143a.....	17
Tabela 2.1.10. Właściwości czynnika R152a.....	17
Tabela 2.1.11. Właściwości czynnika HFC-227ea.....	18
Tabela 2.1.12. Właściwości czynników HFC-236cb i HFC-236ea.....	19
Tabela 2.1.13. Właściwości czynnika HFC-236fa.....	20
Tabela 2.1.14. Właściwości czynnika HFC-245ca.....	21
Tabela 2.1.15. Właściwości czynnika HFC-245fa.....	21
Tabela 2.1.16. Właściwości czynnika HFC-365mfc.....	22
Tabela 2.2.1. Właściwości fizyczne CF ₄	24
Tabela 2.2.2. Właściwości fizyczne C ₂ F ₆	25
Tabela 2.2.3. Właściwości fizyczne C ₃ F ₈	27
Tabela 2.2.4. Właściwości fizyczne C ₄ F ₁₀	28
Tabela 2.2.5. Właściwości fizyczne C ₅ F ₁₂	29
Tabela 2.2.6. Właściwości fizyczne C ₆ F ₁₄	30
Tabela 2.2.7. Właściwości fizyczne c-C ₄ F ₈	31
Tabela 2.3.1. Podstawowe właściwości sześćfluorku siarki [4].....	33
Tabela 2.3.2. Maksymalny poziom zanieczyszczeń w nowym SF ₆	34
Tabela 3.1 Porównanie GWP różnych fluorowanych gazów cieplarnianych w odniesieniu do horyzontu czasowego (dla 20, 100 i 500 lat) [2].....	42
Tabela 4.2. Obowiązek posiadania odpowiednich certyfikatów w odniesieniu do obowiązków zawartych w rozporządzeniu 842/2006 [1].....	49
Tabela 4.3. Obowiązki operatora w zależności od kategorii napełnienia F-gazem [1].....	53
Tabela 4.3. Zakazy dotyczące wprowadzania poszczególnych produktów zawierających lub wyprodukowanych z użyciem tych substancji, zgodnie z Załącznikiem II do rozporządzenia 842/2006.....	54
Tabela 4.4. Terminarz wchodzenia w życie obowiązków wynikających z REACH [5].....	55
Tabela 4.5. Pierwsze zalecenia ECHA co do substancji priorytetowych do ewentualnego włączenia do załącznika XIV rozporządzenia REACH [5].....	60
Tabela 6.1. Przykładowe właściwości niektórych elektronicznych wykrywaczy nieszczelności.....	70
Tabela 8.1. Rodzaje produktów i urządzeń podlegają obowiązkowi etykietowania.....	84
Tabela 8.2. Rozmiary etykiet określone w sekcji 1.2.1 załącznika I do CLP.....	89
Tabela 8.3. Kryteria wyboru zwrotów wskazujących środki ostrożności.....	97
Tabela 10.1. Napełnienie F-gazem typowych urządzeń hermetycznie zamkniętych [1].....	105

Spis rysunków

Rys. 2.1. Stosowanie F-gazów w UE w 2008 r. [9]	9
Rys. 2.3. Podział wykorzystania SF ₆ w 1999 roku z podziałem na kategorie [8].....	38
Rys. 3.1. Schemat mechanizmu tworzenia się efektu cieplarnianego.....	41
Rys. 3.2. Globalna emisja antropogeniczna gazów cieplarnianych w 2004 r. [1].....	43
Rys. 4.1. Obowiązki podmiotów wynikające z rozporządzenia (WE) nr 842/2006	46
Rys. 6.1. Wykrywacze nieszczelności w urządzeniach chłodniczych wykorzystujące metodę: a) spienienia substancji podczas kontaktu z czynnikiem chłodniczym, b) fluorescencyjnego świecenia w obecności promieni UV i czynnika chłodniczego.....	68
Rys. 6.2. Okulary ochronne i latarka (źródło promieniowania UV).....	69
Rys. 6.3. Elektroniczny wykrywacz nieszczelności LS-790A firmy CPS.....	70
Rys. 7.1. Identyfikator gazu wykorzystujący metodę NDIR.....	74
Rys. 7.2. Detekcja metodą NDIR w urządzeniu z dwoma filtrami po stronie detektora.....	75
Rys. 7.3. Schemat stanowiska do badania składu gazu przy pomocy chromatografii gazowej	78
Rys. 7.4. Podręczne urządzenie do wykrywania nieszczelności w instalacjach i urządzeniach chłodniczych firmy CPS.....	79
Rys. 7.5. Detektor czynników chłodniczych HGM300/RDM800 firmy Bacharach.....	80
Rys. 7.6. Metoda instalacji detektora HGM w maszynowni.....	81
Rys. 7.7. HGMSZ – detektor halogenów firmy BACHARACH.....	81
Rys. 7.8. HGMSZ zainstalowany w maszynowni	82
Rys. 7.9. Detektor czynnika SF ₆ AreaCheck P2 firmy Ion Science.....	82
Rys. 8.1. Piktogramy zgodne z systemem klasyfikacji opartym na dyrektywach 67/548/EWG i 1999/45/WE	92
Rys. 8.2. Piktogramy zgodne z wymaganiami rozporządzenia CLP	92
Rys. 8.3. Warunki stosowania piktogramów określających rodzaj zagrożenia zgodnie z poszczególnymi klasami i kategoriami zagrożenia zgodnie z załącznikiem V do rozporządzenia CLP	94
Rys. 8.4. Przykład etykiety F-gazu sporządzonej zgodnie z dyrektywą 67/548/EWG.....	98
Rys. 8.5. Przykład etykiety F-gazu sporządzonej zgodnie z systemem CLP	98
Rys. 8.6. Wzór etykiety substancji zubożającej warstwę ozonową zgodnej z klasyfikacji wymaganiami rozporządzenia CLP oraz rozporządzeniem (WE) 1005/2009.....	99
Rys. 9.1. Stacja odzysku czynników chłodniczych firmy Eco Buddy.....	100
Rys. 10.1. Zawór serwisowy ¼ cala wlotowany na przewodzie tłocznym sprężarki.....	103
Rys. 10.2. Przykład połączenia skręcanego (zawór elektromagnetyczny na przewodzie cieczowym).....	104
Rys. 10.3. Przykład połączenia lutowanego (połączenie skraplacza z resztą instalacji za pomocą lutu twardego).....	104

Przedmowa

Oddaję w Państwa ręce opracowanie, które powstało na zamówienie Głównego Inspektora Ochrony Środowiska i które ma mieć charakter przewodnika stanowiącego kompendium wiedzy o rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 842/2006 z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych (Dz. U. UE L 161 z 14.06.2006, str. 1) oraz rozporządzeniach wykonawczych Komisji Europejskiej do tego aktu prawa wspólnotowego wiążącego bezpośrednio zarówno Państwa Członkowskie, jak również jego obywateli i podmioty. W pracy zostały także omówione niektóre zalecenia dyrektywy 2006/40/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. dotyczącej emisji z systemów klimatyzacji w pojazdach silnikowych oraz zmieniająca dyrektywę Rady 70/156/EWG odnośnie F-gazów.

Organy Inspekcji Ochrony Środowiska mają sprawować nadzór nad wypełnianiem obowiązków wynikających z przedmiotowej legislacji wspólnotowej przez obywateli i podmioty. Dlatego, aby kompleksowo przygotować inspektorów IOŚ do tego zadania, w niniejszym opracowaniu zostały omówione szczegółowo nie tylko metody wykonywania kontroli w tym zakresie w odniesieniu do obowiązków kontrolowanych, ale również podstawy przyrodnicze oddziaływania fluorowanych gazów cieplarnianych na klimat, właściwości fizykochemiczne F-gazów oraz techniczne możliwości ich detekcji, bezpiecznego stosowania, a następnie odzysku, recyklingu i regeneracji.

O wykonanie ww. zadania poprosiłem uznanych ekspertów zajmujących się czynnie w pracy naukowo-badawczej przedmiotowymi zagadnieniami. Przygotowali oni już opracowanie pt.: *Substancje zubożające warstwę ozonową. Wytyczne do wykonywania kontroli dla Inspekcji Ochrony Środowiska i służb celnych*, który spotkał się, jak twierdzą pracownicy GIOŚ, z uznaniem inspektorów Inspekcji Ochrony Środowiska.

W stosunku do wymagań umowy zawartej z Zamawiającym i Finansującym została poszerzona część opracowania odnosząca się do oznakowania fluorowanych gazów cieplarnianych w produktach i urządzeniach. Ma to związek ze stopniowym wchodzeniem w życie obowiązków wynikających z rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2008 r. (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006, tzw. rozporządzenia CLP /z ang. classification, labelling, packaging/. Opracowanie zawiera również, zgodnie z sugestią pracowników Inspekcji Ochrony Środowiska, wykaz podstawowych obowiązków wynikających z rozporządzenia (WE) nr 1907 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). Zadania wynikające z obu ww. aktów prawa dotyczą również podmiotów zajmujących się F-gazami.

Do współpracy nad tym rozdziałem udało mi się, już w trakcie przygotowywania niniejszego *Przewodnika*, namówić niekwestionowanego eksperta w tej dziedzinie, Pana Mariusza Godałę z Biura ds. Substancji i Preparatów Chemicznych w Łodzi, który także opracowywał już dla Państwa obszerny materiał dotyczący roli IOŚ w nadzorze nad rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 REACH.

Mam nadzieję, że *Przewodnik*, który oddaję w Państwa ręce przyczyni się do podnoszenia jakości kontroli wykonywanych przez inspektorów IOŚ, a zwłaszcza lepszego zrozumienia mnogości obowiązków, jakie stawia prawo wspólnotowe i krajowe przed przedsiębiorcami, nie tylko z branży chłodnictwa i klimatyzacji, gdzie wykorzystywane są głównie fluorowane gazy cieplarniane.

Z wyrazami szacunku

Grzegorz Gołębiowski

1. Wprowadzenie

W połowie pierwszej dekady XXI w. zostało całkowicie zmienione w prawie Wspólnoty Europejskiej pojęcie nadzoru nad postępowaniem z chemikaliami. Większy ciężar obowiązku zapewnienia bezpieczeństwa związanego z produkcją, obrotem i stosowaniem substancji chemicznych został przeniesiony na przedsiębiorców.

W skrócie – organy kontrolne państw członkowskich mają tylko sprawować nadzór nad wypełnianiem nowych obowiązków nałożonych na podmioty gospodarcze, zapewnić szczególne zasady postępowania z najniebezpieczniejszymi chemikaliami i służyć radą podmiotom gospodarczym. Przede wszystkim to przedsiębiorcy mają troszczyć się teraz o przeprowadzanie badań wpływu stosowania substancji i preparatów oraz wyrobów zawierających te substancje na zdrowie ludzi i stan środowiska. Te koncepcje prawne znalazły odzwierciedlenie w całkowicie rewolucyjnym akcie prawa wspólnotowego – rozporządzeniu (WE) nr 1907/2006 – REACH¹ oraz jego niejako uzupełnieniu rozporządzeniu (WE) nr 1272/2008 – CLP². Warto zwrócić uwagę, że oba ww. akty prawa wspólnotowego mają rangę rozporządzeń, a więc, w przeciwieństwie do dyrektyw, obowiązują bezpośrednio i są wiążące w całości dla Państw Członkowskich i ich obywateli.

Niektóre grupy substancji ze względu na swoje właściwości muszą być traktowane w sposób szczególny. Dlatego też obowiązki prawne Państw Członkowskich, osób i podmiotów mających z takimi substancjami do czynienia wykraczają daleko poza ramy nakreślone w rozporządzeniach REACH i CLP. Taką grupą substancji są niewątpliwie fluorowane gazy cieplarniane, dlatego te, które wykazują wyjątkowo wysoki *Współczynnik ocieplenia globalnego* (z reguły kilka tysięcy lub w kilku przypadkach nawet ponad dwadzieścia tysięcy razy większy niż ten sam współczynnik dla CO₂), zostały objęte dodatkowymi przepisami prawnymi szczebla wspólnotowego – rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 842/2006 z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych (Dz. U. UE L 161 z 14.06.2006, str. 1). Ich emisja zgodnie z tym aktem prawa została poddana rygorystycznej kontroli, a wykorzystywanie jest ściśle monitorowane.

Związani przez ww. legislację, rangi rozporządzenia, obywatele to głównie zarządzający i pracownicy firm zajmujących się obrotem czynnikami chłodniczymi i urządzeniami, które je zawierają, jak również szeroka społeczność serwisantów tych urządzeń i ich operatorów. Dlatego niniejszy *Przewodnik* ma głównie za zadanie przedstawienie inspektorowi Inspekcji Ochrony Środowiska obowiązków ww. kontrolowanych grup zawodowych w celu odpowiedniego zaplanowania kontroli. Jednakże opracowanie nie pomija kontekstu przyrodniczego związanego ze stosowaniem fluorowanych gazów cieplarnianych, a także stanu rozwoju technologii pozwalających na bezpieczne postępowanie z nimi. Rozporządzenie (WE) nr 842/2006 wraz z ww. aktami wykonawczymi odnosi się także do powyższych grup zawodowych wykorzystujących fluorowane gazy cieplarniane w systemach ochrony przeciwpożarowej, jednakże wg projektowanej ustawy krajowej nadzór nad tymi podmiotami ma być powierzony organom Państwowej Straży Pożarnej.

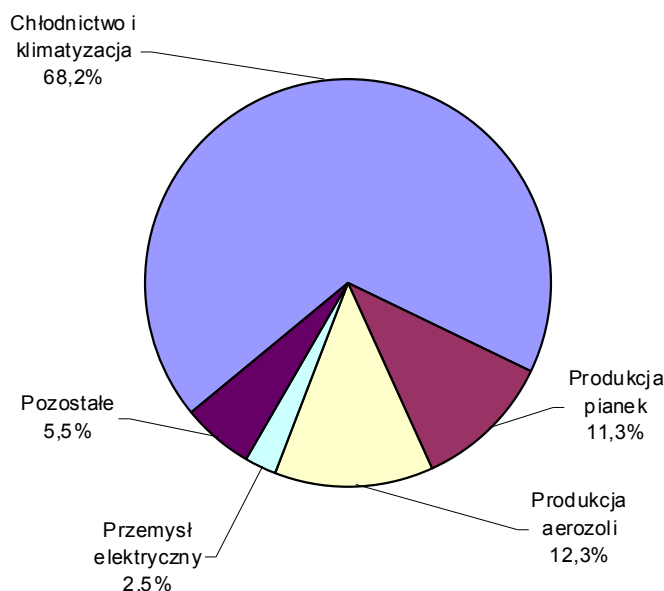
¹ Rozporządzenie (WE) nr 1907 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45 WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (Dz. U. UE L 396 z 30.12.2006, str.1)

² Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2008 r. (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006, tzw. rozporządzenie CLP /z ang. classification, labelling, packaging/ (Dz. U. UE L 353 z 28.12.2006, str.1)

2. F-gazy – właściwości fizyczne i chemiczne oraz zastosowanie

Fluorowane gazy cieplarniane (F-gazy) to wytwarzane przez człowieka substancje chemiczne, które zawierają fluor oraz mają zazwyczaj wysoki *Współczynnik ocieplenia globalnego* (z ang. *Global Warming Potential – GWP*)³. F-gazy to substancje z grupy HFC (wodorofluorowęglowodory), grupy PFC (perfluorowęglowodory) oraz czynnik SF₆ (sześćfluorek siarki). Do powszechnego użytku weszły przede wszystkim w latach 90. XX wieku, zastąpiły wcześniej powszechnie stosowane substancje z grupy CFC (chlorofluorowęglowodory) oraz HCFC (wodorochlorofluorowęglowodory)⁴.

Zużycie F-gazów w 2008 roku w Unii Europejskiej wyniosło około 94 000 ton. Większość z nich jest stosowana w przemyśle chłodniczym i klimatyzacyjnym. Na rysunku 2.1. został zaprezentowany podział masowy zużycia F-gazów w zależności od zastosowania w roku 2008.



Rys. 2.1. Stosowanie F-gazów w UE w 2008 r. [9]

2.1. Wodorofluorowęglowodory (HFC)

Wodorofluorowęglowodory (HFC) są syntetycznymi organicznymi związkami chemicznymi złożonymi z węgla, wodoru i fluoru, których cząsteczka nie zawiera więcej niż sześć atomów węgla. Pierwsze HFC otrzymywano w latach 30. i 40. XX wieku. Generalnie charakteryzują się stosunkowo niskimi temperaturami wrzenia, stosunkowo wysokim ciepłem

³ Pojęcie szczegółowo omówiono w rozdz. 3

⁴ Te dwie ostatnie grupy gazów należą do substancji zubożających warstwę ozonową (SZWO), których produkcja, obrót i używanie zostały poddane kontroli i ograniczeniom od lat 80 XX wieku poprzez instrumenty prawa międzynarodowego, a następnie w Unii Europejskiej przez Rozporządzenie (WE) nr 2037/2000 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 czerwca 2000 r. w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową. Obecnie znajdujemy się na ostatnim etapie harmonogramu redukcji tych gazów w gospodarce Wspólnoty Europejskiej – ich produkcja jest praktycznie całkowicie zakazana, a używanie i obrót wyłącznie do wybranych zastosowań wymaga spełnienia wielu warunków, które skutecznie promują stosowanie alternatywnych substancji lub całych technologii.

parowania na poziomie 100-250 kJ/kg. W większości przypadków są substancjami trwałymi w szerokim zakresie temperatury i ciśnienia. Czasy życia w atmosferze wahają się od kilku do kilkuset lat. HFC są substancjami niemającymi wpływu na efekt „dziury ozonowej”, ich *Potencjał niszczenia warstwy ozonowej* (z ang. *Ozone Depletion Potential – ODP*) = 0, natomiast negatywnie wpływają na efekt cieplarniany. Ich GWP zmienia się od kilkuset do kilkunastu tysięcy.

Dobrze współpracują z większością materiałów konstrukcyjnych w postaci metali i tworzyw sztucznych. Wyjątkiem są metale ziem alkalicznych, sproszkowane metale i ich sole oraz magnez i stopy zawierające powyżej 2% magnezu.

W obecności otwartego płomienia lub rozżarzonych powierzchni ulegają termicznemu rozkładowi do związków niebezpiecznych dla zdrowia.

Substancje HFC wymienione w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006 i opisane poniżej stanowią grupę o zróżnicowanym wykorzystaniu praktycznym. Niektóre z tych substancji znalazły liczne zastosowania, a wiele na razie pozostaje bez znaczenia komercyjnego. Poniżej zaprezentowano dane dot. produkcji HFC, ograniczone do trzech najpopularniejszych substancji.

Tabela. 2.1. Produkcja substancji HFC w 2006 i 2007 roku wg Raportu AFEAS 2007 [8]

Substancja	2006 (tony)	2007 (tony)
HFC-134a	158161	159748
HFC-125	42573	46609
HFC-143a	18325	20393

2.1.1. HFC-23

HFC-23 jest bezbarwnym związkiem o słabym zapachu eterycznym. Jest stosowany jako czynnik chłodniczy z grupy HFC, zamiennik o podobnych właściwościach w stosunku do CFC-13 oraz R503.

Stosuje się go w urządzeniach kaskadowych do bardzo niskich temperatur wrzenia na poziomie od - 60°C do - 100°C i temperaturach skraplania na poziomie od - 10°C do - 40°C. Jest wykorzystywany w niskotemperaturowych komorach badawczych, kriomatach, kriostatach, w komorach wysokiej próżni. Stosowany w urządzeniach do badań medycznych, farmaceutycznych, inżynierii materiałowej i procesowej, w mieszaninach występuje również jako propelant i środek gaśniczy. W przemyśle elektronicznym jest używany do plazmowego trawienia warstw krzemowych i azotkowych oraz jako związek czyszczący do półprzewodników. Występuje również jako produkt uboczny przy produkcji HCFC-22.

HFC-23 znajduje zastosowanie jako czynnik chłodniczy lub jako składnik mieszanin czynników chłodniczych, takich jak R-503. Występuje pod różnymi oznaczeniami i nazwami handlowymi:

R-23: FE-13, Freon 23, Genetron 23, Klea 23;

R-503: Genetron 503, NARM 503;

R-508B: Klea 508, Klea 5R3, Suva 95;

Forane FX 220.

Tabela 2.1.1. Właściwości czynnika HFC-23

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	trifluorometan	-
Wzór chemiczny	CHF ₃	-
Masa molowa	70,0	kg/kmol
Numer CAS	75-46-7	-
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-82,0	°C

Właściwość	Wartość	Jednostka
Temperatura krytyczna	26,3	°C
Ciśnienie krytyczne	48,7	bar
Gęstość krytyczna	527	kg/m ³
Gęstość cieczy w temp. 20°C	826,2	kg/m ³
Gęstość pary w temp. 20°C	247,6	kg/m ³
Ciepło właściwe cieczy w temp. 20°C	2,225	kJ/kg·K
Ciepło właściwe pary c _p w temp. 20°C	4,083	kJ/kg·K
Ciepło parowania (normalna temperatura wrzenia)	79,91	kJ/kg
Przewodność cieplna cieczy w temp. 20°C	0,054	W/(m·K)
Przewodność cieplna pary w temp. 20°C	0,022	W/(m·K)
Stężenie graniczne wybuchowości w powietrzu	brak	% obj.
GWP	12000	-
Czas życia w atmosferze	264	lat

HFC-23 to czynnik chłodniczy o dużej stabilności termicznej i chemicznej. Jest niepalny, niewybuchowy i nietoksyczny; wg klasyfikacji ASHRAE należy do klasy A1. Temperatura samozapłonu 765°C. Podobnie jak w przypadku innych syntetycznych czynników chłodniczych, nie powinno się jednak przebywać powyżej 8 godzin w stężeniach przekraczających 1000 ppm. Może ono spowodować rozregulowanie pracy serca, podrażnienie błon śluzowych, a w przypadku stężenia powyżej 20% może dojść do uduszenia.

HFC-23 jest kompatybilny z większością metali i tworzyw sztucznych, identycznie jak czynniki R13 oraz R503. Nie stosuje się go, jak większość syntetycznych czynników chłodniczych z magnezem i stopami zawierającymi więcej niż 2% magnezu. R23 wykazuje reaktywność w stosunku do metali ziem alkalicznych, sproszkowanych metali i ich soli tj. potasu, sodu i baru.

2.1.2. HFC-32

HFC-32 to bezbarwny związek o słabym zapachu eterycznym. Jest substancją nietoksyczną. Dopuszczalne stężenie w przypadku systematycznej ekspozycji (przez 8 godzin) wynosi 1000 ppm. HFC-32 jest związkiem palnym; dolna granica palności w mieszaninie z powietrzem wynosi 14% obj., a górna 31%.

HFC-32 znajduje zastosowanie jako czynnik chłodniczy lub jako składnik mieszanin czynników chłodniczych, takich jak R407, R410 i R416A. W przemyśle elektronicznym używany do plazmowego trawienia warstw krzemowych. Występuje pod różnymi oznaczeniami i nazwami handlowymi:

R-32: Freon 32, Klea 32, Forane 32 HX4, Meforex 32;

R-407C: Klea 407A, Klea 407B, Klea 407C, Klea 407D, Genetron 407C, Forane 407C EcoloAce 407c, Solkane 407C, Suva 9000;

R-410A: Klea 410A, Forane 410A, AZ-20, Solkane 410, Meforex 98;

R-410B: Suva 9100;

R-416A: Forane FX 40;

Asahiklin SA-39, Asahiklin SA-45, Forane FX 220

Tabela 2.1.2. Właściwości czynnika HFC-32

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	Difluoroethane	-

Właściwość	Wartość	Jednostka
Wzór chemiczny	CH ₂ F ₂	-
Masa molowa	52.02	kg/kmol
Numer CAS	75-10-5	-
Temperatura krytyczna	78.10	°C
Ciśnienia krytyczne	57.82	bar
Gęstość krytyczna	424	kg/m ³
Temperatura wrzenia (przy 1.013 bar):	-51.7	°C
Gęstość cieczy (przy 25°C):	958	kg/m ³
Gęstość pary nasyconej (przy 25°C):	47,36	kg/m ³
Ciepło parowania w punkcie wrzenia (przy 1.013 bar):	270,5	kJ/kg
Ciepło właściwe cieczy (przy 25°C):	1,563	kJ/kgK
Ciepło właściwe pary (przy 25°C):	0,929	kJ/kgK
Przewodność cieplna cieczy (przy 25°C):	0,133	W/mK
Przewodność cieplna pary (przy 25°C):	0,015	W/mK
Temperatura samozapłonu	648	°C
GWP	550	-
Czas życia w atmosferze	5,6	lat

2.1.3. HFC-41

HFC-41 w normalnych warunkach jest gazem palnym, o delikatnym zapachu eterycznym. W wyższych stężeniach powoduje stany halucynogenne. Łatwo reaguje z niektórymi metalami tworząc niebezpieczne związki chemiczne. Nie jest kompatybilny z wieloma materiałami: aminami, azotkami, metalami alkalicznymi, epoksydami.

W przemyśle elektronicznym wykorzystuje się go przy trawieniu półprzewodników. Jest stosowany w badaniach farmaceutycznych i chemicznych jako substrat lub półprodukt wielu reakcjach chemicznych.

Tabela 2.1.3. Właściwości czynnika HFC-41

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	fluorometan	-
Wzór chemiczny	CH ₃ F	-
Masa molowa	34,03	kg/kmol
Numer CAS	593-53-3	-
Temperatura krytyczna	45	°C
Ciśnienia krytyczne	58,76	bar
Temperatura wrzenia (przy 1.013 bar):	-78,2	°C
Temperatura zamarzania	-115	°C
Gęstość cieczy (przy 25°C):	557	kg/m ³
Ciepło właściwe cieczy (przy 25°C):	38,173	kJ/kmol K
GWP	97 (część – 150)	-
Czas życia w atmosferze	3,7	lat

2.1.4. HFC-43-10mee

HFC-43-10mee to przy ciśnieniu atmosferycznym bezbarwna ciecz, wrząca w temperaturze 55°C. Jest niepalna i niskotoksyczna o wysokiej stabilności chemicznej; nie utlenia

się ani nie dekomponuje do temperatury 300°C. Dopuszczalne stężenie w przypadku systematycznej ekspozycji (przez 8 godzin) wynosi 200 ppm.

Rozpuszczalność w wodzie wynosi 140 ppm, rozpuszczalność wody w HFC-43-10mee – 490 ppm.

Jest wykorzystywana jako rozpuszczalnik do odfuszczenia i usuwania smarów z powierzchni metali przed dalszym przetwarzaniem. Używa się jej też do usuwania submikronowych zanieczyszczeń oraz osuszania powierzchni w przemyśle precyzyjnym, optycznym i elektronicznym. Znajduje również zastosowanie jako płyn chłodzący o właściwościach dielektrycznych w systemach wysokonapięciowych. Jest polecana jako zamiennik CFC-113 lub HCFC-141b do wykorzystywania w aerozolach oraz jako nośnik dla olei fluorowęglowych. To także składnik kilku mieszanin azeotropowych z metanolem, etanolem i izopropanolem wykorzystywanych jako nośniki aerozoli.

Występuje również pod nazwą handlową VERTREL XF firmy DuPont.

Tabela 2.1.4. Właściwości czynnika HFC-43-10mee

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	decafluoropentan	-
Wzór chemiczny	C ₅ H ₂ F ₁₀	-
Masa molowa	252	kg/kmol
Numer CAS	138495-42-8	-
Temperatura krytyczna	181	°C
Ciśnienia krytyczne	22,88	bar
Gęstość krytyczna	433	kg/m ³
Temperatura wrzenia (przy 1.013 bar):	55	°C
Temperatura zamarzania	-80	°C
Gęstość cieczy (przy 25°C):	1580	kg/m ³
Ciepło parowania w punkcie wrzenia (przy 1.013 bar):	129,7	kJ/kg
GWP	1500	-
Czas życia w atmosferze	17,1	lat

2.1.5. HFC-125

HFC-125 w warunkach normalnych to gaz bezbarwny. Jest substancją nietoksyczną. Dopuszczalne stężenie w przypadku systematycznej ekspozycji (przez 8 godzin) wynosi 1000 ppm.

Wykorzystuje się go jako niskotemperaturowy czynnik chłodniczy R-125 wchodzący w skład wielu popularnych mieszanin, takich jak: R-404, R-407, R410 oraz R507. Jest proponowany również jako środek gaśniczy w miejsce wycofywanych halonów (m.in.1301).

R-125: Suva 125, Freon 125, Genetron 125, Meforex 125, NAF S 125 ,FE-25, FC-125;

R-402A: Arcton 402A, Suva HP80;

R-402B: Arcton 402B, Suva HP81;

R-404: Forane FX70, ISCEON 404A, Klea 404A, EcoloAce 404a, Meforex 55, Suva HP62;

R-407: Klea 407A, Klea 407B, Klea 407C, Klea 407D, Suva 9000;

R-408A: Arcton 408A, Forane FX10;

R-410: Klea 410A, Meforex 98, Suva 9100;

R-416A: HX4, Forane FX40;

R-507: Asahiklin SA-28, Forane 507, Klea 507A, Meforex 57;

ISCEON 29, Asahiklin SA-39, Cooltop R-134a Replace, Di 44, RX3

Tabela 2.1.5. Właściwości czynnika HFC-125

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	pentafluoroetan	-
Wzór chemiczny	CHF ₂ -CF ₃	-
Masa molowa	120,02	kg/kmol
Numer CAS	354-33-6	-
Temperatura krytyczna	66,3	°C
Ciśnienia krytyczne	36,4	bar
Gęstość krytyczna	572	kg/m ³
Temperatura wrzenia (przy 1.013 bar):	-48,5	°C
Temperatura krzepnięcia	-120,8	°C
Gęstość cieczy (przy 25°C):	1190,4	kg/m ³
Gęstość pary nasyconej (przy 25°C):	90,57	kg/m ³
Ciepło parowania w punkcie wrzenia (przy 1.013 bar):	110,1	kJ/kg
Ciepło właściwe cieczy (przy 25°C):	1,398	kJ/kgK
Ciepło właściwe pary c _p (przy 25°C):	1,086	kJ/kgK
Przewodność cieplna cieczy (przy 25°C):	0,062	W/mK
Przewodność cieplna pary (przy 25°C):	0,017	W/mK
GWP	3400	-
Czas życia w atmosferze	32,6	lat

2.1.6. HFC-134

Izomer HFC-134 (1,1,2,2-tetrafluoroetan) to substancja niepalna. Choć HFC-134 nie jest substancją toksyczną, produkty rozkładu w płomieniu mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia. Należy jednakże stanowczo unikać nadmiernych ilości par tej substancji ze względu na możliwe oddziaływania narkotyzujące, podrażnienia oskrzeli i płuc oraz nawet wystąpienie ataku serca.

Ze względu na większą od powietrza gęstość ścięła się po podłożu i wypiera tlen potrzebny do prawidłowego oddychania ludzi. Przy spadku udziału tlenu do średnio 15%, stwierdza się niebezpieczeństwo uduszenia. Jak w przypadku większości czynników chłodniczych bezpośrednia ekspozycja skóry i oczu na wrzący czynnik może prowadzić do podrażnień lub odmrożeń. Czynnik HFC-134 jest na ogół substancją niewybuchową oraz stabilną termicznie. Przy podwyższonym wyraźnie ciśnieniu i udziale powietrza około 60% może dojść do wybuchu.

W chwili obecnej nie ma znaczenia w zastosowaniach przemysłowych. Substancja ta nie jest dostępna komercyjnie i nic nie wskazuje na znaczącą skalę produkcji przemysłowej w przyszłości. Istnieją patenty przewidujące wykorzystanie HFC-134 w chłodnictwie w mieszaninach z HFC-134a i R-717 (amoniakiem) oraz jako gazu spieniającego tworzywa sztuczne.

Tabela 2.1.6. Właściwości czynnika HFC-134

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	1,1,2,2-tetrafluoroetan	-
Wzór chemiczny	CHF ₂ -CHF ₂	-
Masa molowa	102,03	kg/kmol
Numer CAS	359-35-3	-
GWP	1100	-
Czas życia w atmosferze	10	lat

2.1.7. HFC-134a

HFC-134a jest syntetycznym jednoskładnikowym bezchlorkowym zamiennikiem dla stosowanego wcześniej bardzo powszechnie czynnika CFC-12. Może być on także stosowany jako zamiennik dla czynników CFC-11 i HCFC-142b używanych jako czynniki spieniające do pianek izolacyjnych. Należy pamiętać o jego zastosowaniu w inhalatorach wziewnych ze względu na niską toksyczność i niepalność.

Tabela 2.1.7. Właściwości czynnika HFC-134a

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	1,1,1,2-tetrafluoroetan	-
Wzór chemiczny	CF ₃ CH ₂ F	-
Masa molowa	102,03	kg/kmol
Numer CAS	811-97-2	-
Ciśnienie pary w temp. 25°C	6,7	bar
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-26,10	°C
Temperatura krytyczna	101,10	°C
Ciśnienie krytyczne	40,6	bar
Gęstość krytyczna	515,30	kg/m ³
Gęstość cieczy w temp. 25°C	1206,0	kg/m ³
Gęstość pary nasyconej w temp. -26,1°C	5,25	kg/m ³
Ciepło właściwe cieczy w temp. 25°C	1,44	kJ/kg·K
Ciepło właściwe pary w temp. 25°C (1,013 bar)	0,85	kJ/kg·K
Ciepło parowania (normalna temperatura wrzenia)	217,20	kJ/kg
Przewodność cieplna cieczy w temp. 25°C	8,24·10 ⁻²	W/(m·K)
Przewodność cieplna pary w temp. 25°C (1,013 bar)	1,45·10 ⁻²	W/(m·K)
Lepkość dynamiczna cieczy w temp. 25°C	2,02·10 ⁻⁴	Pa·s
Lepkość dynamiczna pary w temp. 25°C (1,013 bar)	1,20·10 ⁻⁵	Pa·s
Stężenie graniczne wybuchowości w powietrzu	brak	% obj.
GWP	1300	-
Czas życia w atmosferze	13,8	lat

HFC-134a jako czynnik chłodniczy można z powodzeniem stosować w małych i średnich, domowych i handlowych średniotemperaturowych urządzeniach chłodniczych, a także w urządzeniach klimatyzacyjnych. Znalazł on zastosowanie szczególnie w chłodziarkach komercyjnych oraz w samochodowych urządzeniach klimatyzacyjnych. Był stosowany do aerozoli oraz do spieniania izolacji cieplnych.

W przypadku stosowania tego czynnika należy zwrócić szczególną uwagę na zwiększoną dokładność wykonywanych połączeń lutowanych i wszelkich uszczelnień. Zaleca się, aby przewody elastyczne posiadały rdzeń poliamidowy. Zwraca się uwagę także na to, aby w zaworach elektromagnetycznych montowanych w instalacji z R134a korpus i obudowa cewki elektrycznej była wykonana z odkształcalnych pierścieni metalowych jednorazowego użytku np. z aluminium lub brązu.

Czynnik HFC-134a jest wielokrotnie bardziej higroskopijny od CFC-12. W ciekłym HFC-134a może się rozpuścić masowo maksymalnie 0,11% wody. Natomiast w temperaturze pokojowej wzajemna rozpuszczalność wody i w ciekłym HFC-134a wynosi 900 ppm. Ze względu na swoją higroskopijność czynnik ten wymaga, szczególnej ochrony przed kontak-

tem z wilgocią np. obecną w powietrzu atmosferycznym. Dlatego należy bardzo dbać o szczelność elementów, podzespołów oraz całego urządzenia pracującego z omawianym czynnikiem. Woda nie tyle wpływa na rozkład HFC-134a, ile na niekorzystne zmiany w olejach współpracujących z tym czynnikiem.

W pracujących urządzeniach wymagane jest stosowanie filtrów odwadniających będących sitami molekularnymi. W instalacji należy również montować bardzo czułe wskaźniki zawilgocenia czynnika chłodniczego.

Badania prowadzone nad czystym czynnikiem chłodniczym R134a dowodzą, iż niedopuszczalne jest stosowanie w instalacji armatury lub elementów zbudowanych z ołowiu, cynku i magnezu oraz stopów glinu z dużym udziałem masowym magnezu (ok. 2%). Ponadto nie można dopuszczać materiałów zawierających sól, potas lub wapń. Czynniki chłodnicze dobrze współpracują natomiast ze stałą, miedzią, elementami aluminiowymi lub brązem.

2.1.8. HFC-143

HFC-143 to bezbarwny związek o słabym zapachu eterycznym. Jest substancją nie toksyczną. Dopuszczalne stężenie w przypadku systematycznej ekspozycji (przez 8 godzin) wynosi 1000 ppm.

W chwili obecnej nie ma znaczenia w zastosowaniach przemysłowych. Substancja ta nie jest dostępna komercyjnie i nic nie wskazuje na znaczącą skalę produkcji przemysłowej w przyszłości. Prowadzi się badania eksperymentalne w kierunku ewentualnego wykorzystania HFC-143 zamiast HCFC-141b przy produkcji spienionych tworzyw poliuretanowych.

Tabela 2.1.8. Właściwości czynnika HFC-143

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	1,1,2-trifluoroetan	-
Wzór chemiczny	C ₂ H ₃ F ₃	-
Masa molowa	84	kg/kmol
Numer CAS	430-66-0	-
GWP	330	-

2.1.9. HFC-143a

HFC-143a to bezbarwny związek o słabym zapachu eterycznym. Jest substancją nie toksyczną. Dopuszczalne stężenie w przypadku systematycznej ekspozycji (przez 8 godzin) wynosi 1000 ppm. HFC-143a jest związkiem palnym, dolna granica palności w mieszaninie z powietrzem wynosi 7,1% obj., a górna 20,9%.

HFC-143a znajduje zastosowanie jako czynnik chłodniczy o właściwościach termodynamicznych zbliżonych do R-502 lub jako składnik mieszanin czynników chłodniczych, takich jak R404A i R507. Występuje pod różnymi oznaczeniami i nazwami handlowymi:

R-143a: Freon 143a, Meforex 143a;

R-404A: EcoloAce 404a, Forane 404A, Forane FX 70, Genetron 404A, ISCEON 404A, Klea 404A, Meforex 55, Suva HP62;

R-408A: Arcton 408A, Forane FX 10, Genetron 408A;

R-416A: HX4, Forane FX 40;

R-507: Asahiklin SA-28, AZ-50, Forane 507, ISCEON 507, Klea 507A, Meforex 57, Reclin 507, Solkane 507; Asahiklin SA-45, Di 44, Forane FX 20

Tabela 2.1.9. Właściwości czynnika R143a

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	trifluoroetan	-
Wzór chemiczny	CF ₃ -CH ₃	-
Masa molowa	84	kg/kmol
Numer CAS	420-46-2	-
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-47,3	°C
Temperatura krytyczna	72,9	°C
Ciśnienie krytyczne	37,9	bar
Gęstość krytyczna	434	kg/m ³
Gęstość cieczy w temp. 25°C	930	kg/m ³
Gęstość pary nasyconej w temp. 25°C	57,7	kg/m ³
Ciepło właściwe cieczy w temp. 25°C	1,656	kJ/kg·K
Ciepło właściwe pary c _p w temp. 25°C	1,391	kJ/kg·K
Ciepło parowania (normalna temperatura wrzenia)	159,1	kJ/kg
Przewodność cieplna cieczy w temp. 25°C	0,068	W/(m·K)
Przewodność cieplna pary w temp. 25°C	0,015	W/(m·K)
Stężenie graniczne wybuchowości w powietrzu	7,1-20,9	% obj.
GWP	4300	-
Czas życia w atmosferze	53,5	lat

2.1.10. HFC-152a

HFC-152a to bezbarwny związek o słabym zapachu eterycznym. Jest substancją nie-toksyczną. Dopuszczalne stężenie w przypadku systematycznej ekspozycji (przez 8 godzin) wynosi 1000 ppm. HFC-152a jest związkiem palnym, dolna granica palności w mieszaninie z powietrzem wynosi 3,8% obj., a górna 21,8%.

HFC-152a, pomimo właściwości termodynamicznych bardzo zbliżonych do CFC-12, nie jest obecnie brany pod uwagę jako jego jednorodny zamiennik ze względu na palność. Prowadzone są badania eksploatacyjne wykorzystania HFC-152 jako czynnika chłodniczego w małych urządzeniach (np. chłodziarkach domowych) lub w klimatyzacji samochodowej. Brany jest pod uwagę ze względu na niską wartość GWP. Występuje jako składnik mieszanin wykorzystywanych w chłodnictwie i klimatyzacji np. R-401, R-415 oraz w mieszaninach wykorzystywanych przy produkcji spienionych materiałów izolacyjnych.

Występuje pod różnymi oznaczeniami i nazwami handlowymi:

R-152a: Asahifron R-152a, Dymel 152a, FC-152a, Formacel Z2, Freon 152a, Genetron 152a, Solkane 152a;

R-401A: Genetron MP 39, Suva MP39;

R-401B: Genetron MP 66, Suva MP66;

R-401C: Suva MP52;

R-415A;

R-500: Asahifron R-500, Daiflon 500, Flon Showa 500, Forane 500, Frigen 500, Genetron 500, ISCEON 500;

Cooltop R-134a Replacement, NARM-502, Solkane XG87.

Tabela 2.1.10. Właściwości czynnika R152a

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	difluoroetan	-
Wzór chemiczny	CHF ₂ -CH ₃	-

Właściwość	Wartość	Jednostka
Masa molowa	66,05	kg/kmol
Numer CAS	75-37-6	-
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-24,7	°C
Temperatura krytyczna	113,5	°C
Ciśnienie krytyczne	45	bar
Gęstość krytyczna	365,1	kg/m ³
Gęstość cieczy w temp. 25°C	899,4	kg/m ³
Gęstość pary w temp. 25°C	18,7	kg/m ³
Ciepło właściwe cieczy w temp. 25°C	1,636	kJ/kg·K
Ciepło właściwe pary c _p w temp. 25°C	1,333	kJ/kg·K
Ciepło parowania (normalna temperatura wrzenia)	275,85	kJ/kg
Przewodność cieplna cieczy w temp. 25°C	0,1042	W/(m·K)
Przewodność cieplna pary w temp. 25°C	0,0144	W/(m·K)
Stężenie graniczne wybuchowości w powietrzu	3,8-21,8	% obj.
GWP	120	-
Czas życia w atmosferze	1,5	lat

2.1.11. HFC-227ea

HFC-227ea to czynnik chłodniczy z grupy HFC, zamiennik R114, R12, R12B1. Jest czynnikiem niepalnym i niewybuchowym w powietrzu, przy każdym stężeniu w temperaturach pracy. Wg klasyfikacji ASHRAE należy do klasy A1. Przy stężeniach powyżej 1000 ppm przebywanie w obecności tego czynnika powinno być ograniczone poniżej 8 godzin. Może ono spowodować rozregulowanie pracy serca, podrażnienie błon śluzowych. W przypadku stężenia powyżej 20% może dojść do uduszenia.

Krótkotrwała ekspozycja skóry na ciecz czynnika lub wypływający z butli gaz może spowodować odmrożenia. Długotrwała ekspozycja skóry w tych warunkach powoduje zmianę faktury skóry, swędzenie oraz zaczerwienienie. HFC-227ea przy dekompozycji (rozpadzie) w pobliżu otwartego ognia może tworzyć bardzo toksyczne związki.

HFC-227ea jest kompatybilny z większością metali i tworzyw sztucznych. W przypadku metali w temperaturach poniżej 175°C można go stosować ze stalą, staliwem, miedzią, mosiądzami, cyną, ołowiem i aluminium. Nie stosuje się go, jak większość syntetycznych czynników chłodniczych z magnezem i stopami zawierającymi więcej niż 2% magnezu. HFC-227ea wykazuje reaktywność w stosunku do metali ziem alkalicznych, sproszkowanych metali i ich soli tj. potasu, sodu i baru.

Jest stosowany w urządzeniach z wysokimi temperaturami skraplania – ok. 90°C. Zakres stosowanej temperatury wrzenia zawiera się w granicach od -10°C do +10°C. Jest wykorzystywany w urządzeniach klimatyzacyjnych pracujących w klimatach gorących – w klimatyzatorach środków transportu, kabin maszyn roboczych, pompach i transformatorach ciepła, cyklach ORC (z ang. *Organic Ranking Cycle*), nośnikach ciepła. Związek stanowi wypełnienie w rurkach kapilarnych termostatycznych zaworów rozprężnych i termostatów. Znajduje również zastosowanie jako środek spieniający (w mieszaninie z HFC-365mfc), propelent dla leków astmatycznych oraz środek gaśniczy w miejsce halonów (m.in.1301).

Tabela 2.1.11. Właściwości czynnika HFC-227ea

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	heptafluoropropan	-
Wzór chemiczny	CF ₃ -CHF-CF ₃	-

Właściwość	Wartość	Jednostka
Masa molowa	170,0	kg/kmol
Temperatura krytyczna	101,8	°C
Ciśnienia krytyczne	29,3	bar
Gęstość krytyczna	582	kg/m ³
Temperatura wrzenia (przy 1.013 bar):	-16,5	°C
Gęstość cieczy (przy 25[°C]):	1388	kg/m ³
Gęstość pary nasyconej (przy 25[°C]):	36,24	kg/m ³
Ciepło parowania w punkcie wrzenia (przy 1.013 bar):	111,4	kJ/kg
Ciepło właściwe cieczy (przy 25[°C]):	1,188	kJ/kg·K
Ciepło właściwe pary (przy 25[°C], 1.013 bar):	0,8125	kJ/kg·K
GWP	3500	-
Czas życia w atmosferze	36,5	lat

2.1.12. HFC-236cb i HFC-236ea

Izomery HFC-236cb i HFC-236ea są substancjami nietoksycznymi i niepalnymi. W chwili obecnej nie mają znaczenia w zastosowaniach przemysłowych. Substancje te nie są dostępne komercyjnie i nic nie wskazuje na znaczącą skalę produkcji przemysłowej w przyszłości.

Próbuje się stosować HFC-236ea jako czynnik chłodniczy w miejsce wycofywanego CFC-114, głównie w wytwornicach wody lodowej ze sprężarkami odśrodkowymi w łodziach podwodnych US Navy. W chłodnictwie komercyjnym mógłby być podstawowym zamiennikiem dla czynnika chłodniczego CFC-114 z powodu zbliżonych właściwości termodynamicznych i eksploatacyjnych. Jest składnikiem nowych, badanych mieszanin azeotropowych i bliskoazeotropowych zastępujących wycofywany czynnik chłodniczy HCFC-22. Proponuje się stosowanie HFC-236ea jako środka spieniającego przy produkcji tworzyw sztucznych, głównie pianek poliuretanowych.

Podobnie w przypadku HFC-236cb ponawiane są próby wykorzystywania go jako składnika mieszanin będących środkami gaśniczymi i spieniającymi tworzywa sztuczne.

Praktycznie brakuje danych dotyczących właściwości fizyko-chemicznych.

Tabela 2.1.12. Właściwości czynników HFC-236cb i HFC-236ea

Właściwość	HFC-236cb	HFC-236ea	Jednostka
Nazwa chemiczna	1,1,1,2,2,3-hexafluoropropan	1,1,1,2,3,3-hexafluoropropan	-
Wzór chemiczny	CH ₂ F-CF ₂ -CF ₃	CHF ₂ -CHF-CF ₃	-
Masa molowa	152,04	152,04	kg/kmol
Numer CAS	677-56-5	431-63-0	-
GWP	1300	1200	-
Czas życia w atmosferze	13,6	10,7	lat

2.1.13. HFC-236fa

HFC-236fa występuje w postaci sprężonych gazów. Jest bezbarwny. Cechuje go lekko eteryczny zapach. Jest czynnikiem niepalnym i niewybuchowym w powietrzu przy każdym stężeniu w temperaturach pracy. Wg klasyfikacji ASHRAE należy do klasy A1. Przy stężeniach 1000 ppm przebywanie w jego obecności powinno być ograniczone poniżej 8 godzin.

Jest stosowany jako czynnik chłodniczy zamiast wycofywanego CFC-114, głównie w wytwornicach wody lodowej ze sprężarkami odśrodkowymi w łodziach podwodnych US

Navy. Związane jest to z niską toksycznością HFC-236fa. Podczas eksperymentów na ludziach nie stwierdzono zmian przy stężeniu 470000 ppm w ciągu 4 godzin. W chłodnictwie komercyjnym istnieje możliwość wykorzystania go zamiast czynnika CFC-114. Ma duże zastosowanie jako środek gaśniczy (FE-36) zamiast wycofywanego halonu 1211. Jest stosowany w przenośnych gaśnicach i systemach gaśniczych w obiektach takich, jak: sale komputerowe, serwerownie, centrale telekomunikacyjne i samoloty. FE-36 nie powoduje korozji, nie przewodzi prądu elektrycznego i nie powoduje zanieczyszczeń na gaszonych powierzchniach. FE-36TM ma również zastosowanie jako środek przeciwybuchowy podawany do pomieszczeń, w których przebywają ludzie (może osiągać stężenie w powietrzu do 5,6% obj.). Jest stosowany również jako środek spieniający przy produkcji tworzyw sztucznych.

Nazwy handlowe: FE-36TM fire extinguishant, Suva 236fa

Tabela 2.1.13. Właściwości czynnika HFC-236fa

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan	-
Wzór chemiczny	CF ₃ -CH ₂ -CF ₃	-
Masa molowa	152,04	kg/kmol
Numer CAS	690-39-1	-
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-1,4	°C
Temperatura zamarzania	-103	°C
Temperatura krytyczna	124,9	°C
Ciśnienie krytyczne	32,0	bar
Gęstość krytyczna	555,3	kg/m ³
Gęstość cieczy w temp. 25°C	1360	kg/m ³
Gęstość pary w temp. 25°C	6,43	kg/m ³
Ciepło właściwe cieczy w temp. 25°C	1,108	kJ/kg·K
Ciepło właściwe pary c _p w temp. 25°C	0,844	kJ/kg·K
Ciepło parowania (normalna temperatura wrzenia)	272,4	kJ/kg
Przewodność cieplna cieczy w temp. 25°C	0,0745	W/(m·K)
Przewodność cieplna pary w temp. 25°C	0,0042	W/(m·K)
Stężenie graniczne wybuchowości w powietrzu	brak	% obj.
GWP	9400	-
Czas życia w atmosferze	226	lat

2.1.14. HCF-245ca

HCF-245ca jest to bezbarwny związek o słabym zapachu eterycznym. Jest substancją nietoksyczną. Dopuszczalne stężenie w przypadku systematycznej ekspozycji (przez 8 godzin) wynosi 1000 ppm. Jest związkiem palnym, dolna granica palności w mieszaninie z powietrzem wynosi 8,3% obj., a górna 12,8%. Palność zależy nie tylko od jego stężenia w powietrzu i temperatury, ale również od zawartości wilgoci. Przy wilgotności względnej poniżej około 20% w temperaturze pokojowej mieszanina z powietrzem jest niepalna, przy wyższej wilgotności i temperaturze staje się coraz bardziej łatwopalna. W celu obniżenia palności proponowane są mieszaniny azeotropowe HFC-245ca i HFC-338mccq lub z HFC-134a, które są niepalne w powietrzu w temperaturze pokojowej i wilgotności względnej poniżej 65%.

Próby wykorzystania HFC-245ca jako czynnika chłodniczego lub składnika w mieszaninach w miejsce wycofywanych czynników chłodniczych CFC-11 i HCFC-123. Jednak w przypadku prób eksploatacyjnych w urządzeniach chłodniczych i klimatyzacyjnych z wykorzystaniem jednostopniowych i trzystopniowych sprężarek odśrodkowych zaobserwowano

niższą efektywność energetyczną. Czyni się próby wykorzystywania go jako czynnika roboczego w cyklach ORC (ang. Organic Ranking Cycle) i jako nośnika energii w układach geotermalnych zamiast wycofywanych CFC-11 i CFC-114. Związek ten stosuje się jako porofor (środek spieniający) przy produkcji pianek z poliuretanu w miejsce wycofywanego HCFC-141b.

Tabela 2.1.14. Właściwości czynnika HFC-245ca

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	1,1,2,2,3-pentafluoropropan	-
Wzór chemiczny	CFH ₂ -CF ₂ -CF ₂ H	-
Masa molowa	134	kg/kmol
Numer CAS	679-86-7	-
Temperatura krytyczna	178,5	°C
Ciśnienia krytyczne	38,6	bar
Temperatura wrzenia (przy 1.013 bar):	25,4	°C
Temperatura zamarzania	-82	°C
Gęstość cieczy (przy 25[°C]):	1398	kg/m ³
Przewodność cieplna pary (przy 25[°C]):	0,0108	W/mK
GWP	640	-
Czas życia w atmosferze	5,8	lat

2.1.15. HFC-245fa

HFC-245fa jest czynnikiem niepalnym i niewybuchowym w powietrzu przy każdym stężeniu w temperaturach pracy. Wg klasyfikacji ASHRAE należy do klasy B1. Przy stężeniach 300 ppm przebywanie w jego obecności powinno być ograniczone poniżej 8 godzin.

HFC-245fa z punktu widzenia właściwości termodynamicznych wydaje się być perspektywicznym czynnikiem chłodniczym, w aplikacjach klimatyzacyjnych i chłodniczych (np. wytwornice wody lodowej są wyposażone w sprężarki odśrodkowe). Możliwe jest zastosowanie HFC-245fa zamiast wycofywanego R-123. W wielu przypadkach właściwości ekologiczne i efektywność energetyczna okazały się atrakcyjniejsze niż w przypadku powszechnie stosowanego HFC-134a. Może znaleźć zastosowanie w klimatyzatorach dla środków transportu, kabin maszyn roboczych, pompach i transformatorach ciepła, cyklach ORC (ang. Organic Ranking Cycle). Może też być nośnikiem ciepła w pośrednich systemach chłodzących np. w obiektach handlowych w pętach chłodzących zamiast wycofywanych CFC-11, CFC-113 i HCFC-141b. W szerokim zakresie stosuje się ten związek jako porofor (środek spieniający) przy produkcji pianek z tworzyw sztucznych, rozpuszczalnik i propelant dla areozoli.

Tabela 2.1.15. Właściwości czynnika HFC-245fa

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	1,1,1,3,3-pentafluoropropan	-
Wzór chemiczny	CF ₃ -CH ₂ -CHF ₂	-
Masa molowa	134	kg/kmol
Numer CAS	460-73-1	-
Temperatura krytyczna	154,05	°C
Ciśnienia krytyczne	36,04	bar

Właściwość	Wartość	Jednostka
Gęstość krytyczna	0,0019	kg/m ³
Temperatura wrzenia (przy 1.013 bar):	15,3	°C
Temperatura zamarzania	poniżej -107	°C
Gęstość cieczy (przy 25[°C]):	1339	kg/m ³
Ciepło parowania w punkcie wrzenia (przy 1.013 bar):	196,7	kJ/kg
Ciepło właściwe cieczy (przy 25[°C]):	1,36	kJ/kgK
Ciepło właściwe pary (przy 1.013 bar):	0.8939	kJ/kgK
Przewodność cieplna cieczy (przy 25[°C]):	0,081	W/mK
Przewodność cieplna pary (przy 25[°C]):	0,0125	W/mK
Rozpuszczalność wody	1600	ppm
GWP	950	-

2.1.16. HFC-365mfc

HFC-365mfc (pentafluorobutan) przy ciśnieniu atmosferycznym jest bezbarwną cieczą o zapachu eterycznym. Wrze w temperaturze 40°C. Jest to niestety substancja wysoce wybuchowa; temperatura samozapłonu -24°C.

Znajduje zastosowanie jako substancja oczyszczająca, osuszająca i odtłuszczająca powierzchnie w przemyśle precyzyjnym, elektronicznym i elektromechanicznym. Jest wykorzystywana jako substancja spieniająca przy produkcji tworzyw sztucznych na bazie poliuretanu i fenoli, zamiast wycofanego CFC-11 i HCFC-141b. Spieniane tworzywa sztuczne są wykorzystywane głównie jako izolacje cieplne. HFC-365mfc jest stosowany w transporcie ciepła jako nośnik energii (dielektryczny lub niedielektryczny) oraz w chemii jako rozpuszczalnik i substancja do przeprowadzania testów chemicznych. Prawdopodobnie jest brany pod uwagę jako czynnik chłodniczy w urządzeniach chłodniczych i klimatyzacyjnych zamiast wycofanego CFC-11 i CFC-113 lub jako składnik mieszanin azeotropowych lub bliskoazeotropowych. Mieszaniny HFC-365mfc z petfluoroheksanem lub z perfluoropentanem są niepalne.

Tabela 2.1.16. Właściwości czynnika HFC-365mfc

Właściwość	Wartość	Jednostka
Nazwa chemiczna	pentafluorobutan	-
Wzór chemiczny	C ₄ H ₅ F ₅	-
Masa molowa	148	kg/kmol
Numer CAS	406-58-6	-
Temperatura wrzenia (przy 1.013 bar):	40	°C
Gęstość cieczy (przy 25°C):	1258,2	kg/m ³
Ciśnienie pary (przy 25°C):	0,559	bar
Ciepło parowania (przy 25°C):	180,9	kJ/kg
Temperatura zapłonu	-24	°C
Granice palności	3,5-13	% obj.
Rozpuszczalność wody w rozpuszczalniku	610	ppm
GWP	890	-
Czas życia w atmosferze	10,2	lat

Literatura

- [1] ASHRAE. 2001. *ASHRAE Handbook - Fundamentals*, Chapter 19;
- [2] ASHRAE. 1997. *Number designation and safety classification of refrigerants*. ANSI/ASHRAE Standard, 34-1997;
- [3] Baza danych ESIS (European chemical Substances Information System), <http://ecb.jrc.it/esis/>;
- [4] Baza danych NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/>;
- [5] Bonca Z., Butrymowicz D., Targański W., Hajduk T., *Poradnik. Nowe czynniki chłodnicze i nośniki ciepła. Własności cieplne, chemiczne i użytkowe*, I.P.P.U. MASTA, 2004;
- [6] IPCC/TEAP Special Report: *Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System: Issues related to Hydrochlorofluorocarbons and Perfluorocarbons*, 2005;
- [7] Grzebielec A., Pluta Z., Ruciński A., Rusowicz A., *Czynniki chłodnicze i nośniki energii*. OW PW Warszawa, 2008.
- [8] Production and Sales of Fluorocarbons, Production, Sales, and Atmospheric Release of Fluorocarbons through 2007, <http://www.afeas.org/overview.php>
- [9] Raport Komisji Europejskiej: *Fluorinated Greenhouse Gases*, <http://ec.europa.eu/environment/climat/fluor/>

2.2. Perfluorowęglowodory

Perfluorowęglowodory to wytworzone przez człowieka substancje chemiczne będące pochodnymi węglowodorów; zawierają w swoich cząsteczkach atomy węgla i fluoru. Ogólny wzór chemiczny to C_nF_{2n+2} , gdzie n należy do przedziału (0 ; 7).

Zostały one stworzone do różnych zastosowań jako zamienniki substancji zubożających warstwę ozonową (związków z grup CFC – chlorofluorowęglowodorów i HCFC – wodorochlorofluorowęglowodorów). Zastępują między innymi substancje CFC w procesie produkcyjnym półprzewodników. Są używane także jako czynniki chłodnicze do zastosowaniach specjalnych oraz jako rozpuszczalniki (substancje trawiące wykorzystywane w produkcji podzespołów elektronicznych) w przemyśle elektronicznym. W medycynie znalazły zastosowanie jako transportery tlenu oraz substancje kontrastowe wykorzystywane w diagnostyce ultrasonograficznej. Substancje te powstają także jako półprodukt przy produkcji aluminium, co stanowi dodatkową emisję do atmosfery oprócz tej związanej z ich normalnym wykorzystaniem w różnych gałęziach przemysłu. Ze względu na to, że wiązanie chemiczne w układzie węgiel-fluor należy do najsilniejszych spotykanych w przemyśle chemicznym, perfluorowęglowodory należą do najbardziej trwałych substancji produkowanych przez człowieka.

2.2.1. Perfluorometan

Wzór chemiczny substancji: CF_4

Numer CAS: 75-73-0

Nazwa chemiczna substancji: tetrafluorometan, czterofluorok węgla, perfluorometan

Nazwy handlowe substancji: Arcton 0; Carbon Fluoride (CF4); Carbon Tetrafluoride; Carbon Tetrafluoride (CF4); CFC 14; FC 14; Freon 14; Freon R 14; Gas Refrigerante R-14, Comprimido (Dot Spanish); Gaz Réfrigérant R-14, Comprimé (Dot French); Khladon 14; Perfluoromethane; R 14; R 14 (Refrigerant); Refrigerant 14; Refrigerant R 14; Tetrafluorometano (Dot Spanish); Tetrafluorometano, Comprimido (Dot Spanish); Tetrafluoromethane; Tetrafluoromethane, Compressed; Tétrafluorométhane (Dot French); Tétrafluorométhane, Comprimé (Dot French); PFC 14.

Właściwości fizyczne:

Tabela 2.2.1. Właściwości fizyczne CF₄

Właściwość	Wartość	Jednostka
Masa molowa	88,00	kg/kmol
Ciśnienie pary w temp. 15°C	36,50	bar
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-127,80	°C
Temperatura krytyczna	-45,50	°C
Ciśnienie krytyczne	37,43	bar
Gęstość pary nasyconej w temp. 15°C	3,72	kg/m ³
Ciepło właściwe (p=const) w temp. 30°C (1,013 bar)	659,09	J/kg×K
Ciepło właściwe (V=const) w temp. 30°C (1,013 bar)	556,80	J/kg×K
Ciepło parowania w temp. wrzenia	135,70	kJ/kg
Przewodność cieplna w temp. 0°C	0,015	W/ m×K
Lepkość dynamiczna w temp. 0°C	16,1·10 ⁻⁶	Pa×s
GWP	6500	-

Informacje ogólne

Tetrafluorometan to w normalnych warunkach atmosferycznych gaz bezbarwny i bezzapachowy. Jest nietoksyczny i niepalny. W ilościach komercyjnych powstaje w wyniku reakcji chemicznej fluoru z dichlorodifluorometanem (CFC-12) lub chlorotrifluorometanem (CFC-13). W warunkach laboratoryjnych można go uzyskać za pomocą reakcji chemicznej węgla krzemu i gazowego fluoru w odpowiednich warunkach termodynamicznych.

Jest to związek bezpieczny dla warstwy ozonowej, natomiast uważa się go za gaz cieplarniany. Jego żywotność w atmosferze jest szacowana na 50 000 lat.

Oddziaływanie z metalami i tworzywami sztucznymi

Czterofluorek węgla współpracuje w normalnych temperaturach pracy z wszystkimi metalami tj. aluminium, brązem, miedzią, stalą węglową i austenityczną. Jedyne ograniczenie dotyczy współpracy ze stopami o większej niż 2% zawartości magnezu, w szczególności w obecności wody.

W przypadku tworzyw sztucznych związek ten współpracuje z polipropylenem (PP), poliamidem (PA), politetrafluoroetylenem (PTFE) oraz polifluorkiem winylidenu (PVDF). Przy kontakcie z politrifluoroetylenem (PCTFE) następuje wyraźne pęcznienie materiału i znaczny ubytek jego masy w wyniku reakcji chemicznej.

W kontakcie z większością stosowanych elastomerów (NBR – kauczuk nitylowy, CR – chloroprenowy, FKM, silikon, EPDM – etylenowo-propylenowy) nie daje efektów ubocznych w postaci niszczenia danego materiału.

Stosowanie olejów naturalnych na bazie węglowodorów jest niewskazane ze względu na znaczny ubytek masy w wyniku ekstrakcji lub reakcji chemicznej. Natomiast perfluorometan pozostaje obojętny przy współpracy z olejami produkowanymi na bazie fluorowęglowodorów.

Oddziaływanie z innymi substancjami

Ze względu na swoją stabilność chemiczną jest obojętny przy kontakcie z kwasami i wodorotlenkami. Jednakże można się spodziewać jego naglej reakcji chemicznej (wybuchu) w obecności metali alkalicznych (potas, lit, stront, bar).

W przypadku wysokotemperaturowej reakcji rozkładu (ekspozycja na otwarty płomień) może dojść do tworzenia się wysoce toksycznych substancji (fluorek karbonylu, tlenek węgla), a w obecności wody może dojść do tworzenia kwasu fluorowodorowego.

Cechuje się bardzo małą rozpuszczalnością w wodzie ok. 20 mg/l, natomiast dobrze rozpuszcza się (miesza) w etanolu, eterze i benzenie.

Oddziaływanie na organizm ludzki

Ekspozycja na czterochlorek węgla i jego wdychanie, zależnie od stężenia w powietrzu mogą spowodować problemy oddechowe. Oprócz tego mogą wystąpić bóle i zawroty głowy, nudności i wymioty, uszkodzenie układu krążenia – głównie serca.

Jako gaz cięższy od powietrza wypiera tlen, co w nie wietrzonych pomieszczeniach na skutek zmniejszenia ilości tlenu może prowadzić do ryzyka uduszenia.

Zastosowanie

Czterofluorek węgla wykorzystuje się głównie jako czynnik czyszczący w produkcji półprzewodników. W przemyśle elektronicznym jest stosowany sam lub w mieszance z tlenem w procesie trawienia plazmowego. Ze względu na swoją bardzo niską temperaturę wrzenia bywa stosowany jako niskotemperaturowy czynnik chłodniczy.

2.2.2. Perfluoroetan

Wzór chemiczny substancji: C_2F_6

Numer CAS: 76-16-4

Nazwa chemiczna substancji: 1,1,1,2,2,2-heksafluoroetan, heksafluoroetan, perfluoroetan, R-116, PFC-116

Nazwy handlowe substancji: Freon 116, Klea 508, Suva 95, Arcton116, Halon 2600

Właściwości fizyczne

Tabela 2.2.2. Właściwości fizyczne C_2F_6

Właściwość	Wartość	Jednostka
Masa molowa	138,01	kg/kmol
Ciśnienie pary w temp. 20°C	27,5	bar
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-78,20	°C
Temperatura krytyczna	19,9	°C
Ciśnienie krytyczne	30,4	bar
Gęstość cieczy w temp. wrzenia (1,013 bar)	1608,00	kg/m ³
Gęstość pary nasyconej w temp. wrzenia (1,013 bar)	8,86	kg/m ³
Ciepło parowania w temp. wrzenia	117,04	kJ/kg
Przewodność cieplna w temp. 0°C	0,013	W/ m×K
Lepkość dynamiczna w temp. 0°C	13,6·10 ⁻⁶	Pa×s
GWP	9200	-

Informacje ogólne

Heksafluoroetan to w normalnych warunkach atmosferycznych gaz bezbarwny i bezzapachowy. Jest nietoksyczny i niepalny. Należy pamiętać, że jego temperatura krytyczna, to temperatura otoczenia. Jest wykorzystywany jako składnik czynników chłodniczych R508A (61%) i R508B (54%). Ma doskonałe właściwości dielektryczne. Jest to związek bezpieczny dla warstwy ozonowej, natomiast uważa się go za gaz cieplarniany. Jego żywotność w atmosferze jest szacowana na 10 000 lat.

Oddziaływanie z metalami i tworzywami sztucznymi

Heksafluoroetan współpracuje z wszystkimi metalami w normalnych temperaturach pracy tj. aluminium, brązem, miedzią, stalą węglową i austenityczną. Jednakże występuje podwyższone prawdopodobieństwo korozji w przypadku kontaktu z wodą. Wyraźne ograniczenie dotyczy współpracy ze stopami o większej niż 2% zawartości magnezu, w szczególności w obecności wody.

W przypadku tworzyw sztucznych związek ten współpracuje z polipropylenem (PP), poliamidem (PA), politetrafluoroetylenem (PTFE) oraz polifluorkiem winylidenu (PVDF). Przy kontakcie z politrifluoroetylenem (PCTFE) następuje wyraźne pęcznienie materiału i znaczny ubytek jego masy w wyniku reakcji chemicznej.

W kontakcie z większością stosowanych elastomerów (NBR – kauczuk nitrylowy, CR – chloroprenowy, FKM, silikon, EPDM – etylenowo-propylenowy) nie daje efektów ubocznych w postaci niszczenia danego materiału.

Oddziaływanie z olejami

Stosowanie olejów naturalnych na bazie węglowodorów oraz fluorowęglowodorów jest niewskazane ze względu na znaczny ubytek masy w wyniku ekstrakcji lub reakcji chemicznej.

Oddziaływanie z innymi substancjami

Perfluoroetan cechuje się bardzo małą rozpuszczalnością w wodzie ok. 0,0015% i nieco większą rozpuszczalnością w alkoholu.

Oddziaływanie na organizm ludzki

Ekspozycja na heksafluoroetan i jego wdychanie, zależnie od stężenia w powietrzu, mogą spowodować problemy oddechowe. Oprócz tego mogą wystąpić bóle i zawroty głowy, nudności i wymioty, uszkodzenie układu krążenia – głównie serca, a w przypadku kontaktu ze skórą podobne uszkodzenia jak przy poparzeniach.

Jako gaz cięższy od powietrza wypiera tlen, co w niewietrzonych pomieszczeniach, na skutek zmniejszenia ilości tlenu, może prowadzić do ryzyka uduszenia.

Zastosowanie

Heksafluoroetan jest wykorzystywany w chłodnictwie jako główny składnik czynników chłodniczych R508A (61%) i R508B (54%), szczególnie w zastosowaniach niskotemperaturowych. Stosuje się go jako wszechstronny czynnik wytrawiający w produkcji półprzewodników, a także do selektywnego trawienia tlenków i krzemków metali oraz dwutlenku krzemu na bazie krzemowej. Jest stosowany także jako czynnik czyszczący.

2.2.3. Perfluoropropan

Wzór chemiczny substancji: C₃F₈

Numer CAS: 76-19-7

Nazwa chemiczna substancji: 1,1,1,2,2,3,3,3-oktafluoropropan, oktafluoropropan, perfluoropropan, R 218, PFC-218, FC 218,

Nazwy handlowe substancji: Freon 218, CEA-308, Arcton 412A, Arcton 509, Arcton TP5R, Arcton TP5R2, ISCEON 49, ISCEON 69-L, ISCEON 69S, RX3, ISCEON 89, Meforex 218

Właściwości fizyczne

Tabela 2.2.3. Właściwości fizyczne C₃F₈

Właściwość	Wartość	Jednostka
Masa molowa	188,02	kg/kmol
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-36,7	°C
Temperatura krytyczna	71,9	°C
Ciśnienie krytyczne	26,8	bar
Gęstość cieczy w temp. wrzenia (1,013 bar)	1601,0	kg/m ³
Gęstość pary w temp. wrzenia (1,013 bar)	10,3	kg/m ³
Ciepło właściwe (p=const) w temp. 25°C (1,013 bar)	792,47	J/kg×K
Ciepło parowania w temp. wrzenia	104,25	kJ/kg
Przewodność cieplna w temp. 0°C	0,013	W/ m×K
Lepkość dynamiczna w temp. 0°C	12,5·10 ⁻⁶	Pa×s
GWP	7000	-

Informacje ogólne

Oktafluoropropan to w normalnych warunkach atmosferycznych gaz bezbarwny o lekko słodkawym zapachu, nietoksyczny i niepalny. Jest to związek bezpieczny dla warstwy ozonowej, natomiast uważa się go za gaz cieplarniany.

Oddziaływanie z metalami i tworzywami sztucznymi

Oktafluoropropan współpracuje w normalnych temperaturach pracy z wszystkimi metalami tj. aluminium, brązem, miedzią, stalą węglową i austenityczną. Jednakże występuje podwyższone prawdopodobieństwo korozji w przypadku kontaktu z wodą. Wyraźne ograniczenie dotyczy współpracy ze stopami o większej niż 2% zawartości magnezu w szczególności w obecności wody.

W przypadku tworzyw sztucznych związek ten współpracuje z poliamidem (PA), politetrafluoroetylenem (PTFE). Przy kontakcie z politrifluoroetylenem (PCTFE) następuje wyraźne pęcznienie materiału. W przypadku pozostałych tworzyw sztucznych należy wykonać badanie korozyjności.

W kontakcie z większością stosowanych elastomerów (NBR – kauczuk nitrylowy, CR – chloroprenowy, FKM, EPDM – etylenowo-propylenowy) nie daje efektów ubocznych w postaci niszczenia danego materiału. Jedynie w przypadku silikonu może nastąpić pęcznienie materiału.

Oddziaływanie z olejami

Stosowanie olejów naturalnych na bazie węglowodorów oraz fluorowęglowodorów jest niewskazane ze względu na znaczny ubytek masy w wyniku ekstrakcji lub reakcji chemicznej.

Oddziaływanie na organizm ludzki

Ekspozycja na oktafluoropropan i jego wdychanie, zależnie od stężenia w powietrzu, mogą spowodować problemy oddechowe. Oprócz tego mogą wystąpić bóle i zawroty głowy, nudności i wymioty, uszkodzenie układu krążenia – głównie serca, a w kontakcie tego związku ze skórą podobne uszkodzenia jak przy poparzeniach.

Jako gaz cięższy od powietrza wypiera tlen, co w niewietrzonych pomieszczeniach, na skutek zmniejszenia ilości tlenu, może prowadzić do ryzyka uduszenia.

Zastosowanie

Oktafluoropropan znalazł zastosowanie w przemyśle elektronicznym. Po zmieszaniu z tlenem wykorzystuje się go przy produkcji półprzewodników jako substancję trawiącą powierzchniowo zbudowane z tlenku krzemu. Jest także stosowany jako substancja czyszcząca. Często używa się go zamiennie z heksafluoroetanem (C_2F_6) ze względu na lepszą wydajność procesową, skutkuje to zmniejszoną emisją zanieczyszczeń do atmosfery.

W medycynie substancja ta jest wykorzystywana jako kontrast w diagnostyce ultrasonograficznej ze względu na dużą skuteczność odbijania fal dźwiękowych przez oktafluoropropan w postaci gazowej. Gaz stosowany jest też jako substancja wspomagająca w leczeniu uszkodzonej siatkówki oka.

W przemyśle chłodniczym oktafluoropropan jest znany pod nazwą R-218 i jest stosowany jako składnik wielu czynników chłodniczych np. R-403B w ilości 39% i R-412A (w ilości 5%), które należą do grupy HCFC wychodzących z użycia ze względu na ich szkodliwe działanie na warstwę ozonową. Udział masowy omawianej substancji w czynniku R-413A (należy do grupy HFC neutralnej dla warstwy ozonowej) wynosi 9%. R-413A jest wykorzystywany jako zamiennik czynnika chłodniczego CFC-12 w układach klimatyzacji samochodowej oraz stacjonarnej. Znajduje także zastosowanie w przemyśle spożywczym – w układach chłodniczych do przechowywania żywności, rzadziej w domowych chłodziarkach i zamrażarkach.

2.2.4. Perfluorobutan

Wzór chemiczny substancji: C_4F_{10} .

Numer CAS: 355-25-9.

Nazwa chemiczna substancji: 1,1,1,2,2,3,3,4,4,4-dekafluorobutan, dekafluorobutan, perfluorobutan, R 610, Freon 610, Fluorokarbon 610, Perfluoro n-butan, CEA 410, PFC-31-10.

Nazwy handlowe substancji: R 610, Freon 610, PF 5030, CEA 410.

Właściwości fizyczne

Tabela 2.2.4. Właściwości fizyczne C_4F_{10}

Właściwość	Wartość	Jednostka
Masa molowa	238,03	kg/kmol
Ciśnienie pary w temp. 20°C	2,90	bar

Właściwość	Wartość	Jednostka
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-1,70	°C
Temperatura krytyczna	113,30	°C
Ciśnienie krytyczne	24,27	bar
Gęstość cieczy w temp. wrzenia (1,013 bar)	1594,00	kg/m ³
Gęstość pary w temp. wrzenia (1,013 bar)	11,21	kg/m ³
Ciepło parowania w temp. wrzenia	98,09	kJ/kg
Przewodność cieplna cieczy w temp. 25°C	0,053	W/ m×K
Lepkość dynamiczna w temp. 0°C	12,0·10 ⁻⁶	Pa×s
GWP	7000	-

Informacje ogólne

Dekafluorobutan to w normalnych warunkach atmosferycznych gaz bezbarwny i bezzapachowy, nietoksyczny i niepalny. Jest to związek bezpieczny dla warstwy ozonowej, natomiast uważa się go za gaz cieplarniany. Jest to związek bardzo trwały chemicznie, ale przy kontakcie z otwartym płomieniem może dojść do wytwarzania się niebezpiecznych dla zdrowia i środowiska substancji chemicznych np. fluorowodoru.

Należy unikać kontaktu tej substancji z litem, sodem, potasem, wapniem i barem.

Zastosowanie

Dekafluorobutan jest dość rzadko wykorzystywany jako czynnik chłodniczy, natomiast od dawna z powodzeniem stosuje się go jako czynnik gaśniczy (pod nazwą CEA 410) do zabezpieczenia pomieszczeń lub przestrzeni i ich wyposażenia. Jest stosowany do gaszenia pożarów typu A, B i C. Służy do ochrony przeciwpożarowej szaf sterowniczych, serwerowni komputerowych, central telefonicznych, archiwów, muzeów, agregatów prądotwórczych, komór silnikowych maszyn, pojazdów i statków, maszyn rolniczych, dygestoriów (wyciągów laboratoryjnych), rozdzielni elektrycznych oraz kanałów kablowych.

2.2.5. Perfluoropentan

Wzór chemiczny substancji: C₅F₁₂.

Numer CAS: 678-26-2.

Nazwa chemiczna substancji: 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,5-dodekafluoropentan, perfluoro-n-pentan.

Nazwy handlowe substancji: R-41-12, FC-87, PF-5050

Właściwości fizyczne

Tabela 2.2.5. Właściwości fizyczne C₅F₁₂.

Właściwość	Wartość	Jednostka
Masa molowa	288,00	kg/kmol
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	30,00	°C
Temperatura krytyczna	148,75	°C
Ciśnienie krytyczne	20,45	bar
Gęstość cieczy w temp. 25°C (1,013 bar)	1630,00	kg/m ³
Ciepło parowania w temp. wrzenia	87,99	kJ/kg
Przewodność cieplna cieczy w temp. 25°C	0,056	W/ m×K
Przewodność cieplna pary w temp. 25°C	0,012	W/ m×K
Lepkość dynamiczna cieczy w temp. 25°C	65,0·10 ⁻⁶	Pa×s

Właściwość	Wartość	Jednostka
GWP	7500	-

Informacje ogólne

Perfluoropentan to w normalnych warunkach atmosferycznych gaz bezbarwny i bezzapachowy, nietoksyczny i niepalny, chemicznie stabilny. Jest związkiem bezpiecznym dla warstwy ozonowej, natomiast wpływa na efekt cieplarniany.

Zastosowanie

Znalazł zastosowanie jako czynnik czyszczący i rozpuszczalnik w przemyśle elektrycznym. Jest stosowany tradycyjnie jako bezpośredni czynnik chłodniczy do zanurzeniowego chłodzenia podzespołów pracujących przy wysokich parametrach napięciowo-prądowych. Ze względu na swoje doskonałe właściwości dielektryczne, możliwość współdziałania z większością stosowanych powszechnie materiałów konstrukcyjnych oraz bardzo dobrą stabilność termiczną, stosuje się go jako zamiennik czynnika chłodniczego CFC-113.

2.2.6. Perfluoroheksan

Wzór chemiczny substancji: C_6F_{14} .

Numer CAS: 355-42-0.

Nazwa chemiczna substancji: 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-tetradekafluoroheksan, perfluoro-n-pentan.

Nazwa handlowa substancji: R-51-14, CEA-614, FC-72, Flutec PP1.

Właściwości fizyczne

Tabela 2.2.6. Właściwości fizyczne C_6F_{14} .

Właściwość	Wartość	Jednostka
Masa molowa	338,04	kg/kmol
Ciśnienie pary w temp. 25°C	0,30	bar
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	56,00	°C
Temperatura krytyczna (oszacowana)	176,0	°C
Ciśnienie krytyczne (oszacowana)	18,3	bar
Gęstość cieczy w temp. 25°C	1680,0	kg/m ³
Ciepło właściwe (p=const) w temp. 25°C	1100,0	J/kg×K
Ciepło parowania w temp. wrzenia	88,0	kJ/kg
Przewodność cieplna w temp. 25°C	0,057	W/ m×K
Lepkość dynamiczna w temp. 25°C	$6,40 \cdot 10^{-6}$	Pa×s
GWP	9000	-

Informacje ogólne

Tetradekafluoroheksan to w normalnych warunkach atmosferycznych gaz bezbarwny i bezzapachowy, nietoksyczny i niepalny, chemicznie stabilny. Jest związkiem bezpiecznym dla warstwy ozonowej, natomiast wpływa na efekt cieplarniany.

Zastosowanie

Tetradekafluoroheksan znalazł zastosowanie jako czynnik czyszczący i rozpuszczalnik w przemyśle elektronicznym. Jako bezpośredni czynnik chłodniczy, a także ze względu na swoje doskonałe właściwości dielektryczne, możliwość współdziałania z większością stosowanych powszechnie materiałów konstrukcyjnych oraz bardzo dobrą stabilność termiczną jest wykorzystywany do zastosowań specjalistycznych.

2.2.7. Perfluorocyklobutan

Wzór chemiczny substancji: C-C₄F₈.

Numer CAS: 115-25-3.

Nazwa chemiczna substancji: 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluorocyklobutan, oktafluorocyklobutan, perfluorocyklobutan, PFC-C318.

Nazwa handlowa substancji: Freon C 318, RC-318.

Właściwości fizyczne

Tabela 2.2.7. Właściwości fizyczne c-C₄F₈.

Właściwość	Wartość	Jednostka
Masa molowa	200,04	kg/kmol
Ciśnienie pary w temp. 25°C	3,13	bar
Temp. punktu wrzenia (1,013 bar)	-6,00	°C
Temperatura krytyczna	115,20	°C
Ciśnienie krytyczne	27,77	bar
Gęstość krytyczna	620,00	kg/m ³
Gęstość cieczy w temp. wrzenia (1,013 bar)	1637,00	kg/m ³
Gęstość pary nasyconej w temp. wrzenia (1,013 bar)	9,97	kg/m ³
Ciepło właściwe (p=const) w temp. 25°C (1,013 bar)	0,79	J/kg×K
Ciepło parowania w temp. wrzenia (1,013 bar)	117,12	kJ/kg
Przewodność cieplna cieczy w temp. -15°C	0,059	W/ m×K
Przewodność cieplna pary w temp. 25°C (1,013 bar)	0,012	W/ m×K
Lepkość dynamiczna w temp. 0°C	10,92·10 ⁻⁶	Pa×s
GWP	8700	-

Informacje ogólne

Perfluorocyklobutan to w normalnych warunkach atmosferycznych gaz bezbarwny, bezzapachowy, nietoksyczny i niepalny. Jest związkiem bezpiecznym dla warstwy ozonowej, natomiast wpływa na efekt cieplarniany. W przypadku ekspozycji na otwarty płomień następuje jego rozkład termiczny i wydzielają się substancje toksyczne, których korozyjność może być znacząco większa w obecności wilgoci.

Oddziaływanie z metalami i tworzywami sztucznymi

Perfluorocyklobutan współpracuje z wszystkimi metalami w normalnych temperaturach pracy (tj. aluminium, brązem, miedzią, stalą węglową i austenityczną) do około 300°C. W wyższej temperaturze niektóre metale mogą stać się katalizatorem rozkładu substancji w

postaci gazowej. Wyraźne ograniczenie dotyczy współpracy ze stopami o większej niż 2% zawartości magnezu, w szczególności w obecności wody.

W przypadku tworzyw sztucznych związek ten współpracuje z poliamidem (PA) i politetrafluoroetylenem (PTFE). Przy kontakcie z politrifluoroetylenem (PCTFE) następuje wyraźne pęcznienie materiału i możliwy jest ubytek masy w wyniku reakcji chemicznej.

W kontakcie z większością stosowanych elastomerów (NBR – kauczuk nitylowy, CR – chloroprenowy, EPDM – etylenowo-propylenowy) nie daje efektów ubocznych w postaci niszczenia danego materiału. W przypadku elastomerów pochodzenia chlorofluorowęglowodorowego może nastąpić pęcznienie.

Oddziaływanie z olejami

Stosowanie olejów naturalnych na bazie węglowodorów oraz fluorowęglowodorów jest niewskazane ze względu na znaczny ubytek masy w wyniku ekstrakcji lub reakcji chemicznej.

Oddziaływanie na organizm ludzki

Ekspozycja na perfluorocyklobutan i jego wdychanie, zależnie od stężenia w powietrzu, mogą spowodować problemy oddechowe. Oprócz tego mogą wystąpić bóle i zawroty głowy, nudności i wymioty, uszkodzenie układu krążenia – głównie serca.

Jako gaz cięższy od powietrza wypiera tlen, co w niewietrzonych pomieszczeniach, na skutek zmniejszenia ilości tlenu, może prowadzić do ryzyka uduszenia.

Zastosowanie

Oktafluorocyklobutan jest wykorzystywany jako wszechstronny czynnik wytrawiający w produkcji półprzewodników, ale także do selektywnego trawienia dwutlenku krzemu lub warstw krzemowych. Jako bardzo dobry środek czyszczący znalazł zastosowanie w produkcji mikroprocesorów komputerowych. Wykorzystuje się go jako składnik czynnika chłodniczego – mieszaniny R405A (R22/R125A/R142B/RC318) w ilości 42,5%. Jednakże ze względu na jego dodatnią wartość współczynnika ODP, czynnik R405A będzie całkowicie usunięty ze stosowania po 2015 roku.

Literatura

- [1] Czynnik chłodniczy R403B – Termo Schiessl – materiały informacyjne dystrybutora.
- [2] DuPont™ Zyrion® 8020 (c-C4F8) Chamber Cleaning Gas – A Practical and Economical Solution for PECVD Tools – materiały informacyjne producenta.
- [3] Ganesan A.L., Miller B.R. i in.: Perfluorocarbons in the global atmosphere: tetrafluoromethane, hexafluoroethane, and octafluoropropane. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 6485-6536, 2010.
- [4] Informacje dla operatorów urządzeń zawierających fluorowane gazy cieplarniane – materiały informacyjne Biura Ochrony Warstwy Ozonowej i Klimatu.
- [5] Schwaab K., Dettling F. i in.: Fluorinated Greenhouse Gases in Products and Processes – Technical Climate Protection Measures. Report of the Federal Environmental Agency, 20 February 2004. Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt).
- [6] Urządzenie gaśnicze SAVAL CEA 410 SYSTEM. DT/11/02, Edycja 2, Listopad 2002.
- [7] www.airliquide.com – materiały informacyjne producenta perfluorowęglowodorów.
- [8] www.lindeus.com – materiały informacyjne dotyczące bezpieczeństwa stosowania perfluorowęglowodorów.

- [9] www.refrigerants.dupont.com: DuPont™ ISCEON® MO49 – materiały informacyjne producenta.
- [10] 3M Fluorinert™ Electronic Liquid FC-87. Product Information.
- [11] 3M Fluorinert™ Electronic Liquid FC-72. Product Information.

2.3. Heksafluorek siarki

Heksafluorek siarki (sześćfluorek siarki) to chemicznie i termicznie stabilna substancja o silnych cechach dielektrycznych. Z tego powodu jest przede wszystkim stosowany jako izolator oraz substancja w postaci gazu o podwyższonym ciśnieniu gasząca łuk elektryczny w sprzęcie wysokiego napięcia. Sześćfluorek siarki w czystej postaci jest substancją nietoksyczną. Toksyczne natomiast mogą być produkty jego rozpadu. Szacuje się, że około roku 2000 na świecie w urządzeniach elektroenergetycznych znajdowało się pomiędzy 11 a 22 tys. ton SF₆ [4], a wycieki z urządzeń były grubo poniżej 0,1% tej wagi.

2.3.1. Właściwości

Gazowy sześćfluorek siarki to substancja bezbarwna, bezzapachowa, niepalna, niewybuchowa i nierozpuszczająca się w wodzie. Jest jednym z najtrudniej wchodzących w reakcje związków chemicznych. Właściwie, w warunkach normalnych, sześćfluorek siarki nie wchodzi w reakcje z żadnym znanym związkiem chemicznym.

Tabela 2.3.1. Podstawowe właściwości sześćfluorku siarki [4]

Właściwość	Wartość	Jednostka
Wzór chemiczny	SF ₆	-
Masa cząsteczkowa	146,05	g/mol
Temperatura rozkładu	500	°C
Gęstość gazu (25°C, 1,013 bara)	6,14	kg/m ³
Przewodność cieplna gazu (25°C, 1,013 bara)	0,0136	W/m·K
Prędkość dźwięku gazu (25°C, 1,013 bara)	136	m/s
Ciepło właściwe gazu (c _p) (25°C, 1,013 bara)	96,60	J/mol·K
Temperatura punktu krytycznego	45,55	°C
Gęstość punktu krytycznego	739	kg/m ³
Ciśnienie punktu krytycznego	3,78	MPa
Przenikalność dielektryczna gazu (25°C, 1,013 bara)	1,00204	-
Krytyczne natężenie pola odniesione do wartości ciśnienia	89	V/m·Pa
Współczynnik strat dielektrycznych tan δ	<2·10 ⁻⁷	-
Numer CAS	2551-62-4	-
Numer UN	1080	-
Numer EC	219-854-2	-
GWP ⁵	22200	-

Nowy sześćfluorek siarki do zastosowań technicznych zgodnie z obowiązującymi normami [4] może zawierać zanieczyszczenia. Maksymalny poziom zanieczyszczeń został przedstawiony w tabeli 2.3.2.

⁵ Ponieważ GWP dla SF₆ jest różny w zależności od metody badawczej, norma zaleca, aby korzystać z aktualnych publikacji IPCC – Intergovernmental Panel of Climate Change. W chwili obecnej IPCC podaje, że GWP₁₀₀ wynosi 22800, jednak w rozporządzeniu WE jest 22 200.

Tabela 2.3.2. Maksymalny poziom zanieczyszczeń w nowym SF₆

Substancja	Maksymalny poziom w ppm wagowych
CF ₄	500
O ₂ +N ₂	500
Woda	15
Produkty kwaśne (wyrażone jako HF)	0,3
Fluorki hydrolizujące (wyrażone jako HF)	1,0

Sześćciofluorek siarki dostępny jest na rynku w zbiornikach różnych rozmiarów. Ciśnienie w zbiorniku zazwyczaj nie przekracza 2,2 MPa. Butle, jak wszystkie z gazami technicznymi, wymagają ostrożnej obsługi oraz magazynowania w chłodnym, suchym i dobrze wentylowanym pomieszczeniu. Ze względu na fakt, że SF₆ jest cięższy od powietrza, w razie wycieku może powodować wypchnięcie powietrza z zamkniętego pomieszczenia, co w konsekwencji może doprowadzić do uduszenia się ludzi w nim znajdujących – tak zwanego utonięcia w gazie. Z tego powodu zalecane jest nawet, aby butle w celu uniknięcia takiej sytuacji znajdowały się na zewnątrz pomieszczeń.

Sześćciofluorek siarki nie jest toksyczny. Przeprowadzono nawet eksperymenty, w których ludzie oddychali mieszaniną 20% tlenu i 80% SF₆ i nic im się nie stało. Jednak zgodnie z obowiązującymi normami, w pomieszczeniach, gdzie pracują ludzie, stężenie SF₆ nie może przekraczać 1000 ppm. Jest to wartość graniczna dla wszystkich nietoksycznych substancji. Dlatego też podczas pracy z SF₆ należy zawsze sprawdzać połączenia rurowe, zawory oraz oprzyrządowanie (zwłaszcza ciśnieniomierze). Należy także używać rękawic oraz okularów ochronnych, gdyż SF₆ podczas rozprężania może powodować odmrożenia.

W miejscach zagrożonych wyciekiem SF₆ należy unikać ognia. Nie wolno także tam spawać ani palić tytoniu. Wynika to z faktu, że w temperaturze powyżej 500 °C SF₆ ulega rozkładowi, a to powoduje, że mogą powstać toksyczne produkty rozpadu. W zamkniętych pomieszczeniach, w których znajdują się urządzenia z SF₆, należy stosować systemy monitorowania poziomu stężenia.

Toksyczne produkty rozkładu SF₆ w podwyższonych temperaturach

Jak już zostało wspomniane SF₆ nie jest toksyczny; jednak w wyniku działania podwyższonych temperatur (powyżej 500 °C) dochodzi do rozpadu cząsteczki, a to z kolei może powodować powstawanie toksycznych produktów. Ponieważ SF₆ jest przede wszystkim stosowany jako gaz izolujący i gaszący łuk w urządzeniach wysokich napięć, dalsza uwaga zostanie skupiona jedynie na tych zastosowaniach. W urządzeniach elektroenergetycznych SF₆ może pracować w następujących warunkach[4].

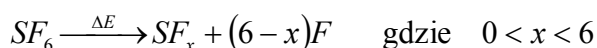
- SF₆ znajduje się w obudowie, w której nie ma aktywnych części wyłącznika i obudowa ta nie jest połączona z obudową wyłącznika w taki sposób, aby zachodziła wymiana gazu. To powoduje, że rozkład gazu wewnątrz obudowy jest zerowy lub niewielki i prawie nie powstają stałe produkty rozkładu.
- SF₆ znajduje się w obudowie zawierającej aktywne części wyłącznika lub w obudowie mającej połączenie z takim przedziałem. W wyniku pojawiania się łuku elektrycznego podczas wyłączania może dochodzić do rozpadu SF₆. To spowoduje, że będziemy mieć do czynienia ze średnim rozkładem cząsteczek, a ilość i rodzaj produktów stałych będzie zależeć od liczby i wartości wyłączanych prądów.
- SF₆ znajduje się w obudowie, w której wystąpił łuk awaryjny, lecz nie nastąpiło rozszczelnienie ani nie otworzył się zawór bezpieczeństwa. Stan gazu jest nieznany dopóki się

go nie zbada; jednak należy przypuszczać, że rozkład będzie bardzo duży. Jeśli chodzi o produkty stałe rozpadu, to należy się spodziewać dużej ich ilości. Natomiast trudno ocenić, co to będą za produkty, ponieważ w dużej mierze będzie to zależało od tego, jaki materiał zostanie podgrzany przez łuk awaryjny.

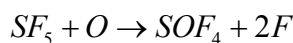
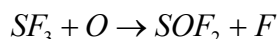
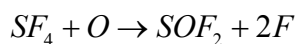
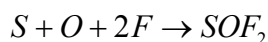
- SF₆ znajduje się w obudowie, w której wystąpił łuk awaryjny, który spowodował rozszczelnienie się obudowy lub otworzenie zaworu bezpieczeństwa. Ponieważ gaz ucieknie do otoczenia, wewnątrz można się spodziewać dużej ilości produktów stałych.

Jeżeli urządzenie działało bez wystąpienia łuku awaryjnego, to badania pokazują [4], że po 10 latach pracy w czystym gazie SF₆ znajduje się 600 ppm CF₄, a poziom SOF₂ oraz SO₂F₂ jest pomijalny. Wynika to z faktu, że podczas normalnej pracy jest niewiele wyłączeń dużych prądów, a odbudowy gazowe są dodatkowo wyposażone w adsorbery, które adsorbują toksyczne substancje wytwarzane podczas pracy.

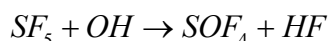
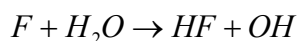
W przypadku, gdy SF₆ zostanie poddany wysokiej temperaturze (np. łuk awaryjny), to rozkład cząsteczki i powstawanie toksycznych produktów zachodzi etapami. Pierwsza faza to dostarczenie energii do cząsteczki, która powoduje jej rozpad.



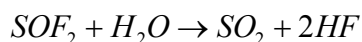
Produkty rozpadu wchodzi w reakcję z otoczeniem. Mogą powstać takie produkty, jak: CuF₂, AlF₃, WF₃, CF₄, SF₄. Jeśli w otoczeniu będzie dostępny tlen to:



Jeśli będzie dostęp do pary wodnej to:



a gdy para wodna jest cały czas dostępna, hydroliza będzie kontynuowana to:



Za najbardziej toksyczną substancję rozpadu SF₆ uważa się fluorek tionylu (SOF₂), który z kolei może w wyniku hydrolizy zamienić się na kolejne toksyczne związki: dwutlenek siarki (SO₂) oraz fluorowodor (HF).

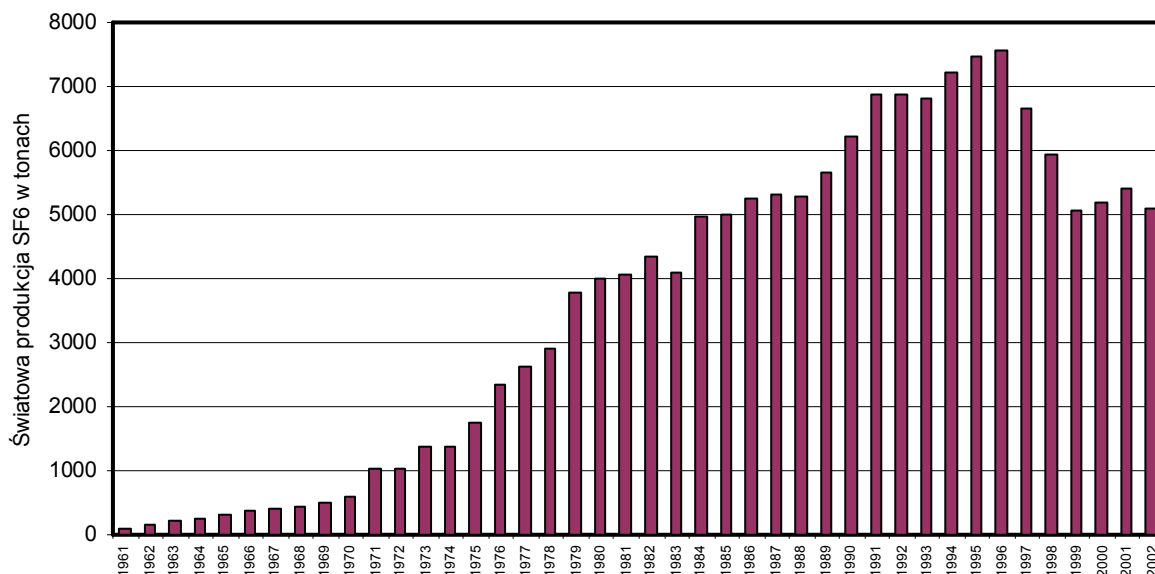
Metody neutralizacji produktów rozpadu SF₆

Do neutralizacji toksycznych produktów rozpadu SF₆ używa się roztwory wodne:

- wapna Ca(OH)₂ o stężeniu nasycenia (około 0,13 kg/100 l wody);
- węglanu sodowego Na₂CO₃ o stężeniu 1-14 kg/100 l wody;
- kwaśnego węglanu sodowego NaHCO₃ o stężeniu 1 kg/100 l wody.

Produkcja SF₆

Ze względu na oryginalne właściwości SF₆ zapotrzebowanie na ten związek od lat 60. XX wieku rósł wykładniczo (rysunek 2.2.). Dopiero od momentu, w którym stało się jasne, że będą obostrzenia prawne związane z wykorzystywaniem SF₆, zaczęto szukać nowych produktów w celu zastąpienia stosowanego dotychczas SF₆. Na rysunku poniżej przedstawiono produkcję SF₆ w latach 1961-2002 [8].



Rys. 2.2. Globalna Produkcja SF₆ [8].

2.3.2. Zastosowanie

Heksafluorek siarki nie jest stosowany w chłodnictwie ani w budownictwie jako środek spieniający. Jego główne zastosowania wynikają z jego właściwości dielektrycznych. Jest stosowany głównie w przemyśle elektrycznym w technice wysokich napięć.

Przemysł elektryczny

W przemyśle elektrycznym stosuje się SF₆ jako medium dielektryczne. Jest gazem izolującym w urządzeniach elektroenergetycznych: w rozdzielnicach, wyłącznikach, transformatorach, kablach wysokiego napięcia. Wynika to z faktu, że ma bardzo dobre właściwości gaszenia łuku elektrycznego. Wykorzystuje się tam następujące właściwości SF₆:

- wysoką wytrzymałość elektryczną;
- bardzo dobrą zdolność gaszenia łuku;
- wysoką stabilność chemiczną i nietoksyczność.

Przemysł metalurgiczny – magnez

Heksafluorek siarki jest wykorzystywany jako atmosfera ochronna w przemyśle magnezowym. Stosowany jest podczas robienia odlewów z magnezu. Zastąpił on wcześniej powszechnie stosowany dwutlenek siarki (SO₂). Zadaniem SF₆ jest niedopuszczenie do gwałtownego utleniania się magnezu w kontakcie z tlenem atmosferycznym.

Zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 od dnia 1 stycznia 2008 r. zabrania się stosowania heksafluorku siarki lub jego preparatów w procesie odlewania magnezu, z wyjątkiem przypadków, w których ilość zastosowanego heksafluorku siarki nie przekracza 850 kg rocznie.

Przemysł metalurgiczny – aluminium

SF₆ używany był także w przemyśle aluminiowym do odgazowywania aluminium, jednakże pod koniec lat 90. XX wieku zaprzestano stosowania tej technologii [2].

Przemysł elektroniczny

Plazma utworzona z SF₆ jest używana przy produkcji półprzewodników jako substancja wytrawiająca.

Jako gaz znakujący

Ze względu na to, że SF₆ nie wchodzi praktycznie w żadne reakcje chemiczne i jest bardzo trwałą substancją, był wykorzystywany w meteorologii jako gaz znakujący. Drugim powodem wykorzystywania go jest jego bardzo łatwa jonizacja, co powoduje, że jest on łatwy do wykrycia, nawet na poziomie 0,1 ppm. Te właściwości spowodowały, że używa się go jako gazu sprawdzającego jakość instalacji wentylacyjnych w kopalniach [4], a także jako gazu służącego do wykrywania nieszczelności w szczelnych systemach ciśnieniowych [4].

Jako izolator akustyczny oraz izolator drgań

Ze względu na bardzo niewielką prędkość dźwięku w SF₆, jest wykorzystywany on w technikach związanych z wyciszaniem hałasów. Był stosowany jako wypełniacz pomiędzy szybami w oknach dźwiękoszczelnych [2]. Należy przy tym pamiętać, że zgodnie z rozporządzeniem (WE) 842/2006 od 4 lipca 2007 r. nie można wprowadzać takich okien na rynek okien użytku domowego, a od 4 lipca 2008 r. nie można wprowadzać na rynek jakichkolwiek okien z SF₆. Ze względu na te właściwości był stosowany także jako izolator drgań i wypełniało się nim między innymi:

- opony ciężarówek (głównie w Niemczech);
- piłki do tenisa ziemnego;
- kieszenie gazowe w podszwach obuwia sportowego.

Zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 od dnia 4 lipca 2007 r. zabrania się stosowania heksafluorku siarki lub jego preparatów do napełniania opon pojazdów, a od 4 lipca 2006 r. obowiązuje zakaz wprowadzania na rynek sprzętu sportowego z wypełnieniem w postaci SF₆.

Medycyna

W medycynie SF₆ stosuje się przede wszystkim w chirurgii oka oraz w pewnym rodzaju ultrasonografu. W ultrasonografii jest stosowany jako gaz kontrastujący – wprowadzony do krwioobiegu bardzo dobrze uwydatnia na ekranie naczynia krwionośne [7]. Wykorzystuje się go także w aparaturze medycznej (w aparatach rentgenowskich, w aparatach do leczenia odmy płucnej).

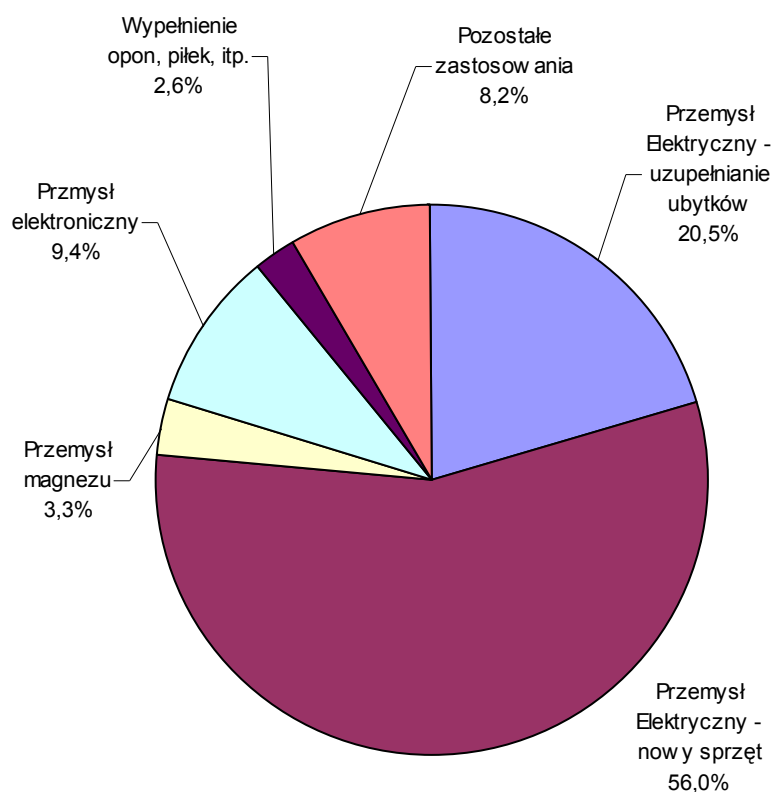
Pozostałe zastosowania

SF₆ ze względu na swoje specyficzne właściwości znalazł szereg oryginalnych zastosowań. Ze względu na fakt, że zużycie substancji w nich jest znikome, wymienione poniżej są raczej jako ciekawostki.

SF₆ stosowany jest jako reagent tworzący wysokie ciśnienie w zamkniętym obiegu Rankina w systemie napędowym. Ponieważ reaguje z zestalonym litem używany jest w amerykańskich torpedach „Mark 50 torpedo” jako napęd.

Jest używany do podnoszenia ciśnienia w falowodach systemów radarowych. Wykorzystuje się go też w przyrządach naukowych (w mikroskopach elektronowych, w elektrostatycznych akceleratorach cząstek).

Na rysunku 2.3. przedstawione zostało zużycie SF₆ w 1999 roku z podziałem na kategorie. Jak można zaobserwować, prawie 80% pochłania przemysł elektryczny.



Rys. 2.3. Podział wykorzystania SF₆ w 1999 roku z podziałem na kategorie [8]

Literatura

- [1] Hurly J.J., Defibaugh D.R., Moldover M. R., *Thermodynamic properties of Sulfur Hexafluoride*, International Journal of Thermophysics, Vol. 21, No. 3, 2000, pp. 739-765;
- [2] Olivier J., Bakker J., Wouda J. W., Bitsh R., Maiss M., *Global emission sources of greenhouse gas emissions from industrial processes: SF₆*, Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, pp. 285-295;
- [3] Piechocki A., *Sześćciofluorek siarki (SF₆) w urządzeniach elektroenergetycznych*, Wersja internetowa: <http://apiechocki.webpark.pl/>;
- [4] PN-E-06115:2000 *Wysokonapięciowa aparatura rozdzielcza i sterownicza. Użytkowanie i postępowanie z sześćciofluorkiem siarki (SF₆) w wysokonapięciowej aparaturze rozdzielczej*;
- [5] PN-EN 60376:2006 *Wymagania dotyczące technicznego sześćciofluorku siarki (SF₆) stosowanego w urządzeniach elektrycznych*.

- [6] Rozporządzenie komisji (WE) nr 305/2008 z dnia 2 kwietnia 2008 r. *ustanawiające na mocy rozporządzenia (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, minimalne wymagania i warunki dotyczące wzajemnego uznawania i certyfikacji personelu dokonującego odzysku fluorowanych gazów cieplarnianych z rozdzielnic wysokiego napięcia*;
- [7] Scheehle E., *Sulfur Hexafluoride (SF6) use in Non-Utility and Non-Semiconductor Applications*, California Air Resources Board, February 2008;
- [8] Smythe K. D., *Production and Distribution of SF6 by End-Use Application*, RAND Environmental Science & Policy Center, 1200 South Hayes Street, Arlington, Virginia 22202.

3. Opis wpływu fluorowanych gazów cieplarnianych na efekt cieplarniany.

Wymiana energii cieplnej z otoczeniem odbywa się na Ziemi prawie wyłącznie poprzez promieniowanie elektromagnetyczne. Najistotniejsza dla bilansu energetycznego Ziemi jest docierająca do niej ilość promieniowania słonecznego. Inne rodzaje energii, które zmieniają się w energię cieplną i ogrzewają powierzchnię Ziemi (np. energia geotermalna, energia pływów, energia rozpadów promieniotwórczych, energia spalania paliw kopalnych), są mniej istotne od energii promieniowania słonecznego.

Zaburzenie bilansu cieplnego poprzez zatrzymywanie części promieniowania podczerwonego w atmosferze Ziemi przez gazy cieplarniane (pochodzące tak ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych), które powodują w ten sposób wzrost temperatury na Ziemi, jest nazwane efektem cieplarnianym.

Bardziej szczegółowy opis mechanizmu działania efektu cieplarnianego został przytoczony poniżej.

Strumień promieniowania słonecznego dochodzącego do górnych warstw atmosfery wynosi około 1366 W/m^2 powierzchni prostopadłej do promieniowania (jest to tzw. stała słoneczna). Po uwzględnieniu kulistego kształtu Ziemi odpowiada to około 342 W/m^2 powierzchni Ziemi i mocy $1,74 \cdot 10^{17} \text{ W}$ dostarczanej średnio całej planecie.

Widmo promieniowania słonecznego jest zbliżone do promieniowania ciała doskonale czarnego o temperaturze 5250°C , a większość energii promieniowania słonecznego przypada na światło widzialne i bliską podczerwień.

Promieniowanie słoneczne jest częściowo odbijane. Albedo Ziemi obserwowane z kosmosu (na szczycie atmosfery) wynosi około 31% (107 W/m^2), w tym atmosfera (chmury, pyły i gazy) odbija 22% (77 W/m^2), a 9% (30 W/m^2) powierzchnia Ziemi.

Pozostałe 69% promieniowania (235 W/m^2) jest absorbowane w atmosferze i na powierzchni Ziemi, w tym:

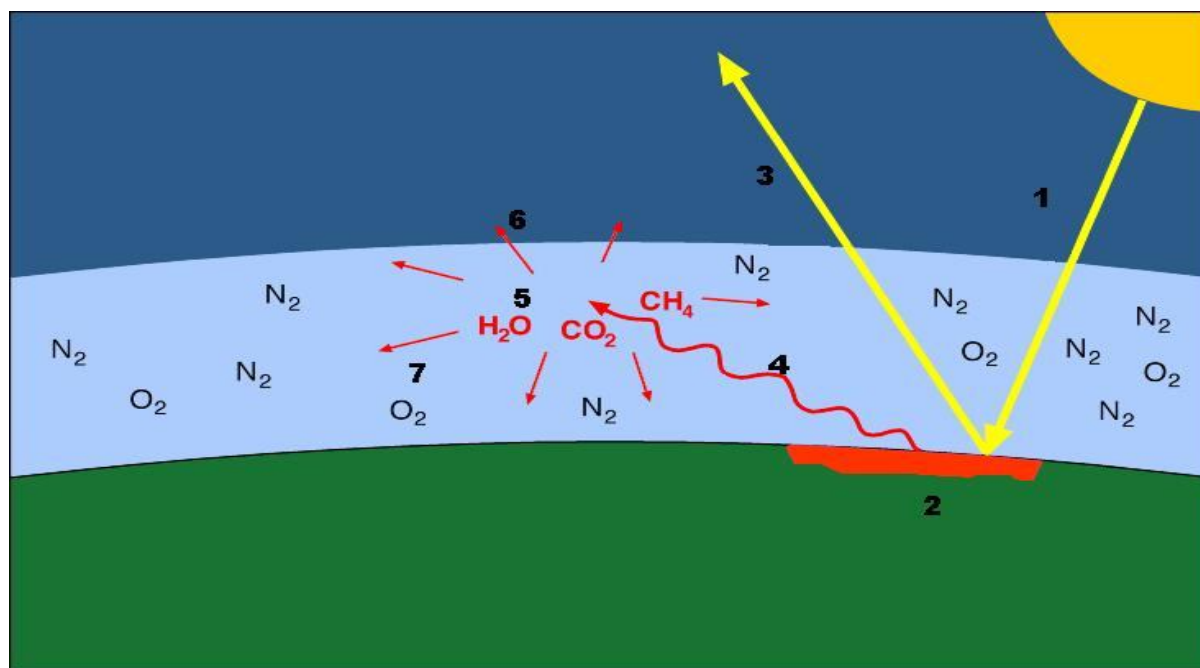
- 16% przez atmosferę (większość promieniowania ultrafioletowego),
- 3% przez chmury (łącznie 67 W/m^2),
- 50% (168 W/m^2) przez powierzchnię Ziemi.

Pochłonięte promieniowanie (około $1,2 \cdot 10^{17} \text{ W}$) ogrzewa atmosferę, oceany i lądy, a jego niewielka część poprzez fotosyntezę dostarcza energii do życia. Należy również podkreślić, że zachodzą duże zmiany w dobowych, sezonowych i regionalnych wartościach, zarówno odbicia, jak i pochłaniania.

Podsumowując, na szczycie atmosfery bilans energetyczny to 342 W/m^2 dochodzącego promieniowania słonecznego i taka sama ilość promieniowania wysyłanego w przestrzeń kosmiczną, na które przypada 107 W/m^2 promieniowania słonecznego odbitego oraz 235 W/m^2 promieniowania podczerwonego wyemitowanego przez układ atmosfera – Ziemia.

Bezchmurna atmosfera ziemską silnie pochłania promieniowanie podczerwone (termiczne) emitowane przez powierzchnię Ziemi, którego maksimum przypada na około $10 \mu\text{m}$, z wyjątkiem wąskiego zakresu fal o długości $8\text{-}14 \mu\text{m}$, które dobrze przechodzą przez atmosferę. Zakres ten, dla którego atmosfera jest prawie całkowicie przezroczysta, został nazwany "oknem atmosferycznym". Chmury, pyły oraz gazy cieplarniane, pochłaniając promieniowanie z tego zakresu, "przymykają" podczerwone okno atmosferyczne, a przez to zwiększają efekt cieplarniany. W przypadku czystej atmosfery znaczna część promieniowania ziemskiego ucieka bezpośrednio do przestrzeni kosmicznej (około 100 W/m^2). Para wodna w atmosferze (zwłaszcza w atmosferze tropikalnej, gdzie jest jej najwięcej) pochłania większość promieniowania podczerwonego i emituje je częściowo z powrotem ku powierzchni Ziemi, w wyniku czego średnia ilość energii odchodzącej do przestrzeni kosmicznej bezpośrednio z Ziemi zmniejsza się do 40 W/m^2 .

Schemat mechanizmu efektu cieplarnianego został przedstawiony na rys. 3.1. (gdzie: 1 – promieniowanie słoneczne, 2 – pochłonięte promieniowanie słoneczne przez powierzchnię Ziemi, 3 – odbite promieniowanie słoneczne, 4 – promieniowanie podczerwone wyemitowane przez powierzchnię Ziemi, 5 – gazy cieplarniane, 6 – część promieniowania podczerwonego, która przechodzi przez atmosferę i dociera do przestrzeni kosmicznej, 7 – część promieniowania podczerwonego pochłonięta i odbita w kierunku powierzchni Ziemi przez gazy cieplarniane).



Rys. 3.1. Schemat mechanizmu tworzenia się efektu cieplarnianego

Wpływ różnych gazów na efekt cieplarniany może zostać opisany przez zjawisko wymuszania promieniowania (ang. radiative forcing). Jest to zmiana pomiędzy ilością promieniowania dochodzącego do atmosfery oraz z niej wychodzącego powodowana przez dany gaz. Dodatnie wymuszenie promieniowania wpływa na ogrzanie powierzchni Ziemi, natomiast ujemne na jej wychłodzenie.

Najbardziej popularnym współczynnikiem opisującym wpływ danego gazu na efekt cieplarniany jest GWP (z ang. Global Warming Potential). Współczynnik GWP jest indeksem właściwym dla każdego gazu, który wyraża jego wpływ na ocieplenie klimatu w stosunku do wpływu na to zjawisko dwutlenku węgla, który liczbowo ustalono jako 1. Innymi słowy GWP informuje nas, o ile efekt cieplarniany spowodowany przez daną substancję przewyższa efekt spowodowany przez CO₂, uznany za punkt odniesienia; jest obliczany w odniesieniu do oddziaływania na efekt cieplarniany w okresie 100 lat 1 kilograma (kg) danego gazu w stosunku do takiego działania 1 kilograma CO₂.

GWP umożliwia porównanie skutków emisji i redukcji różnych gazów cieplarnianych. Według IPCC⁶ wartość GWP jest zazwyczaj liczona z niepewnością wynoszącą ± 35 proc.

GWP zależy m. in. od następujących czynników:

⁶ Intergovernmental Panel on Climate Change - Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu - organizacja założona w 1988 przez dwie organizacje Narodów Zjednoczonych – Światową Organizację Meteorologiczną (WMO) oraz Program Środowiskowy Organizacji Narodów Zjednoczonych (UNEP) w celu oceny ryzyka związanego z wpływem człowieka na zmianę klimatu. Głównymi dokumentami publikowanymi przez IPCC są raporty dotyczące zmian klimatycznych. Pierwszy z nich ukazał się w 1990 roku (w 1992 wydano suplement). Kolejne ukazywały się w roku 1995, 2001 i 2007. Na 2014 planowany jest kolejny raport.

- absorpcji promieniowania podczerwonego przez dany gaz,
- długości “życia” w atmosferze danego gazu.

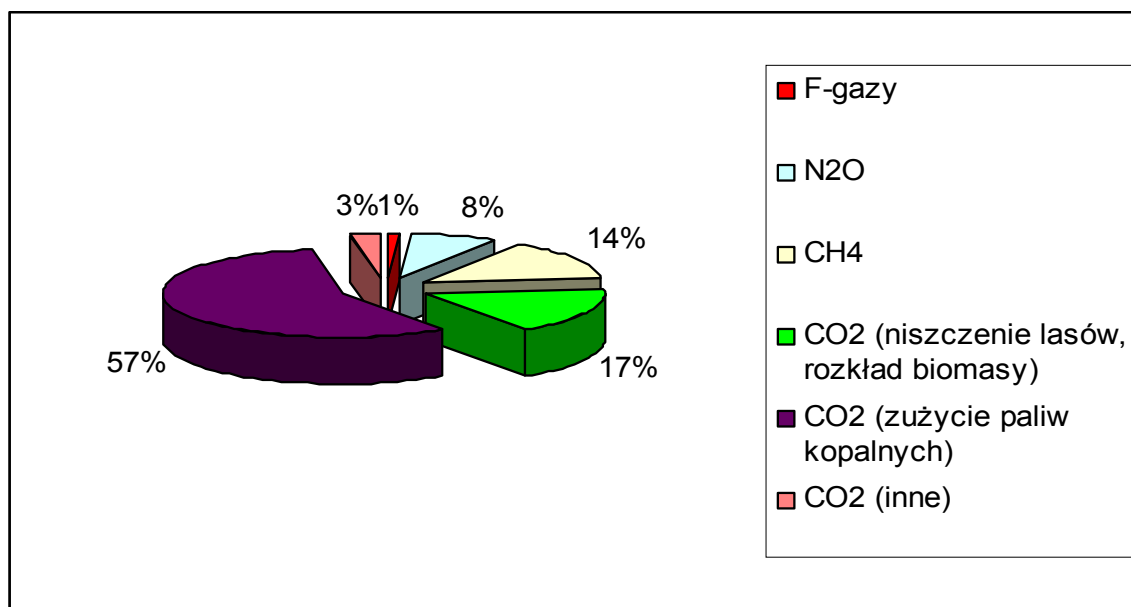
Strony UNFCCC (Ramowa Konwencja Narodów Zjednoczonych w Sprawie Zmian Klimatu) uzgodniły, że najlepszym rozwiązaniem jest korzystanie z GWP na podstawie obserwacji z ostatnich 100 lat.

F-gazy jako substancje o wysokim GWP mają wpływ na efekt cieplarniany.

Porównanie GWP różnych fluorowanych gazów cieplarnianych w odniesieniu do horyzontu czasowego (dla 20, 100 i 500 lat) zostało przedstawione w tabeli 3.1, natomiast globalna emisja antropogeniczna gazów cieplarnianych w 2004 r., w tym fluorowanych gazów cieplarnianych została przedstawiona na rys. 3.2.

Tabela 3.1 Porównanie GWP różnych fluorowanych gazów cieplarnianych w odniesieniu do horyzontu czasowego (dla 20, 100 i 500 lat) [2]

Nazwa	Wzór chemiczny	Długość życia (w latach)	Współczynnik ocieplenia globalnego w odniesieniu do horyzontu czasowego (dla 20, 100 i 500 lat)		
			20	100	500
Wodorofluorowęglowodory					
HFC-23	CHF ₃	270	12,000	14,800	12,200
HFC-32	CH ₂ F ₂	4,9	2,330	675	205
HFC-125	CHF ₂ CF ₃	29	6,350	3,500	1,100
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	14	3,830	1,430	435
HFC-143a	CH ₃ CF ₃	52	5,890	4,470	1,590
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	1,4	437	124	38
HFC-227ea	CF ₃ CHF ₂ CF ₃	34,2	5,310	3,220	1,040
HFC-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	240	8,100	9,810	7,660
HFC-245fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	7,6	3,380	1030	314
HFC-365mfc	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	8,6	2,520	794	241
HFC-43-10mee	CF ₃ CHFCH ₂ CF ₂ CF ₃	15,9	4,140	1,640	500
Perfluorowęglowodory					
PFC-14	CF ₄	50,000	5,210	7,390	11,200
PFC-116	C ₂ F ₆	10,000	8,630	12,200	18,200
PFC-218	C ₃ F ₈	2,600	6,310	8,830	12,500
PFC-318	c-C ₄ F ₈	3,200	7,310	10,300	14,700
PFC-3-1-10	C ₄ F ₁₀	2,600	6,300	8,860	12,500
PFC-4-1-12	C ₅ F ₁₂	4,100	6,510	9,160	13,300
PFC-5-1-14	C ₆ F ₁₄	3,200	6,600	9,300	13,300
PFC-9-1-18	C ₁₀ F ₁₈	>1,000	>5,500	>7,500	>9,500
heksafluorek siarki	SF ₆	3,200	16,300	22,800	32,600



Rys. 3.2 Globalna emisja antropogeniczna gazów cieplarnianych w 2004 r. [1]

Należy jednocześnie mieć na uwadze, że zgodnie z *The Summary for Policymakers "Special Report on Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System"* opublikowanym przez IPCC w kwietniu 2005 roku zjawisko wymuszania promieniowania przez HFC będzie stanowiło poniżej 1% wymuszania promieniowania spowodowanego przez wszystkie gazy cieplarniane w 2015 roku. Na tle pozostałych gazów cieplarnianych roczna emisja HFC będzie stanowiła ok. 2% ogólnej emisji gazów cieplarnianych w skali roku.

Literatura

- [1] IPCC 4th Assessment Report: Climate Change 2007: Synthesis Report, Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.), IPCC, Geneva, Switzerland
- [2] Climate Change 2007: Working Group I: The Physical Science Basis, Chapter 2: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

4. Omówienie obowiązków przedsiębiorców wynikających z rozporządzenia (WE) nr 842/2006

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 842/2006 z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych (Dz. U. UE L 161 z 14.06.2006, str. 1) swoim zakresem obejmuje m. in. podmioty prowadzące działalność gospodarczą w zakresie produkcji i usług związanych ze stosowaniem niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych, a także z obrotem tymi gazami. Rozporządzenie (WE) nr 842/2006 odnosi się także do podmiotów użytkujących produkty, urządzenia i systemy zawierające te gazy oraz dokonujących obrotu nimi.

Ministerstwo Środowiska szacuje, że ww. rozporządzenie obejmuje w Polsce ok. 250 tys. urządzeń, natomiast liczba podmiotów nim objętych jest znacznie mniejsza, ponieważ wiele podmiotów, np. supermarkety, centra handlowe i in. traktuje się jako „operatorów”⁷ licznych urządzeń.

Przy omawianiu obowiązków przedsiębiorców, które zawarte są w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006, należy mieć również na uwadze rozporządzenia wykonawcze do ww. aktu prawnego uszczegółwiającego jego zapisy. Są to:

- [1] rozporządzenie Komisji (WE) nr 1493/2007 z dnia 17 grudnia 2007 r. *określające, zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, format sprawozdań, które mają być składane przez producentów, importerów i eksporterów niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych* (Dz. U. UE L 332 z 18.12.2007, str. 7-24);
- [2] rozporządzenie Komisji (WE) nr 1494/2007 z dnia 17 grudnia 2007 r. *określające, zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, formę etykiet oraz dodatkowe wymogi dotyczące etykietowania produktów i urządzeń zawierających niektóre fluorowane gazy cieplarniane* (Dz. U. UE L 332 z 18.12.2007, str. 25-26);
- [3] rozporządzenie Komisji (WE) nr 1497/2007 z dnia 18 grudnia 2007 r. *ustanawiające zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady standardowe wymogi w zakresie kontroli szczelności w odniesieniu do stacjonarnych systemów ochrony przeciwpożarowej zawierających niektóre fluorowane gazy cieplarniane* (Dz. U. UE L 333 z 19.12.2007, str. 4-5);
- [4] rozporządzenie Komisji (WE) nr 1516/2007 z dnia 19 grudnia 2007 r. *ustanawiające, zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady standardowe wymogi w zakresie kontroli szczelności w odniesieniu do stacjonarnych urządzeń chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz pomp ciepła zawierających niektóre fluorowane gazy cieplarniane* (Dz. U. UE L 335 z 20.12.2007, str. 10-12);
- [5] rozporządzenie Komisji (WE) nr 303/2008 z dnia 2 kwietnia 2008 r. *ustanawiające, na mocy rozporządzenia (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, minimalne wymagania i warunki dotyczące wzajemnego uznawania certyfikacji przedsiębiorstw i personelu w odniesieniu do stacjonarnych urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła zawierających fluorowane gazy cieplarniane* (Dz. U. UE L 92 z 3.4.2008, str. 3 -11);
- [6] rozporządzenie Komisji (WE) nr 304/2008 z dnia 2 kwietnia 2008 r. *ustanawiające, na mocy rozporządzenia (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, minimalne wymagania i warunki dotyczące wzajemnego uznawania certyfikacji przed-*

⁷ Pojęcie „operatora” zostało szerzej omówione w rozdziale 5

- siębiorstw i personelu w odniesieniu do stacjonarnych systemów ochrony przeciwpożarowej i gaśnic zawierających niektóre fluorowane gazy cieplarniane* (Dz. U. UE L 92 z 3.4.2008, str.12-16);
- [7] rozporządzenie Komisji (WE) nr 305/2008 z dnia 2 kwietnia 2008 r. *ustanawiające, na mocy rozporządzenia (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, minimalne wymagania i warunki dotyczące wzajemnego uznawania certyfikacji personelu dokonującego odzysku fluorowanych gazów cieplarnianych z rozdzielnic wysokiego napięcia* (Dz. U. UE L. 92 z 3.4.2008, str. 17-20);
- [8] rozporządzenie Komisji (WE) nr 306/2008 z dnia 2 kwietnia 2008 r. *ustanawiające na mocy rozporządzenia (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady minimalne wymagania i warunki wzajemnego uznawania certyfikacji personelu dokonującego odzysku rozpuszczalników na bazie fluorowanych gazów cieplarnianych z urządzeń* (Dz. U. UE L. 92 z 3.4.2008, str. 21-24);
- [9] rozporządzenie Komisji (WE) nr 307/2008 z dnia 2 kwietnia 2008 r. *ustanawiające na mocy rozporządzenia (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady minimalne wymagania w zakresie programów szkoleniowych oraz warunki wzajemnego uznawania zaświadczeń o odbytym szkoleniu dla personelu w odniesieniu do wykorzystywanych w niektórych pojazdach silnikowych systemów klimatyzacyjnych zawierających niektóre fluorowane gazy cieplarniane* (Dz. U. UE L 92 z 3.4.2008, str. 25-27);
- [10] rozporządzenie Komisji (WE) nr 308/2008 z dnia 2 kwietnia 2008 r. *określające, zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, formę powiadamiania o programach szkoleń i certyfikacji państw członkowskich* (Dz. U. UE L 92 z 3.4.2008, str. 28-34);

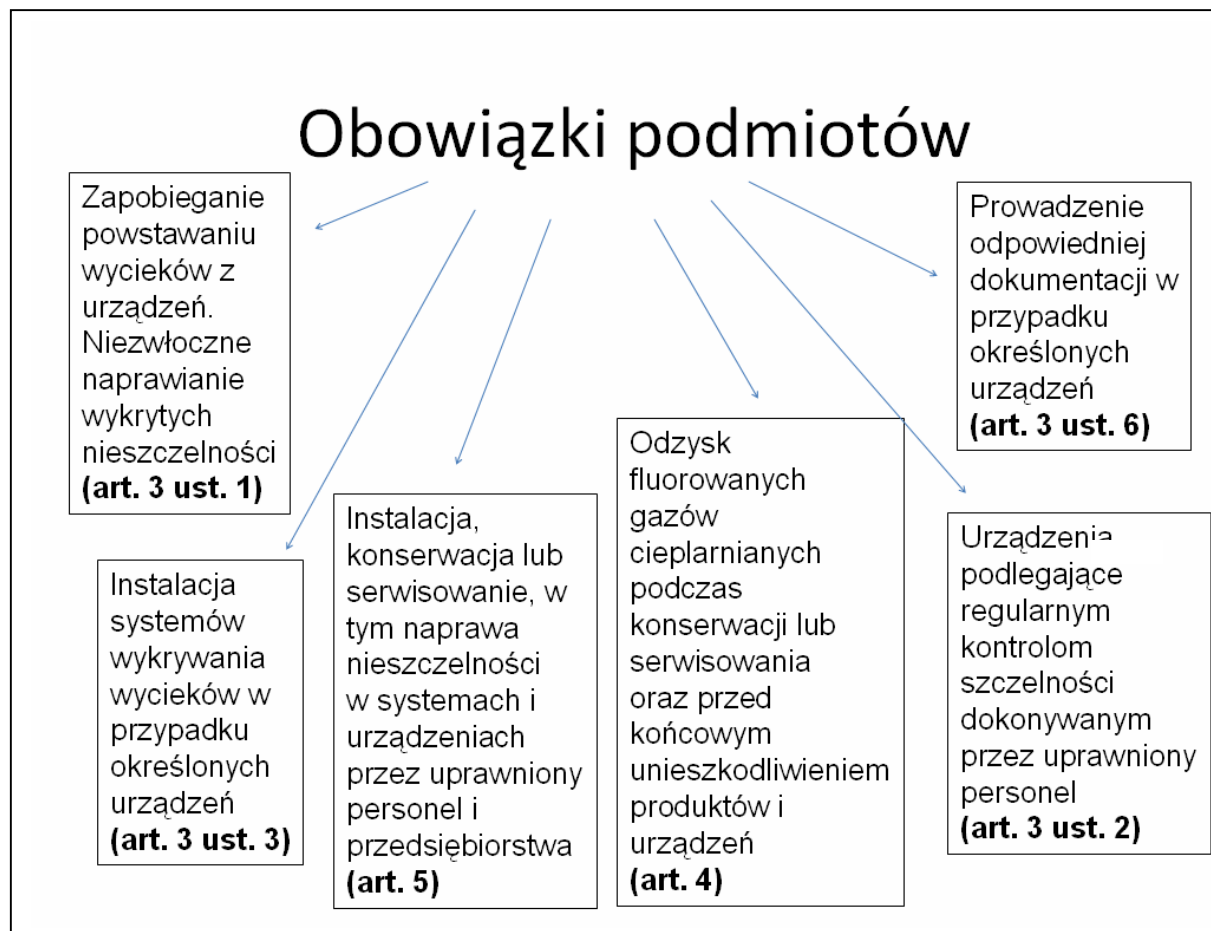
Sposób postępowania z systemami klimatyzacji w pojazdach silnikowych zawierających fluorowane gazy cieplarniane opisuje dyrektywa (WE) 40/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. *dotycząca emisji z systemów klimatyzacji w pojazdach silnikowych oraz zmieniająca dyrektywę Rady 70/156/EWG* (Dz. U. UE L 161 , 14.06.2006, str. 12–18). Opis zaleceń tej dyrektywy w odniesieniu do fluorowanych gazów cieplarnianych jest zawarty w rozdziale 11.

Obowiązki podmiotów wynikające z rozporządzenia (WE) 842/2006 zostały schematycznie przedstawione na rys. 4.1 (nie ujęto tu kwestii etykietownia produktów i urządzeń zawierających F-gazy, gdyż zostało to omówione szczegółowo w rozdz. 8), a następnie szczegółowo omówione poniżej. Inspektor IOŚ udający się na kontrolę jednostki, która ma do czynienia z F-gazami, powinien w pierwszej kolejności sporządzić sobie krótką charakterystykę jej profilu działalności, biorąc pod uwagę możliwośćciążenia na niej każdego z przedmiotowych obowiązków i zweryfikować następnie sposób ich wypełnienia. Niestety w chwili obecnej brak ustawy krajowej wskazującej zakres kompetencji Inspekcji Ochrony Środowiska w zakresie nadzoru nad podmiotami wykorzystującymi w swojej działalności F-gazy. Co więcej, jak zaznaczono przy omawianiu każdego z poniższych obowiązków, brakuje także doprecyzowania sposobu ich wypełnienia w akcie prawa polskiego. Dlatego na dzień składania niniejszego *Przewodnika* nie jest możliwe podanie dokładnych ostatecznych zaleceń, co do metod egzekucji poniższych obowiązków przez inspektorów.

4.1. Ograniczanie emisji fluorowanych gazów cieplarnianych

Operatorzy wszystkich urządzeń stacjonarnych (chłodniczych, klimatyzacyjnych oraz pomp ciepła), które zawierają F-gazy, zapobiegają (z wykorzystaniem wszystkich środków,

które są technicznie dostępne i nie powodują powstania **nieproporcjonalnie wysokich kosztów**) wyciekom tych gazów oraz dokonują tak szybko, jak to możliwe, naprawy wszelkich wykrytych wycieków – art. 3 ust. 1. Ww. obowiązek odnosi się do operatorów wszystkich urządzeń zawierających fluorowane gazy cieplarniane, również tych, które zawierają poniżej 3 kg F-gazów.



Rys. 4.1. Obowiązki podmiotów wynikające z rozporządzenia (WE) nr 842/2006 (bez etykietowania)

Pozostaje kwestia dotycząca definicji nieproporcjonalnie wysokich kosztów, która nie została określona w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006 oraz w pozostałych aktach prawnych dotyczących fluorowanych gazów cieplarnianych ani w interpretacjach KE na temat rozporządzenia (WE) nr 842/2006. W związku z powyższym nie jest jasne, kiedy operator jest zwolniony z obowiązku zapobiegania wyciekowi F-gazów z urządzenia lub systemu przeciwpożarowego.

Ministerstwo Środowiska również nie opublikowało interpretacji ww. definicji.

W jednej z wersji założeń do projektu ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych pojawiła się definicja nieproporcjonalnie wysokich kosztów. Zostały one określone jako koszty przekraczające 30% aktualnej księgowej wartości urządzenia lub systemu ochrony przeciwpożarowej. W obecnie obowiązującej wersji założeń definicja ta została jednak wykreślona.

4.2. Kontrola szczelności

Zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 operatorzy urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła, w tym ich obiegów oraz systemów ochrony przeciwpożarowej, w których wykorzystywane są F-gazy, zapewniają ich kontrolowanie pod względem wycieków przez personel posiadający odpowiednie certyfikaty zgodnie z następującym harmonogramem:

- Zastosowania⁸ ≥ 3 kg F-gazów – kontrola szczelności co najmniej raz na 12 miesięcy (nie ma to zastosowania do urządzeń z hermetycznymi zamkniętymi systemami, które są oznakowane jako takie i zawierają mniej niż 6 kg F-gazów),
- Zastosowania ≥ 30 kg F-gazów – kontrola szczelności co najmniej raz na 6 miesięcy,
- Zastosowania ≥ 300 kg F-gazów – kontrola szczelności co najmniej raz na 3 miesiące.

Należy jednocześnie mieć na uwadze, że wszelkie wykryte wycieki F-gazu z wszystkich zastosowań powinny zostać zniwelowane tak szybko, jak to możliwe. Jeżeli jednak wyciek został usunięty, to aby zapewnić, że naprawa była skuteczna, należy przeprowadzić kontrolę pod względem szczelności w terminie jednego miesiąca od naprawy wycieku (art. 3.2).

Ponadto nowo zainstalowane urządzenia poddaje się kontroli szczelności natychmiast po ich oddaniu do eksploatacji (art. 10 rozporządzenia (WE) nr 1516/2007).

Zgodnie z art. 1 rozporządzenia nr 1516/2007 **standardowe wymogi kontroli szczelności odnoszą się zarówno do działających, jak i tymczasowo wyłączonych z eksploatacji stacjonarnych urządzeń chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz pomp ciepła zawierających przynajmniej 3 kg F-gazów.**

W świetle powyższego należy stwierdzić, że operator powinien (zgodnie z harmonogramem kontroli szczelności podanym w art. 3 rozporządzenia (WE) nr 842/2006) zapewnić kontrolę szczelności również urządzeń, które są wyłączone z eksploatacji.

System wykrywania wycieków

Ponadto w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006 dla operatorów urządzeń zawierających 300 kg lub więcej F-gazów został zapisany dodatkowy obowiązek zainstalowania systemu wykrywania wycieków, które z kolei kontrolowane są co najmniej raz na 12 miesięcy (art. 3.3).

Definicja systemu wykrywania wycieków zawarta w art. 2 pkt. 10 – „System wykrywania wycieków” oznacza skalibrowane mechaniczne, elektryczne lub elektroniczne urządzenie do wykrywania wycieków fluorowanych gazów cieplarnianych, które w momencie wykrycia alarmuje operatora.

Zgodnie z materiałami informacyjnymi Komisji Europejskiej na temat rozporządzenia (WE) nr 842/2006 system wykrywania wycieków powinien być zainstalowany w maszynowni albo, w razie braku takiego pomieszczenia, jak najbliższej sprężarki lub zaworów nadmiarowych. Czułość takiego urządzenia powinna umożliwiać skuteczne wykrycie wycieku. System powinien ostrzec operatora o wykrytym wycieku.

W przypadku instalowania systemu wykrywania wycieków należy uwzględnić wymagania normy EN 378 (Norma PN-EN 378 – *Instalacje ziemne i pompy ciepła – Wyma-*

⁸ „stacjonarne zastosowanie lub urządzenie” oznacza, zgodnie z art. 2 pkt 18) rozporządzenia (WE) nr 842/2006, zastosowanie lub urządzenie, które zwykle nie przemieszcza się podczas eksploatacji; w treści ww. rozporządzenia używa się często pojęcia zastosowanie niż urządzenie

gania dotyczące bezpieczeństwa i ochrony środowiska). Określono w niej wymagania bezpieczeństwa i ochrony środowiska w zakresie projektowania, konstrukcji, produkcji, montażu, eksploatacji, konserwacji i likwidowania instalacji ziębniczych oraz ich wyposażenia.

Jeżeli system wykrywania wycieków działa poprawnie, wówczas częstotliwość przeprowadzania działań kontrolnych zmniejsza się dwukrotnie (art. 3.4). Zasada ta odnosi się do zastosowań, w których znajduje się 30 kg F-gazów i więcej. Nie ma natomiast zastosowania dla wielkości napełnień równych 3 kg lub większych i mniejszych od 30 kg.

Schemat ilustrujący częstotliwość kontroli szczelności w zależności od wielkości napełnienia F-gazem został zobrazowany w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Minimalna częstotliwość kontroli szczelności w zależności od wielkości napełnienia oraz właściwego działania systemu wykrywania wycieków [1]

Wielkość napełnienia F-gazem	≥ 3kg i <30kg		≥ 30 kg i <300 kg		≥ 300 kg	
	Nie	Tak	Nie	Tak	Nie	Tak
Czy istnieje poprawnie działający system wykrywania wycieków?						
Minimalna częstotliwość kontroli szczelności (miesiące)	co 12	co 12	co 6	co 12	co 6	co 3

Metody wykrywania wycieków zostały szczegółowo opisane w rozdziale 7.

4.3. Odzysk F-gazów

Zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 odzysk powinien być wykonywany przez posiadający odpowiednie certyfikaty personel w celu zapewnienia recyklingu, regeneracji lub zniszczenia F-gazów z następujących urządzeń:

- chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła
- zawierających rozpuszczalniki na bazie F-gazów
- systemów ochrony p-poż i gaśnic
- rozdzielnic wysokiego napięcia (art. 4. 1)

Z pozostałych urządzeń, uwzględniając sprzęt ruchomy zawierający F-gazy, odzysku dokonuje odpowiednio wykwalifikowany personel w celu zapewnienia ich recyklingu, regeneracji lub zniszczenia (art. 4. 3).

Należy jednocześnie pamiętać, że to na operatorze ciąży obowiązek zapewnienia, że odzysku dokonuje personel posiadający odpowiednie certyfikaty. W związku z powyższym, jeżeli w przypadku kontroli prowadzonej przez WIOŚ u operatora, zostanie wykryte, że odzysku u tego operatora dokonywał personel bez właściwych kwalifikacji, to ten operator zostanie ukarany sankcjami prawnymi. Operator może natomiast, domagać się na drodze cywilnoprawnej rekompensaty poniesionych kosztów od osoby lub firmy, która dokonywała bez właściwych kwalifikacji odzysku z urządzeń operatora.

Odnosnie pojemników zawierających F-gazy nadających się lub nienadających do ponownego napełniania, których okres użytkowania dobiega końca, należy podkreślić, że osoba wykorzystująca pojemnik do celów transportu lub magazynowania jest odpowiedzialna za odpowiedni odzysk F-gazów w celu zapewnienia ich recyklingu, regeneracji lub zniszczenia (art. 4. 2).

Ponadto zgodnie z załącznikiem 2, ust. 2, pkt 2 do ustawy z dnia 29 lipca 2005 r. o *użytych sprzęcie elektrycznym i elektronicznym* (Dz. U. Nr 180, poz.1495 z późn. zm.) z urządzeń zawierających gazy zubożające warstwę ozonową lub mające Współczynnik ocieplenia

globalnego (GWP) powyżej 15 (wszystkie F-gazy wymienione w załączniku I do rozporządzenia 842/2006, w tym gazy znajdujące się w piankach oraz obwodach chłodzących) – należy zgodnie z ustawą z dnia 20 kwietnia 2004 r. o substancjach zubożających warstwę ozonową (Dz. U. Nr 121, poz. 1263 z późn. zm.) właściwie je odessać i odpowiednio oczyścić.

Szczegółowo proces odzysku został przedstawiony w rozdziale 9.1.

4.4. Certyfikacja

Od przedsiębiorstw oraz ich personelu dokonujących instalacji, konserwacji i serwisowania urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła, urządzeń zawierających rozpuszczalniki na bazie F-gazów, systemów ochrony przeciwpożarowej wymaga się odpowiednich certyfikatów.

W odniesieniu do rozdzielnic wysokiego napięcia oraz urządzeń zawierających rozpuszczalniki na bazie F-gazów obowiązuje jedynie obowiązek posiadania certyfikatu przez personel dokonujący konserwacji, serwisowania i odzysku F-gazów (art. 5. 1).

Zgodnie z informacją zawartą na stronie internetowej Ministerstwa Środowiska świadectwa kwalifikacji uzyskane na mocy ustawy z dnia 20 kwietnia 2004 r. o substancjach zubożających warstwę ozonową **uważane są za tymczasowe certyfikaty** w rozumieniu rozporządzenia 842/2006.

Według powyższej informacji tymczasowe certyfikaty dla sektora chłodnictwa, klimatyzacji i pomp ciepła wygasają w dniu **4 lipca 2011 r.**

Tymczasowe certyfikaty dla sektora ochrony przeciwpożarowej wygasają w dniu **4 lipca 2010 r.**

Należy mieć na uwadze, że certyfikacja przedsiębiorstw oraz personelu dokonujących instalacji, konserwacji i serwisowania urządzeń chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz pomp ciepła ma zastosowanie również w stosunku do napełnień F-gazami poniżej 3 kg.

Certyfikatów dla przedsiębiorstw wymaga się przy wykonywaniu następujących czynności:

- instalacji (w rozumieniu: instalowania);
- konserwacji lub serwisowania.

Tabela obrazująca obowiązek posiadania odpowiednich certyfikatów w odniesieniu do konkretnych obowiązków zawartych w rozporządzeniu 842/2006 została przedstawiona w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Obowiązek posiadania odpowiednich certyfikatów w odniesieniu do obowiązków zawartych w rozporządzeniu 842/2006 [1]

CERTYFIKAT	CZYNNOŚCI							
	Kategorie wielkości napełnienia hermetycznie zamknięte: ≥ 3 i < 6; oraz < 3 kg			Kategorie wielkości napełnienia ≥ 300 kg ≥ 30 kg i < 300 kg ≥ 3 kg i < 30 kg hermetycznie zamknięte: ≥ 6 kg i < 30 kg				
	O	I	K	S1	S2	O	I	K
Kategoria I	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK
Kategoria II	TAK	TAK	TAK		TAK			
Kategoria III	TAK							
Kategoria IV					TAK			

gdzie:

S1 — kontrola szczelności obejmująca ingerencję w obieg czynnika chłodniczego

S2 — kontrola szczelności, która nie obejmuje ingerencji w obieg czynnika chłodniczego

O — odzysk

I — instalacja (w rozumieniu: instalowanie)

K — konserwacja lub serwisowanie

Kategorie certyfikatów dla przedsiębiorstw oraz ich personelu odnoszących się do stacjonarnych urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła zawierających F-gazy zostały określone w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 303/2008 z dnia 2 kwietnia 2008 r. *ustanawiającym, na mocy rozporządzenia (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, minimalne wymagania i warunki dotyczące wzajemnego uznawania certyfikacji przedsiębiorstw i personelu w odniesieniu do stacjonarnych urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła zawierających fluorowane gazy cieplarniane* (Dz. U. L 92 z 3.4.2008, str. 3-11).

W ww. rozporządzeniu znajduje się również informacja, że wzajemne uznawanie certyfikatów wydanych w innych państwach członkowskich stosuje się wyłącznie do certyfikatów dla przedsiębiorstw i certyfikatów dla personelu. Nie uwzględnia się certyfikatów tymczasowych dla przedsiębiorstw i dla personelu (art. 13. 1 rozporządzenia (WE) nr 303/2008).

W świetle powyższego, brakuje polskiego aktu prawnego regulującego system certyfikacji w kraju w odniesieniu do czynności określonych w rozporządzeniu (WE) nr 303/2008, a jedynie zapewnienia się certyfikacją tymczasową, co w praktyce uniemożliwia pracę polskich serwisantów (np. urządzeń chłodniczych) w innych krajach UE. Ten problem może rozwiązać tylko jak najszybsze wprowadzenie polskiego aktu prawnego dotyczącego niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych.

4.5. Odpowiednia dokumentacja

Operatorzy zastosowań stacjonarnych: urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła, w tym ich obiegów oraz systemów ochrony przeciwpożarowej, w których wykorzystywane są fluorowane gazy cieplarniane (**w ilości 3 kg lub więcej**), wyszczególnione w załączniku I do rozporządzenia (WE) nr 842/2006, prowadzą dokumentację dotyczącą ilości i typu zainstalowanych F-gazów, wszelkich ich ilości dodanych i odzyskanych podczas serwisowania, konserwacji i końcowego unieszkodliwienia. Dokumentacja ta powinna także zawierać nazwę przedsiębiorstwa, które przeprowadziło serwis bądź konserwację albo konserwatora, który przeprowadził serwis bądź konserwację, jak również daty i wyniki działań kontrolnych, takich jak: kontrola pod względem wycieków, kontrola systemów wykrywania wycieków oraz informacje dotyczące identyfikacji poszczególnych urządzeń stacjonarnych zawierających 30 kg lub więcej F-gazów (art. 3. 6).

Ponadto operatorzy ww. zastosowań zgodnie z art. 2 rozporządzenia Komisji (WE) nr 1516/2007 z dnia 19 grudnia 2007 r. *ustanawiającego zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady standardowe wymogi w zakresie kontroli szczelności w odniesieniu do stacjonarnych urządzeń chłodniczych i klimatyzacyjnych oraz pomp ciepła zawierających niektóre fluorowane gazy cieplarniane* (Dz. U. L 335 z 20.12.2007, str. 10-12) w dokumentacji urządzeń zawierających F-gazy podają swoją nazwę, adres pocztowy i numer telefonu.

Podsumowując powyższe, należy stwierdzić, że operator powinien zawrzeć w dokumentacji urządzenia zawierającego F-gazy (w ilości 3 kg lub więcej) następujące informacje:

- swoją nazwę
- adres pocztowy
- numer telefonu
- informacje na temat ładunku F-gazów w urządzeniach
- informacje o stwierdzonych przyczynach nieszczelności
- informacje o ilości dodanych i odzyskanych F-gazach
- nazwę przedsiębiorstwa, które przeprowadziło konserwację lub serwis urządzenia
- daty i wyniki kontroli szczelności
- daty i wyniki kontroli systemów wykrywania wycieków (jeśli są zainstalowane)

Niestety, jak już wspomniano, nie opublikowano jeszcze krajowej ustawy w sprawie F-gazów, na podstawie której zostałyby wydane rozporządzenie wykonawcze zawierające wzór przedmiotowej dokumentacji.

4.6. Sprawozdawczość

Do dnia **31 marca 2008 r.** oraz każdego następnego roku **producent, importer i eksporter** fluorowanych gazów cieplarnianych przekazują w formie sprawozdania do wiadomości Komisji Europejskiej, przesyłając te same informacje właściwemu organowi zainteresowanego Państwa Członkowskiego, dane dotyczące F-gazów (art. 6. 1).

Producent (> 1 tony rocznie) informuje o:

- swojej całkowitej produkcji każdego fluorowanego gazu cieplarnianego we Wspólnocie, określając główne kategorie zastosowań (np. klimatyzacja ruchoma, chłodnictwo, klimatyzacja, pianki, aerozole, urządzenia elektryczne, produkcja półprzewodników, rozpuszczalniki i ochrona przeciwpożarowa), w których przewiduje używanie tej substancji,
- ilości każdego fluorowanego gazu cieplarnianego wprowadzonego przez niego do obrotu we Wspólnocie,
- wszelkiej ilości fluorowanych gazów cieplarnianych poddanych recyklingowi, regeneracji lub zniszczeniu.

Importer (> 1 tony rocznie) informuje o:

- ilości każdego fluorowanego gazu cieplarnianego przywiezionego lub wprowadzonego przez niego do obrotu we Wspólnocie, oddzielnie określając główne kategorie zastosowań (np. klimatyzacja ruchoma, chłodnictwo, klimatyzacja, pianki, aerozole, urządzenia elektryczne, produkcja półprzewodników), w których przewiduje wykorzystanie tej substancji,
- wszelkiej ilości pochodzącego z odzysku fluorowanego gazu cieplarnianego przywiezionego przez niego w celu recyklingu, regeneracji lub zniszczenia.

Eksporter (> 1 tony rocznie) informuje o:

- ilości każdego fluorowanego gazu cieplarnianego wywiezionego przez niego ze Wspólnoty,
- wszelkiej ilości każdego pochodzącego z odzysku fluorowanego gazu cieplarnianego wywiezionego przez niego w celu recyklingu, regeneracji lub zniszczenia.

Wzory sprawozdań znajdują się w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1493/2007 *określającym format sprawozdań, które mają być składane przez producentów, importerów i eksporterów niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych.*

Ww. sprawozdania należy przysyłać (zgodnie z informacjami uzyskanymi z Biura Ochrony Warstwy Ozonowej i Klimatu):

- do Komisji Europejskiej:
 1. na adres e-mail ENV FGAS REPORTING: env-fgas-reporting@ec.europa.eu (preferowany sposób)
- lub pocztą albo faksem na adres:
2. UMWELTBUNDESAMT GMBH
F-Gas reporting
Spittelauer Lände 5
1090 Wien, Austria
Fax: +43 1 31304 5959
- do właściwego organu zainteresowanego Państwa Członkowskiego, czyli w Polsce do
BIURA OCHRONY WARSTWY OZONOWEJ I KLIMATU
INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
im. prof. Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8
01-793 Warszawa
Budynek 24, pokoje 105 oraz 107
adres e-mail: bowoik@ichp.pl

Należy dodać, że obecnie nie ma polskiego aktu prawnego, zgodnie z którym BOWOiK byłoby wybrane jako właściwy organ Państwa Członkowskiego. Jednak BOWOiK jest obecnie punktem kontaktowym dla Komisji Europejskiej do spraw realizacji przepisów zarówno rozporządzenia (WE) nr 842/2006, jak i rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1005/2009 z dnia 16 września 2009 r. w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową (Dz. U. UE L 286 z 31.10.2009).

Ponadto instytucja ta została wpisana do projektu *Założeń do ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych* (z dnia 2 czerwca 2010 r.) jako wyspecjalizowana jednostka mająca zapewnić:

- możliwość gromadzenia i dokonywania analiz danych o wykorzystywaniu fluorowanych gazów cieplarnianych w Polsce,
- realizację bieżących zaleceń organów Unii Europejskiej w zakresie fluorowanych gazów cieplarnianych i monitoringu przez organy administracji rządowej,
- wykonywanie przepisów Rozporządzenia (WE) nr 842/2006, przepisów wykonawczych Komisji Europejskiej oraz przepisów ustawy przez:
 - podmioty użytkujące produkty, urządzenia i systemy zawierające fluorowane gazy cieplarniane
 - podmioty prowadzące działalność gospodarczą w zakresie produkcji i usług związanych ze stosowaniem niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych oraz ich obrotem,
- ocenę wpływu przepisów wspólnotowych i krajowych na ograniczanie stosowania i emisji fluorowanych gazów cieplarnianych.

4.7. Podsumowanie obowiązków operatora wynikających z rozporządzenia (WE) nr 842/2006

Podsumowanie obowiązków jakie musi spełnić operator w zależności od wielkości napełnienia F-gazem danego urządzenia lub systemu zostało przedstawione w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Obowiązki operatora w zależności od kategorii napełnienia F-gazem [1]

Obowiązki operatora	Kategoria wielkości napełnienia F- gazem				
	≥ 300 kg	≥ 30 kg i < 300 kg	≥ 3 kg i < 30 kg; hermetycznie zamknięte: ≥ 6kg i < 30 kg	hermetycznie zamknięte: ≥ 3 kg i < 6kg	< 3 kg
Instalacja (instalowanie), konserwacja lub serwisowanie urządzenia przez uprawniony personel i przedsiębiorstwa, art. 5, ust. 3	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK
Zapobieganie wyciekom i jak najszybsze dokonywanie napraw wykrytych nieuszczelności, art. 3, ust. 1	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK
Dokonywanie regularnych kontroli szczelności przez uprawniony personel, art.3, ust. 2	TAK	TAK	TAK	-	-
Instalacja systemu wykrywania wycieków, który należy poddawać kontroli przynajmniej co 12 miesięcy, art. 3, ust. 3	TAK	-	-	-	-
Prowadzenie dokumentacji, art. 3,ust. 6	TAK	TAK	TAK	TAK	-
Odzysk fluorowanych gazów przed końcowym unieszkodliwieniem urządzenia oraz w stosownych przypadkach podczas konserwacji lub serwisowania przez uprawniony personel, art. 4 ust. 1, 4	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK

4.8. Kontrola stosowania F-gazów, ograniczenia wprowadzania do obrotu produktów i urządzeń zawierających F-gazy

W rozporządzeniu (WE) nr 842/2006 oprócz obowiązków, jakie powinni spełniać operatorzy znajdują się również zakazy związane z używaniem konkretnych substancji. Inspektor IOŚ w trakcie kontroli zakładu dotyczącej spełniania obowiązków wynikających z rozporządzenia (WE) nr 842/2006 powinien w związku z tym upewnić się czy prowadzący zakład nie łamie jednego z niżej wymienionych ograniczeń:

- Od dnia 1 stycznia 2008 r. zabrania się stosowania heksafluorku siarki lub jego preparatów w procesie odlewania magnezu, z wyjątkiem przypadków, w których ilość zastosowanego heksafluorku siarki nie przekracza 850 kg rocznie,
- Od dnia 4 lipca 2007 r. zabrania się stosowania heksafluorku siarki lub jego preparatów do napełniania opon pojazdów (art. 8).

Ww. zakaz związany jest z bardzo wysokim GWP heksafluorku siarki. Ww. substancja zgodnie z załącznikiem I do rozporządzenia 842/2006 ma najwyższy GWP z wszystkich fluorowanych gazów cieplarnianych tam wyszczególnionych (22 200). Szerzej właściwości oraz zastosowania sześćofluorku siarki omówiono w rozdziale 2.3.

Ponadto należy również wskazać, że zakazuje się wprowadzania do obrotu produktów i urządzeń wyszczególnionych w załączniku II do rozporządzenia (WE) nr 842/2006, zawierających F-gazy lub których działanie jest uzależnione od tych gazów (z wyłączeniem produktów i urządzeń wprowadzonych do obrotu przed dniem wejścia w życie danego zakazu) /art. 9/.

Zakazy dotyczące wprowadzania do obrotu produktów i urządzeń zależnych od fluorowanych gazów cieplarnianych wraz z datą wprowadzenia każdego zakazu zostały przedstawione w tabeli 4.3. W prawie polskim nie znajdują się bardziej rygorystyczne przepisy w tym zakresie. Warto jednak zwracać uwagę kontrolowanym podmiotom, podejmującym działalność w innym kraju, że w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006 pozostawiono Państwu Członkowskim możliwość zachowania ich „ostrzejszych” regulacji w tym zakresie. W związku z powyższym, jeżeli w trakcie kontroli IOS w zakładzie pojawi się podejrzenie nieprzestrzegania, jednego z niżej wymienionych zakazów (po zbadaniu dokumentacji, o której mowa w rozdz. 4.5 i oznakowania pojemników oraz urządzeń, którym mowa w rozdz. 8) Inspektor powinien upewnić się, w jakim dokładnie czasie dany produkt lub urządzenie zostało wprowadzone do obrotu.

Tabela 4.3. Zakazy dotyczące wprowadzania poszczególnych produktów zawierających lub wyprodukowanych z użyciem tych substancji, zgodnie z Załącznikiem II do rozporządzenia 842/2006

Fluorowane gazy cieplarniane	Produkty i urządzenia	Data wprowadzenia zakazu
Fluorowane gazy cieplarniane	Pojemniki nienadające się do ponownego napełniania	4 lipca 2007 r.
Wodorofluorowęglowodory i perfluorowęglowodory	Otwarte systemy wykorzystujące bezpośrednie odparowywanie zawierające czynniki chłodnicze	4 lipca 2007 r.
Perfluorowęglowodory	Systemy ochrony przeciwpożarowej i gaśnice	4 lipca 2007 r.
Fluorowane gazy cieplarniane	Okna do użytku domowego	4 lipca 2007 r.
Fluorowane gazy cieplarniane	Inne okna	4 lipca 2008 r.
Fluorowane gazy cieplarniane	Obuwie	4 lipca 2006 r.
Fluorowane gazy cieplarniane	Opony	4 lipca 2007 r.
Fluorowane gazy cieplarniane	Pianki jednoskładnikowe, z wyjątkiem tego, gdy muszą spełniać krajowe normy bezpieczeństwa	4 lipca 2008 r.
Wodorofluorowęglowodory	Nowatorskie aerozole	4 lipca 2009 r.

4.9. Obowiązki wynikające z rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 REACH dla podmiotów używających F-gazy i dokonujących obrotu nimi

W związku z sugestią pracowników Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska zamieszczono poniżej terminarz wchodzenia w życie podstawowych obowiązków wynikających z rozporządzenia (WE) nr 1907/2006, a następnie spis tych obowiązków, które dotyczą każdej z grup podmiotów zajmujących się handlem F-gazami.

Tabela 4.4. Terminarz wchodzenia w życie obowiązków wynikających z REACH [5]

2006	Publikacja rozporządzenia REACH
maj 2007	Publikacja sprostowania do rozporządzenia REACH
1 czerwca 2007	Rozporządzenie REACH wchodzi w życie
	Rozpoczęcie działalności strony internetowej ECHA
	Oficjalne rozpoczęcie działalności Helpdesku Agencji oraz krajowych helpdesków ds. REACH
	Nowy format karty charakterystyki
czerwiec 2007 – czerwiec 2008	Przygotowywanie się przemysłu do rejestracji wstępnej – zbieranie informacji, komunikowanie się w łańcuchu dostaw
1 czerwca 2008	Zaczynają obowiązywać przepisy tytułów II, III, V, VI, VII, XI oraz XII, a także art. 128 (Klauzula o swobodnym przepływie) i art. 136 (Środki przejściowe dotyczące substancji istniejących)
	Początek rejestracji wstępnej – art. 28
	Rewizja załączników: I (ocena substancji i sporządzanie raportu bezpieczeństwa chemicznego), IV i V - wyłączenia z rejestracji - art. 138 ust. 4
	Ostateczny termin wejścia w życie rozporządzenia o opłatach - art. 74 ust. 1
	Uchylone zostają dyrektywy 93/105/WE i 2000/21/WE oraz rozporządzenia (EWG) nr 793/93 i (WE) nr 1488/94 - art. 139
1 sierpnia 2008	Wchodzą w życie przepisy art. 135 dotyczącego środków przejściowych substancji zgłoszonych
	Uchylenie dyrektywy 93/67/EWG - art. 139
1 grudnia 2008	Koniec rejestracji wstępnej
	Zgłoszenie do Komisji Europejskiej przez państwa członkowskie przepisów dotyczących kar za nieprzestrzeganie wymogów rozporządzenia REACH
	Do tego dnia Agencja nada numer rejestracji dla substancji zgłoszonej
	Rozpoczynają swoją działalność fora SIEF (Fora wymiany informacji o substancjach)
1 stycznia 2009	Agencja na swojej stronie internetowej opublikuje listę substancji zarejestrowanych wstępnie podając nazwy tych substancji, numery EINECS, CAS i inne kody identyfikacyjne, a także pierwszy przewidywany termin rejestracji

1 czerwca 2009	Do tego dnia Agencja przedstawia swoją pierwszą listę substancji podlegających procedurze udzielania zezwoleń zgodnie z art. 58 ust. 3
	Do tego dnia Komisja Europejska publikuje wykaz krajowych ograniczeń w zakresie obrotu chemikaliami
	Uchylona zostaje dyrektywa 76/769/EWG o ograniczeniach w obrocie niektórymi substancjami i preparatów chemicznych
	Wchodzą w życie przepisy tytułu VIII oraz załącznika XVII (Ograniczenia produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji, preparatów i wyrobów)
1 grudnia 2010	Rejestracja pełna dla substancji: - CMR kat. 1 i 2 w ilości co najmniej 1 tony/rok - niebezpiecznych dla środowiska z przypisanym zwrotem R50/53 w ilości 100 ton/rok - oraz pozostałych substancji w ilości co najmniej 1000 ton/rok
	Przemysł przekazuje Agencji informacje, które są zamieszczane w wykazie klasyfikacji i oznakowania zgodnie z art. 40 rozporządzenia WE 1272/2008 - CLP
1 czerwca 2011	Substancje wzbudzające obawy zawarte w wyrobach muszą zostać zgłoszone do Agencji po upływie 6 miesięcy po zamieszczeniu ich na liście kandydackiej substancji do ewentualnego włączenia do załącznika XIV - art. 7 ust. 7
1 grudnia 2011	Agencja sporządza projekt kroczącego planu działań państw członkowskich – art. 44 ust. 2
1 czerwca 2012	Komisja Europejska opublikuje raport dotyczący funkcjonowania rozporządzenia REACH - art. 117 ust. 4
	Do tego dnia dotychczasowe działanie Agencji zostanie poddane przeglądowi - art. 75 ust. 2
1 grudnia 2012	Do tego dnia Agencja przygotowuje projekt decyzji w odniesieniu do wszystkich dokumentów rejestracyjnych otrzymanych do dnia 1 grudnia 2010 zawierających propozycje badań dla substancji wprowadzonych w celu spełnienia wymagań określonych w załącznikach IX i X - art. 43 ust. 2
1 czerwca 2013	Rejestracja pełna substancji w ilości co najmniej 100 ton rocznie - art. 23 ust. 2
	Do tego dnia państwo członkowskie może utrzymać istniejące i bardziej rygorystyczne ograniczenia produkcji, wprowadzania do obrotu lub stosowania substancji - art. 67 ust. 3
1 czerwca 2016	Do tego dnia Agencja przygotowuje projekt decyzji w odniesieniu do wszystkich dokumentów rejestracyjnych otrzymanych do dnia 1 czerwca 2013 zawierających propozycje badań dla substancji wprowadzonych w celu spełnienia wymagań określonych w załączniku IX - art. 43 ust. 2
1 czerwca 2018	Rejestracja pełna substancji w ilości co najmniej 1 t rocznie - art. 23 ust. 3
	Zakończenie działalności przez fora SIEF
1 czerwca 2022	Do tego dnia Agencja przygotowuje projekt decyzji w odniesieniu do wszystkich dokumentów rejestracyjnych otrzymanych do dnia 1 czerwca 2018 zawierających propozycje badań dla substancji wprowadzonych - art. 43 ust. 2

Użyte skróty:

ECHA – Europejska Agencja Chemikaliów powstała na mocy art. 75 rozporządzenia REACH

KCh – Karta Charakterystyki:

SIEF – z ang. Substances Information Exchange Forum – Forum Wymiany Informacji o Substancjach, działające zgodnie z art. 29 REACH

Podstawowe obowiązki producentów oraz importerów fluorowanych gazów cieplarnianych wynikające z rozporządzenia REACH:

- rejestracja substancji w ich postaci własnej, jako składników preparatów⁹ lub substancji zawartych w wyrobach (art. 6 i art. 7), w produkowanych bądź importowanych w ilości co najmniej 1 tony rocznie (o ile substancje te nie są zwolnione z obowiązku rejestracji):
 - tzw. „późna rejestracja wstępna” – możliwa po 1 grudnia 2008 r. tylko dla podmiotów, które po raz pierwszy produkują lub importują substancję wprowadzoną w ilości co najmniej 1 tony rocznie lub po raz pierwszy stosują substancję w produkcji wyrobów lub importują po raz pierwszy wyrób zawierający substancję wprowadzoną¹⁰, która będzie wymagała rejestracji, terminy i warunki określone są w art. 28 pkt 6,
 - właściwa rejestracja – **w terminach ujętych w artykule 23 i powyższej tabeli 4.4,**
- wnioskowanie o zezwolenie na wprowadzanie do obrotu substancji lub stosowanie substancji w jej postaci własnej, jako składnika preparatu lub w wyrobie, jeśli substancja ta podlega procedurze udzielania zezwoleń (art. 56) i znajduje się w załączniku XIV,
- umieszczanie na etykiecie substancji lub preparatu wymaganego numeru zezwolenia przed ich wprowadzeniem do obrotu (art. 65) – **niezwłocznie po publicznym udostępnieniu nr zezwolenia w drodze Decyzji Komisji Europejskiej w Dz. U. UE,**
- przestrzeganie warunków ograniczeń dotyczących produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania substancji w postaci własnej, jako składnika preparatu lub w wyrobie, jeżeli w stosunku do tej substancji w załączniku XVII zostało określone ograniczenie (art. 67) – **obowiązuje od 1 czerwca 2009 r.,**
- powiadamianie Europejskiej Agencji Chemikaliów o klasyfikacji i oznakowaniu substancji wprowadzanych do obrotu objętych zakresem art. 39 rozporządzenia CLP. Informacje o substancjach wprowadzonych do obrotu **w dniu 1 grudnia 2010 r. lub po tym terminie zgłasza się w terminie jednego miesiąca od ich wprowadzenia do obrotu.**
- zagwarantowanie, że substancje nie wpływają w sposób szkodliwy na zdrowie człowieka ani na środowisko,
- udział w Forum Wymiany Informacji o Substancjach (SIEF) (art. 29), **od momentu rejestracji wstępnej**
- udostępnianie innym uczestnikom forum SIEF odpowiednich wyników badań na zwierzętach kręgowych lub dowodu poniesienia kosztów takich badań,

⁹ Trzeba mieć na uwadze, że definicja preparatu w rozporządzeniu (WE) nr 1907/2006 REACH oraz innych przepisach dot. chemikaliów jest nieco inna niż w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006: - w REACH: „preparat” oznacza mieszaninę lub roztwór składający się z dwóch lub większej liczby substancji; - w 842/2006: „preparat” oznacza do celów realizacji zobowiązań rozporządzenia (WE) nr 842/2006, z wyłączeniem niszczenia, mieszaninę złożoną z dwóch lub więcej substancji, z których przynajmniej jedna jest fluorowanym gazem cieplarnianym, z wyjątkiem przypadków, w których całkowity współczynnik ocieplenia globalnego preparatu wynosi mniej niż 150. Całkowity współczynnik ocieplenia globalnego dla danego preparatu określany jest zgodnie z częścią 2 załącznika I

¹⁰ Substancja wprowadzona zdefiniowana jest w art. 3 pkt 20 rozporządzenia REACH z uwzględnieniem Sprostowania do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 (Dz. U. UE z 5.02.2009, L 36 s. 84)

- przeprowadzenie oceny bezpieczeństwa chemicznego i sporządzenie raportu bezpieczeństwa chemicznego dla wszystkich substancji podlegających rejestracji w ilości co najmniej 10 ton rocznie (art. 14) i złożenie ich wraz z dokumentacją rejestracyjną **w odpowiednim terminie wynikającym z art. 23**
- przechowywanie raportów bezpieczeństwa chemicznego gotowych do udostępnienia (art. 14),
- aktualizacja raportów bezpieczeństwa chemicznego (art. 14),
- stworzenie w ramach oceny bezpieczeństwa chemicznego (w terminach wynikających z harmonogramu przygotowywania raportów bezpieczeństwa chemicznego) scenariuszy narażenia i udostępnianie ich uczestnikom łańcucha dostaw w postaci załącznika do karty charakterystyk (art. 14 ust.4),
- sporządzenie oraz dostarczenie kart charakterystyki dla substancji określonych w art. 31 ust. 1 a), b), c) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**
- aktualizacja kart charakterystyki (art. 31 ust. 9) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,
- przekazywanie informacji uczestnikom stanowiącym dalsze ogniwa łańcucha dostaw dla substancji w ich postaci własnej lub jako składników preparatów, dla których nie jest wymagana karta charakterystyki (art. 32) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,
- aktualizacja przekazywanych informacji uczestnikom stanowiącym dalsze ogniwa łańcucha dostaw dla substancji w ich postaci własnej lub jako składników preparatów, dla których nie jest wymagana karta charakterystyki (art. 32) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,
- przekazywanie informacji pozwalających na bezpieczne stosowanie wyrobu, a przynajmniej nazwy substancji, w przypadku wyrobów zawierających w stężeniu powyżej 0,1% wag. substancję spełniającą kryteria zawarte w art. 57 i zidentyfikowaną zgodnie z art. 59 ust. 1 – substancję znajdującą się na liście kandydackiej substancji, które mogą być włączone do załącznika XIV (art. 33) – **bezpłatnie w terminie 45 dni od otrzymania stosowanego żądania**,
- wniesienie odpowiednich opłat zgodnie z art. 74 oraz Rozporządzeniem Komisji (WE) NR 340/2008 z dnia 16 kwietnia 2008 r. w sprawie opłat i należności wnoszonych na rzecz Europejskiej Agencji Chemikaliów na mocy rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Dz. U. UE z dnia 17.04.2008, L 107, s.6)
- gromadzenie i przechowywanie gotowych do udostępnienia informacji wymaganych od producenta czy importera w celu wypełnienia obowiązków wynikających z przepisów rozporządzenia REACH przez okres co najmniej 10 lat od ostatniej daty produkcji, importu, dostawy lub zastosowania substancji lub preparatu (art. 36) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,
- zapewnienie swym pracownikom i ich przedstawicielom dostępu do informacji dostarczanych zgodnie z art. 31 (karty charakterystyki) i art. 32 (przekazywane informacje, gdy nie jest wymagana karta charakterystyki) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,
- obowiązek aktualizacji dokumentów rejestracyjnych w następujących przypadkach (art. 22) – **bez zbędnej zwłoki**:
 - zmiany statusu (producent, importer, producent wyrobów) lub danych identyfikacyjnych takich jak imię i nazwisko, nazwa czy adres,
 - zmiany składu substancji,
 - zmian rocznej lub całkowitej ilości produkcji substancji w postaci własnej lub importu substancji w postaci własnej lub w preparatach albo ilości substancji obecnych w produkowanych lub importowanych przez niego wyrobach, jeżeli skutkują one zmianą zakresu wielkości obrotu, w tym zaprzestaniem produkcji lub importu,

- nowych zastosowań zidentyfikowanych oraz nowych zastosowań odradzanych,
- zmiany klasyfikacji lub oznakowania substancji,
- nowej wiedzy na temat zagrożeń dla zdrowia człowieka i środowiska stwarzanych przez substancję, która może wpłynąć na zmianę karty charakterystyki lub raportu bezpieczeństwa chemicznego,
- zmiany udzielonego dostępu do informacji zawartych w dokumentach rejestracyjnych.

Podstawowe obowiązki dalszego użytkownika¹¹ wynikające z REACH:

- stosowanie odpowiednich środków kontroli ryzyka zawartych w dostarczonych kartach charakterystyki (art. 37 ust. 5 pkt a) – **12 miesięcy od otrzymania nr rejestracji w KCh**
- stosowanie odpowiednich środków kontroli ryzyka określonych w jego własnej ocenie bezpieczeństwa chemicznego (art. 37 ust. 5 pkt b) – **12 miesięcy od otrzymania nr rejestracji w KCh**
- stosowanie odpowiednich środków kontroli ryzyka określonych w informacjach przekazywanych gdy nie jest wymagana karta charakterystyki (art. 37 ust. 5 pkt c) – **12 miesięcy od otrzymania nr rejestracji w KCh**
- wnioskowanie o zezwolenie na wprowadzanie do obrotu substancji lub stosowanie substancji w jej postaci własnej, jako składnik preparatu lub w wyrobie podlegającej procedurze udzielania zezwoleń (art. 56) (dalszy użytkownik nie musi ubiegać się o zezwolenie, jeżeli stosuje substancję zgodnie z warunkami zezwolenia udzielonego uczestnikowi stanowiącemu poprzednie ogniwo łańcucha dostaw – art. 56 ust. 2),
- poinformowanie Agencji o stosowaniu substancji, dla której uczestnik stanowiący poprzednie ogniwo łańcucha dostaw uzyskał zezwolenie na stosowanie (art. 66 ust. 1) – **3 miesiące od pierwszej dostawy substancji,**
- umieszczenie na etykiecie substancji lub preparatu wymaganego numeru zezwolenia przed ich wprowadzeniem do obrotu (art. 65) – **niezwłocznie po publicznym udostępnieniu nr zezwolenia w drodze Decyzji Komisji Europejskiej w Dz. U. UE**
- przestrzeganie warunków ograniczeń dotyczących produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania substancji w postaci własnej, jako składnik preparatu lub w wyrobie, w stosunku do której w załączniku XVII zostało określone ograniczenie (art. 67) – **obowiązuje od 1 czerwca 2009 r.,**
- sporządzenie raportu bezpieczeństwa chemicznego dla każdego zastosowania odradzanego przez jego dostawcę (art. 37 ust. 4) – **12 miesięcy od otrzymania nr rejestracji w KCh,**
- przechowywanie raportów bezpieczeństwa chemicznego gotowych do udostępnienia (art. 37 ust. 7) – **12 miesięcy od otrzymania nr rejestracji w KCh,**
- aktualizacja raportów bezpieczeństwa chemicznego (art. 37 ust. 7) – **12 miesięcy od otrzymania nr rejestracji w KCh,**

¹¹ dalszy użytkownik: oznacza osobę fizyczną lub prawną mającą siedzibę na terytorium Wspólnoty i niebędącą producentem ani importerem, która używa substancji w jej postaci własnej lub jako składnika preparatu, podczas prowadzonej przez siebie działalności przemysłowej lub innej działalności zawodowej. Dystrybutor ani konsument nie są uważani za dalszych użytkowników. Reimporter podlegający wyłączeniu zgodnie z przepisem art. 2 ust. 7 lit. c) uważany jest za dalszego użytkownika

Tabela 4.5. Pierwsze zalecenia ECHA co do substancji priorytetowych do ewentualnego włączenia do załącznika XIV rozporządzenia REACH [5]

Nr	Substancja (nazwa IUPAC)	Nr WE	Właściwości	Ustalenia przejściowe/Data dostarczenia wniosku	Ustalenia przejściowe/Data ostateczna	Zwolnione zastosowania/kategorie
1	5-Tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (musk xylene)	201-329-4	vPvB	24 m-ce od daty włączenia do zał. XIV	42 m-ce od daty włączenia do zał. XIV	-
2	4,4'- Diaminodiphenylmethane (MDA)	202-974-4	Rakotwórcze kat.2	24 m-ce od daty włączenia do zał. XIV	42 m-ce od daty włączenia do zał. XIV	-
3	Alkanes, C10-13, chloro (SCCP)	287-476-5	PBT i vPvB	27 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	45 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	<1% w metalurgii i przem. skórzanym
4	Hexabromocyclododecane (HBCDD) oraz diastereoizomery: Alpha-hexabromocyclododecane Beta-hexabromocyclododecane Gamma-hexabromocyclododecane	247-148-4 221-695-9 134237-50-6 134237-51-7 134237-52-8	PBT	27 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	45 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	-
5	Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	204-211-0	szkodliwa na rozrodczość kat.2	30 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	48 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	-
6	Benzyl butyl phthalate (BBP)	201-622-7	szkodliwa na rozrodczość kat.2	30 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	48 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	-
7	Dibutyl phthalate (DBP)	201-557-4	szkodliwa na rozrodczość kat.2	30 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	48 m-cy od daty włączenia do zał. XIV	-

- przekazanie Agencji informacji wyszczególnionych w art. 38 ust. 2 przed pierwszym lub kolejnym konkretnym zastosowaniem substancji zarejestrowanej przez uczestnika stanowiącego poprzednie ogniwo łańcucha dostaw zgodnie z przepisami art. 6 lub 18 gdy:
 - dalszy użytkownik jest zobowiązany sporządzić raport bezpieczeństwa chemicznego zgodnie z art. 37 ust. 4 – **12 miesięcy od otrzymania nr rejestracji w KCh**,
 - dalszy użytkownik korzysta ze zwolnienia, o którym mowa w art. 37 ust. 4 lit. c) lub f) – **12 miesięcy od otrzymania nr rej w KCh**,
- stworzenie scenariusza narażenia w ramach raportu bezpieczeństwa chemicznego (art. 37 ust. 4) i udostępnianie go uczestnikom łańcucha dostaw w postaci załącznika do karty charakterystyki (art. 31 ust. 7), jeżeli jego zastosowanie substancji nie jest objęte załączonym do otrzymanej od dostawcy karty charakterystyki scenariuszem narażenia lub poinformowanie o tym dostawcy (tzn. poinformowanie go zgodnie z art. 37 ust. 2 o danym zastosowaniu w celu uzyskania statusu zidentyfikowanego zastosowania) i oczekiwanie na kartę charakterystyki ze zaktualizowanym scenariuszem narażenia – **12 miesięcy od otrzymania nr rej w KCh**,
- sporządzenie oraz dostarczenie karty charakterystyki, gdy to wymagane (art. 31) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,
- aktualizowanie karty charakterystyki w stosownych przypadkach (art. 31 ust. 9) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,
- przekazywanie uczestnikom stanowiącym dalsze ogniwa łańcucha dostaw informacji o substancjach w ich postaci własnej lub jako składników preparatów, dla których nie jest wymagana karta charakterystyki zgodnie z art. 32 **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**

- aktualizowanie przekazywanych informacji uczestnikom stanowiącym dalsze ogniwa łańcucha dostaw dla substancji w ich postaci własnej lub jako składników preparatów, dla których nie jest wymagana KCh (art. 32) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**
- poinformowanie Agencji w przypadku zaklasyfikowania substancji odmiennie niż zrobił to dostawca substancji (art. 38 ust. 4) – **6 miesięcy od otrzymania nr rej w KCh**
- przekazywanie uczestnikowi lub dystrybutorowi stanowiącemu poprzednie ogniwo łańcucha dostaw nowych informacji dotyczących niebezpiecznych właściwości, bez względu na zastosowania których dotyczą (art. 34) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,
- przekazywanie uczestnikowi lub dystrybutorowi stanowiącemu poprzednie ogniwo łańcucha dostaw informacji, w odniesieniu do zastosowań zidentyfikowanych, mogących podważyć stosowność stosowanych środków kontroli ryzyka określonych w dostarczonej mu karcie charakterystyki (art. 34) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**
- gromadzenie i przechowywanie gotowych do udostępnienia informacji wymaganych w celu wypełnienia obowiązków wynikających z przepisów rozporządzenia REACH przez okres co najmniej 10 lat od ostatniej daty produkcji, importu, dostawy lub zastosowania substancji lub preparatu (art. 36) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**
- zapewnienie swym pracownikom i ich przedstawicielom dostępu do informacji dostarczanych zgodnie z art. 31 (karty charakterystyki) i art. 32 (przekazywane informacje gdy nie jest wymagana karta charakterystyki) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**

Podczas sprawdzania dalszego użytkownika pod kątem wywiązywania się z obowiązków nałożonych na niego w REACH należy również ustalić, czy dalszy użytkownik zdecydował się na skorzystanie z możliwości dostarczenia informacji, aby pomóc w przygotowaniu rejestracji (art. 37 ust. 1) i czy zrealizował w konsekwencji prawo do członkostwa w forum Wymiany Informacji o Substancjach (SIEF).

Podstawowe obowiązki przedsiębiorcy – dystrybutora wynikające z rozporządzenia REACH:

- informowanie dostawców zaopatrujących go w substancję o jego zastosowaniu substancji (art. 37 ust. 2),
- przestrzeganie warunków ograniczeń dotyczących produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania substancji (w postaci własnej, jako składnika preparatu lub w wyrobie), w stosunku do której w załączniku XVII zostało określone ograniczenie (art. 67) – **obowiązuje od 1 czerwca 2009 r.**
- zagwarantowanie, że substancje nie wpływają w sposób szkodliwy na zdrowie człowieka ani na środowisko,
- przekazywanie karty charakterystyki uczestnikowi stanowiącemu kolejne ogniwo łańcucha dostaw (art. 31) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**
- przekazywanie informacji uczestnikom stanowiącym dalsze ogniwa łańcucha dostaw dla substancji w ich postaci własnej lub jako składników preparatów, dla których nie jest wymagana karta charakterystyki (art. 32) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**
- przekazywanie uczestnikowi lub dystrybutorowi stanowiącemu poprzednie ogniwo łańcucha dostaw nowych informacji dotyczących niebezpiecznych właściwości, bez względu na zastosowania których dotyczą (art. 34) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**
- przekazywanie uczestnikowi lub dystrybutorowi stanowiącemu poprzednie ogniwo łańcucha dostaw informacji, w odniesieniu do zastosowań zidentyfikowanych, mogą-

cych podważyć stosowność stosowanych środków kontroli ryzyka określonych w dostarczonej mu karcie charakterystyki (art. 34) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,

- gromadzenie i przechowywanie gotowych do udostępnienia informacji wymaganych w celu wypełnienia obowiązków wynikających z przepisów rozporządzenia REACH przez okres co najmniej 10 lat od ostatniej daty produkcji, importu, dostawy lub zastosowania substancji lub preparatu (art. 36) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,
- zapewnienie swym pracownikom i ich przedstawicielom dostępu do informacji dostarczanych zgodnie z art. 31 (karty charakterystyki) i art. 32 (przekazywane informacje gdy nie jest wymagana karta charakterystyki) – **obowiązuje od 1 czerwca 2007 r.**,

W ramach prowadzonej u dystrybutora fluorowanych gazów cieplarnianych kontroli dobrze jest ustalić, czy zdecydował się on na skorzystanie z możliwości dostarczenia informacji, aby pomóc w przygotowaniu rejestracji (art. 37 ust. 1) i czy zrealizował w konsekwencji prawo do członkostwa w forum Wymiany Informacji o Substancjach (SIEF).

Literatura

- [1] *Informacje dla operatorów urzędzeń zawierających fluorowane gazy cieplarniane*, Luksemburg: Urząd Oficjalnych Publikacji Wspólnot Europejskich, 2009
- [2] http://www.ichp.pl/pl/bowoik_fgazy.htm – strona internetowa Biura Ochrony Warstwy Ozonowej i Klimatu
- [3] <http://www.fluorocarbons.org/en/homepage.html> – strona internetowa European Fluorocarbon Technical Committee na temat fluorowęglowodorów
- [4] Projekt z dnia 2 czerwca 2010 r. *Założeń do projektu ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych* Ministerstwo Środowiska
- [5] www.reach.gov.pl

5. Omówienie definicji „operatora” zawartej w rozporządzeniu 842/2006 ze szczególnym uwzględnieniem jego odpowiedzialności wobec prawa.

Niezwykle istotna dla adresatów przepisów rozporządzenia (WE) 842/2006 jest definicja „operatora”. Od właściwego jej zastosowania, zarówno w przypadku danego przedsiębiorstwa lub instytucji, jak również osoby fizycznej, zależy w dużym stopniu możliwość właściwego wypełnienia obowiązków określonych w rozporządzeniu (WE) 842/2006. Są one bowiem adresowane w poszczególnych artykułach rozporządzenia w znacznej mierze właśnie do operatorów.

Kim jest więc w rozumieniu przepisów rozporządzenia (WE) 842/2006 „operator”? „Operator” zgodnie z art. 2 pkt 6) oznacza osobę fizyczną lub prawną¹² sprawującą faktyczną kontrolę nad technicznym działaniem urządzeń i systemów objętych niniejszym rozporządzeniem (w określonych szczególnych sytuacjach Państwo Członkowskie może wyznaczyć właściciela jako podmiot odpowiedzialny za obowiązki operatora).

Z przywołanego powyżej artykułu wynika jasno, że posiadanie prawa własności do urządzenia lub systemu nie stanowi kryterium, jakie należy stosować do identyfikacji operatora. W tym artykule sugeruje się natomiast, że Państwo Członkowskie może wyznaczyć właściciela jako odpowiedzialnego za wypełnianie obowiązków operatora, nawet jeśli właściciel nie sprawowałby kontroli nad technicznym działaniem urządzenia lub systemu¹³.

Zgodnie ze *Wskazówkami i interpretacjami Komisji Europejskiej dotyczącymi niektórych problemów wynikających z rozporządzenia (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych (wersja z dnia 4.12.2009 r.)* / dalej zwane *Wskazówkami i interpretacjami Komisji Europejskiej*/ niezbędne jest przypisanie operatora do każdego urządzenia i systemu zawierającego fluorowane gazy cieplarniane objęte przedmiotowym rozporządzeniem. Wskazanie operatora musi być jednoznaczne dla wszystkich organów administracji krajowej i wspólnotowej, kontrahentów, a przede wszystkim dla samego operatora.

Należy rozumieć, że faktyczna kontrola nad technicznym działaniem każdego elementu urządzenia lub systemu (często w polskich dokumentach mówi się o „władaniu” zamiast „faktycznej kontroli nad technicznym działaniem”) powinna obejmować:

- pełny dostęp do urządzenia lub systemu ochrony przeciwpożarowej umożliwiający nadzorowanie jego elementów i ich funkcjonowania oraz możliwość przekazania prawa dostępu do urządzenia lub systemu osobom trzecim,
- codzienną kontrolę funkcjonowania/działania urządzenia lub systemu (np. przez podjęcie decyzji o jego włączeniu/wyłączeniu),
- prawo do podejmowania decyzji w sprawach finansowych i technicznych dotyczących modyfikacji urządzenia lub systemu takich, jak wymiana poszczególnych elementów, zainstalowanie detektora wycieków, decyzji w sprawie modyfikacji ilości fluorowanych gazów cieplarnianych zawartych w urządzeniu lub systemie ochrony przeciwpożarowej oraz decyzji dotyczących kontroli (np. kontroli wycieków) bądź naprawy urządzenia lub systemu.

Wszystkie powyższe warunki „władania” każdym elementem urządzenia lub systemu są konieczne do tego, aby poniższe nałożone na operatorów obowiązki wynikające z rozporządzenia (WE) nr 842/2006 zostały wypełnione:

- 1) zapobieganie wyciekom,

¹² Terminy „osoba fizyczna” i „osoba prawna” nie zostały zdefiniowane w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006, a więc można je interpretować zgodnie z przepisami krajowymi.

¹³ Polska zamierza kwestię wyznaczenia operatora przez Państwo uregulować w projektowanej ustawie *o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych*. Szczegóły – patrz koniec rozdziału.

- 2) spowodowanie naprawy każdego wykrytego wycieku w jak najkrótszym czasie,
- 3) spowodowanie, aby ww. naprawa była prowadzona przez personel certyfikowany zgodnie z harmonogramem określonym w artykule 3 rozporządzenia (WE) nr 842/2006,
- 4) instalowanie systemów wykrywania wycieków,
- 5) prowadzenie:
 - a. dokumentacji dotyczącej ilości i typu zainstalowanych fluorowanych gazów cieplarnianych, wszelkich ilości dodanych i ilości odzyskanych podczas serwisowania, konserwacji i końcowego unieszkodliwienia,
 - b. dokumentacji innych istotnych informacji, zawierających nazwę przedsiębiorstwa lub konserwatora, które przeprowadziło serwis lub konserwację,
 - c. dokumentacji dat i wyników działań dot. kontroli szczelności przeprowadzonych na podstawie art. 3 ust. 2, 3 i 4
 - d. dokumentacji poszczególnych urządzeń stacjonarnych w zależności od masy znajdujących się w nich fluorowanych gazów cieplarnianych
 oraz udostępnianie tej dokumentacji właściwemu organowi Państwa Członkowskiego i Komisji Europejskiej na ich wniosek,
- 6) spowodowanie, aby odzysk był dokonywany przez certyfikowany/odpowiednio wykwalifikowany personel.

Wskazówki i interpretacje Komisji Europejskiej stanowią, że jeśli wszystkie ww. elementy zostaną przeniesione przez operatora na osobę trzecią na drodze umowy, należy rozumieć, iż funkcja operatora oraz związana z nią odpowiedzialność określona w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006 zostaną przeniesione na tę osobę trzecią, pod warunkiem, że takie przeniesienie pozostaje w zgodzie z prawem danego państwa członkowskiego. Aby takie przeniesienie było uznane za ważne w przypadku danego państwa członkowskiego, musi być w szczególności spełniony warunek, aby kary przewidziane w artykule 13 rozporządzenia (WE) nr 842/2006 odnosiły się do osoby fizycznej lub prawnej uznanej za operatora na podstawie umowy, o której mowa wyżej.

Jeśli te elementy zostaną przeniesione jedynie w części, nie można uznać, że tym samym przeniesiona została odpowiedzialność operatora. Na przykład, jeśli firma A zarządza supermarketem i podpisała z firmą B umowę dotyczącą konserwowania urządzeń lub systemów, zgodnie z którą firma B ma przeprowadzać kontrolę urządzenia lub systemu wg określonego harmonogramu i dokonywać niezbędnych napraw, a firma A pozostawia sobie odpowiedzialność za dostęp do nich i kontrolę ich codziennego funkcjonowania, wówczas firma B nie może być uznana za operatora. Jeśli natomiast w umowie zawarto zapisy o pełnym dostępie firmy B do urządzenia lub systemu, kontrolę ich codziennego funkcjonowania oraz możliwość dokonania naprawy, kontroli lub modyfikacji technicznej, jaka jest potrzebna bez uzyskania wcześniejszej zgody firmy A, wówczas firma B powinna być wg Komisji Europejskiej uznana za operatora.

Inna możliwość, to przeniesienie na osobę trzecią wszystkich obowiązków operatora określonych w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006. Jeśli firma A, która jest operatorem urządzenia lub systemu podpisze z firmą B umowę, w której zostanie jasno zapisane, iż władanie urządzeniem lub systemem przez operatora oraz wszystkie obowiązki z tym związane zawarte w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006 zostają przeniesione na firmę B, to firmę B powinno się uznać za operatora pod warunkiem, że firma B będzie podlegać karom ustanowionym na podstawie artykułu 13 rozporządzenia (WE) nr 842/2006 w danym państwie członkowskim. W takich sytuacjach warunki, o których była mowa wyżej, konieczne do wypełnienia tych obowiązków, powinny także na podstawie umowy zostać spełnione przez firmę B.

Powyższe sposoby przeniesienia roli operatora na kolejne podmioty na mocy umów cywilno-prawnych, przewidziane we *Wskazówkach i interpretacjach Komisji Europejskiej*, a

przywołane powyżej, nie będą najprawdopodobniej możliwe do zastosowania w Polsce, gdyż w kolejnych wersjach *Założeń do projektu ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych* pozostaje zapis: „Ze względów praktycznych zakłada się, że operator może zlecić osobie trzeciej, w formie pisemnej umowy zlecenia, sprawowanie kontroli nad technicznym działaniem urządzenia lub systemu ochrony przeciwpożarowej. W takim przypadku operator ponosi nadal pełną odpowiedzialność za wykonywanie obowiązków wynikających z przepisów ustawy i regulacji Unii Europejskiej.” Projektowany w krajowej ustawie o *niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych* zapis uniemożliwiający przeniesienie odpowiedzialności prawnej ciężącej na operatorze na osobę trzecią (prawną lub fizyczną bądź jednostkę organizacyjną niebędącą osobą prawną¹⁴) został wprowadzony na wniosek Inspekcji Ochrony Środowiska, która argumentowała, że w innym przypadku byłoby temu organowi nadzoru bardzo trudno prowadzić rzetelne kontrole wypełniania obowiązków nałożonych na operatora przez rozporządzenie (WE) nr 842/2006. Bowiem podmiot, wytypowany do kontroli przez IOŚ na terenie działania danej jednostki organizacyjnej tej Inspekcji, miałby możliwość uchylecia się od prowadzenia czynności prawnych z kontrolującym (podpisywania dokumentów, w tym w szczególności protokołu kontroli), wskazując ww. *osobę trzecią* jako właściwą do wypełnienia zadań operatora. Taka sytuacja skutkowałaby koniecznością przeprowadzenia działań kontrolnych IOŚ u wskazanej *osoby trzeciej* jako przejmującej obowiązki operatora. Często siedziba tego wskazanego podmiotu mogłaby się znajdować w innym województwie, co stanowiłoby dodatkowe utrudnienie dla IOŚ i powodowałoby konieczność nieefektywnej logistycznie i kosztowo redystrybucji zasobów ludzkich Inspekcji.

Powyższy zapis w kolejnych wersjach *Założeń do projektu ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych* aż do wersji z sierpnia 2010 r. nie spotkał się z uwagami ani ze strony organizacji biorących udział w konsultacjach społecznych, ani ze strony organów administracji państwowej podczas konsultacji międzyresortowych. Najprawdopodobniej więc w opublikowanej ustawie zostanie takie jego brzmienie jak przedstawione powyżej.

Zgodnie z *Załozeniami do projektu ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych* w przypadku braku możliwości ustalenia operatora, o którym mowa w art. 2. 6 rozporządzenia (WE) nr 842/2006, za zobowiązania operatora odpowiada właściciel urządzenia lub systemu ochrony przeciwpożarowej. Pomoże to w przypadkach trudności w ustaleniu, kto jest operatorem urządzenia lub systemu.

W ww. polskim akcie prawnym regulującym kwestie F-gazów przewiduje się, że osoba fizyczna, prawna lub jednostka organizacyjna niebędąca osobą prawną stanie się operatorem urządzenia lub systemu ochrony przeciwpożarowej w dniu dostarczenia tego urządzenia lub systemu do miejsca jego funkcjonowania, a w przypadku, gdy urządzenie lub system ochrony przeciwpożarowej wymaga instalacji – w dniu zakończenia instalacji i napełnienia urządzenia lub systemu ochrony przeciwpożarowej fluorowanym gazem cieplarnianym.

Literatura

- [1] *Wskazówki i interpretacje Komisji Europejskiej dotyczące niektórych problemów wynikających z rozporządzenia (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych (wersja z dnia 4.12.2009 r.)*, tłumaczenie Biuro Ochrony Warstwy Ozonowej i Klimatu, www.kcichik.pl/pdf/wskazowki_i_interpretacje.pdf
- [2] *Założenia do projektu ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych*, projekt z 23 sierpnia 2010 r.

¹⁴ W *Założeniach do projektu ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych* znajduje się wskazanie, że przepisy dotyczące operatora, stosuje się również do jednostki organizacyjnej niebędącej osobą prawną. Wynika to ze specyfiki polskiego prawa, według którego osobami prawnymi nie są takie podmioty, jak: spółki cywilne, spółki osobowe, stowarzyszenia zwykle, wspólnoty mieszkaniowe, państwowe i samorządowe jednostki organizacyjne niemające osobowości prawnej, organy władzy publicznej, oddziały osób prawnych, a wszystkie w/w podmioty mogą pełnić rolę operatora.

6. Metody wykrywania wycieków

6.1. Szczegółowy opis metod kontroli wycieków zdefiniowanych w rozporządzeniu (WE) nr 1516/2007 z urządzeń (zastosowań, zgodnie z tekstem rozporządzenia 842/2006) stacjonarnych, takich jak: urządzenia chłodnicze, klimatyzacyjne i pompy ciepła

Zapewnienie szczelności jest jedną z podstawowych kwestii w budowie urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła. Dotyczy to zarówno etapu budowy urządzenia, jak i późniejszej poprawnej eksploatacji oraz czynności serwisowych. Dodatkowo wykrywanie nieszczelności jest operacją obowiązkową określoną odpowiednimi przepisami w przypadku czynników chłodniczych będących zarówno substancjami kontrolowanymi, jak i gazami fluorowanymi.

Rozporządzenie nr 1516/2007 dzieli metody kontroli szczelności na metody pomiaru pośredniego oraz na metody pomiaru bezpośredniego. Metody pomiaru pośredniego można stosować tylko wtedy, gdy na podstawie przeanalizowanych parametrów można oczekiwać wiarygodnych informacji o stanie napełnienia instalacji **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** Jeżeli stan napełnienia instalacji się zmniejszył, można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że wystąpiła nieszczelność.

W celu wykrycia nieszczelności metodami pośrednimi uprawniony personel przeprowadza kontrole wzrokowe i ręczne urządzeń oraz dokonuje analizy jednego lub kilku z następujących parametrów:

- ciśnienia;
- temperatury;
- prądu sprężarki;
- poziomów płynów;
- objętości uzupełnienia.

Jeżeli zostanie zaobserwowane wystąpienie jednej lub kilku z następujących sytuacji:

- stały system wykrywania nieszczelności informuje o wystąpieniu nieszczelności,
- urządzenia wydają nietypowe dźwięki, występują w nich nietypowe wibracje, tworzy się lód lub wydajność chłodzenia jest niewystarczająca,
- w miejscach ewentualnej nieszczelności występują oznaki korozji, wycieku oleju lub uszkodzenia elementów lub materiału,
- stwierdzenie nieszczelności za pomocą wzierników, wskaźników poziomu lub innych urządzeń kontroli wzrokowej,
- oznaki uszkodzenia wyłączników bezpieczeństwa, wyłączników ciśnieniowych, przyrządów pomiarowych i przyłączy czujników,
- odchylenia od normalnych warunków działania, stwierdzone na podstawie analizy parametrów, w tym wskazań systemów elektronicznych w czasie rzeczywistym,
- inne oznaki utraty ładunku substancji chłodzącej,

to istnieją podstawy, aby przypuszczać, że wystąpiła nieszczelność. Należy przeprowadzić wtedy badania szczelności metodą pomiarów bezpośrednich. Pomiarów bezpośrednich można wykonać jedną lub kilkoma z następujących metod:

- a) użycie specjalnych płynów pieniających lub mydlin,
- b) zastosowanie w układzie fluorescencyjnego płynu detekcyjnego lub odpowiedniego barwnika,
- c) kontrola układów i elementów, w których występuje ryzyko wystąpienia nieszczelności, za pomocą urządzeń wykrywających gaz, dostosowanych do użytego w systemie czynnika chłodniczego.

Wyposażenie obowiązkowe przewiduje posiadanie wykrywacza nieszczelności o zdolności wykrywania uciekającego czynnika chłodniczego w ilości do 5 g/rok. Czułość taką obecnie zapewniają powszechnie stosowane elektroniczne wykrywacze nieszczelności. Jednak nadal bardzo popularne są metody poszukiwania miejsca nieszczelności łatwiejszymi metodami.

Operatorzy następujących zastosowań stacjonarnych: urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła, w tym ich obiegów, w których wykorzystywane są fluorowane gazy cieplarniane, wykorzystując wszystkie środki, które są technicznie dostępne i nie powodują powstania nieproporcjonalnie wysokich kosztów:

- zapobiegają wyciekom tych gazów;
- dokonują szybko napraw wykrytych wycieków.

Początkowo stosowano metody zmiany zabarwienia płomienia w obecności pewnych gazów. Używano palników na spirytus metylowy, acetylen lub propan. Obserwowano zmianę koloru płomienia, który w zależności od ilości uciekającego czynnika chłodniczego zmieniał barwę od np. jasnozielonej do granatowej. Przy dużych nieszczelnościach płomień zaczynał dymić. W przypadku dymienia należało szybko przerwać operację wykrywania nieszczelności i wietrzyć pomieszczenie. Powszechnie wiadomo o możliwości powstawania bardzo szkodliwych substancji powstających z syntetycznych czynników chłodniczych w obecności płomienia. Metoda ta nie jest obecnie używana ze względu na powyższe niedogodności i wykorzystywanie otwartego płomienia w miejscach często trudno dostępnych. Obserwacja zmiany barwy płomienia jest niewygodna i czasem można przeoczyć wystąpienie nieszczelności.

6.1.1. Specjalne płyny pieniające lub mydliny

Następną stosunkowo prostą i nadal bardzo popularną jest metoda poszukiwania nieszczelności z użyciem różnych środków pieniających się. Metoda ta polega na powlekanii instalacji chłodniczej specjalnymi substancjami. Stosowane są metody nanoszenia substancji pędzelkami lub poprzez natryskiwanie. Substancje te w miejscu wycieku czynnika chłodniczego pienią się lub pojawiają się pęcherzyki gazu. W użyciu są różnorodne substancje, od przygotowywanych we własnym zakresie np. woda z mydłem lub innymi środkami myjącymi (płyny do mycia naczyń) po komercyjne ciecze lub pianki w pojemnikach ciśnieniowych. Na rys. 6.1.a przedstawiono pojemnik z pianką do detekcji nieszczelności czynników chłodniczych, gazów palnych oraz powietrza w instalacjach pneumatycznych. W tej metodzie poszukiwania nieszczelności nie powstają substancje niebezpieczne, palne czy toksyczne. Substancje te są obojętne w stosunku do metali, tworzyw sztucznych, elastomerów; nie zawierają olei, halonów czy amoniaku. Środki pieniające stosuje się w zakresie temperatur od -40°C do 90°C . Fabrycznie przygotowane pojemniki ze środkami spieniającymi oferowane są w pojemnikach o różnej objętości od kilku mililitrów po kanistry 30 l lub beczki 200 l. Dodatkowo w przypadku miejsc trudno dostępnych można posługiwać się specjalnymi lusterkami. Lustra te o małej powierzchni przymocowane są do długich uchwytych teleskopowych lub podzielonych na kilka części i połączonych przegubowo. Pozwalają one na obserwację stanu powierzchni urządzeń chłodniczych w miejscach trudno dostępnych.

6.1.2. Zastosowanie w układzie fluorescencyjnego płynu detekcyjnego lub odpowiedniego barwnika

Podobna metoda wykrywania nieszczelności polega na pokrywaniu powierzchni urządzeń chłodniczych substancjami, które w obecności czynnika chłodniczego i promieni UV stają się fluorescencyjne. Substancje te charakteryzują się dużą lepkością pozwalającą dobrze przylegać do różnych powierzchni, nietoksycznością i nie zamarzają przy niskich temperaturach (rys. 6.1.b). Substancje te nanosi się na elementy urządzenia chłodniczego pędzelkami,

lub gąbkami dołączonymi do pojemników. Jako barwniki do chłodnictwa i klimatyzacji używa się głównie: fluoresceiny, która zabarwia się na żółto bądź eozyny zmieniającej się na kolor zielony. Te barwniki wykazują się niezwykłą skutecznością, gdyż np. roztwory fluoresceiny są widoczne nawet przy rozcieńczeniu 1 do 40.000.000. Następnie nakłada się specjalne ochronne okulary i kieruje się strumień promieniowania UV na powierzchnię pokrytą dektorem nieszczelności. Źródłem promieniowania mogą być różnej wielkości i konstrukcji przenośne lampki zasilane bateriami lub prądem stałym 12 V pochodzącym z akumulatorów. Zestaw do wykrywania nieszczelności składający się ze źródła promieniowania UV i okularów ochronnych przedstawiono na rys. 6.2. Dla ułatwienia czynności serwisowych producenci wyposażenia dla chłodnictwa proponują również środki chemiczne w postaci płynów czy aerozoli do zmywania substancji fluorescencyjnych.



Rys. 6.1. Wykrywacze nieszczelności w urządzeniach chłodniczych wykorzystujące metodę:
 a) spienienia substancji podczas kontaktu z czynnikiem chłodniczym,
 b) fluorescencyjnego świecenia w obecności promieni UV i czynnika chłodniczego.

W podobny sposób, opisany powyżej, przeprowadza się wykrywanie nieszczelności przy użyciu substancji będących dodatkami do olei chłodniczych czy czynników chłodniczych. Przygotowane są jednorazowe dawki dodatku w zależności od wielkości napełniania czynnikiem instalacji chłodniczej: od małych opakowań zawierających kilka ml dla klimatyzacji w pojazdach samochodowych czy lodówek, po opakowania zawierające kilkadziesiąt ml dla klimatyzatorów okiennych, *splitów*, mebli chłodniczych, aż do litrowych pojemników dla dużych instalacji chłodniczych. Producenci tego typu substancji wprowadzanych do urządzeń zapewniają o możliwości ich współpracy z szeroką gamą olei: mineralnych, estrowych, PAG, alkilobenzenowych. Z kolei niektórzy producenci sprężarek chłodniczych nie zalecają stosowania tej metody wykrywania nieszczelności. Argumentują wprowadzeniem dodatkowej substancji, która może pogorszyć właściwości smarowne olei.

Po wprowadzeniu substancji do urządzenia chłodniczego wykorzystuje się źródło promieniowania UV i w okularach ochronnych (rys. 6.2) ogląda się instalację. W miejscu nieszczelności obserwuje się fluorescencyjną poświatę.



Rys. 6.2. Okulary ochronne i latarka (źródło promieniowania UV).

Oprócz samych substancji w wyposażeniu serwisowym mogą się znaleźć aplikatory z węzłem przyłączeniowym z zaworem do wprowadzenia substancji do urządzenia. Aplikator może być podłączony do oprawy manometrów, jeżeli oprawa ta przystosowana jest do wprowadzania oleju do instalacji. Innym rozwiązaniem jest autonomiczny aplikator pozwalający manualnie podwyższyć ciśnienie i wtrysnąć substancję do układu chłodniczego.

W przypadku wykrywania nieszczelności w klimatyzacji stosowanej w samochodach osobowych wykorzystuje się również czynniki chłodnicze w butlach jednorazowych zawierające gotowe barwniki UV (np. R134aUV). Rozwiązanie to pozwala na szybkie i łatwe wykrywanie nieszczelności przy czynnościach serwisowych.

6.1.3. Urządzenia wykrywające gaz, dostosowane do użytego w systemie czynnika

Ostatnią popularną metodą wykrywania nieszczelności oraz określania ilości wyciekającego czynnika chłodniczego jest użycie elektronicznych wykrywaczy nieszczelności. Dostępne wykrywacze przeznaczone są do większości syntetycznych czynników chłodniczych. W przypadku czynników naturalnych niektórzy producenci oferują wymienne czujniki dla poszczególnych gazów i określonych zakresów pomiarowych. Zasada działania samego czujnika (detektora) może być bardzo różna. Generalnie jego działanie polega na przetworzeniu sygnału wejściowego na wyjściowy, który posiada postać dogodną do pomiaru, rejestracji i/lub dalszej obróbki. Detektor jest to urządzenie do wykrywania i ilościowego oznaczania (określenia) dowolnego sygnału np. akustycznego, optycznego, termicznego, chemicznego itp. Dopiero potem ten sygnał pośredniczący jest przetwarzany na sygnał elektryczny.

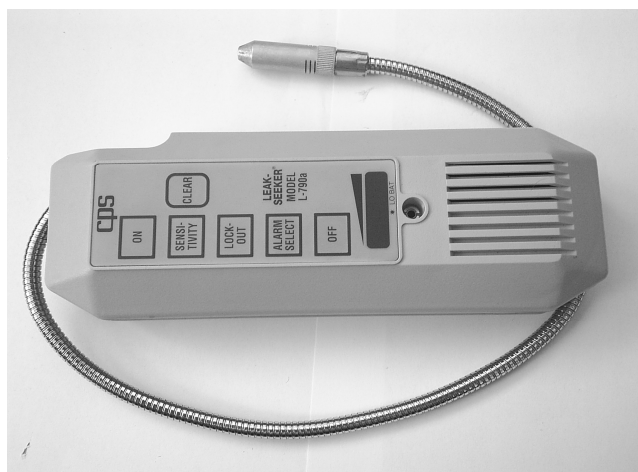
Detektory można podzielić ze względu na wykorzystanie zjawisk fizycznych na: amperometryczne, woltometryczne, kulometryczne, potencjometryczne, konduktometryczne, radioaktywne, absorpcyjne, refraktometryczne itd. Wykrywacze nieszczelności, popularnie zwane elektronicznymi, mają opatentowane czujniki, w których obecność czynnika chłodniczego wpływa np. na zmianę pojemności i przewodności gazu między elektrodami. Przykładowo woltometryczny czujnik INTERSCAN (U.S. Patent nr 4017373) oparty jest na zasadzie adsorpcji cząsteczek gazu na elektrokatalitycznej elektrodzie. Reakcja generuje przepływ prądu elektrycznego proporcjonalnego do stężenia gazu.

Ogólnie można scharakteryzować elektroniczne wykrywacze nieszczelności jako urządzenia o zwartej, lekkiej budowie z czujnikiem umieszczonym na elastycznym przewodzie umożliwiającym poszukiwanie nieszczelności w miejscach trudno dostępnych. Zasilanie

baterijne pozwala na wielogodzinną pracę. Wykrywane nieszczelności sygnalizowane są dźwiękowo lub/i wizualnie na diodowym wyskalowanym wyświetlaczu (rys. 6.3). Wysoka czułość pozwala na wykrywanie nieszczelności na poziomie kilku gramów rocznie, czyli klasyfikuje tego typu urządzenia jako możliwe do stosowania zgodnie z stosownymi przepisami. W tab. 6.1 zestawiono przykładowe elektroniczne wykrywacze nieszczelności.

Tabela 6.1. Przykładowe właściwości niektórych elektronicznych wykrywaczy nieszczelności

Model	LS790B	STARTEK	miniTOX
Czynnik chłodniczy	CFC, HCFC, HFC, SF6	wszystkie czynniki syntetyczne	węglowodory, amoniak
Czułość	od 7 g/rok	poniżej 3 g/rok	0 ÷ 1000 ppm
Zakres temp.	-18 ÷ 60°C	0 ÷ 50°C	-10 ÷ 50°C
Długość sondy	35,5 cm	30 cm	sonda w korpusie
Waga	500 g	190 g	400 g



Rys. 6.3. Elektroniczny wykrywacz nieszczelności LS-790A firmy CPS.

Literatura

- [1] *Broszura informacyjna Komisji Europejskiej: Standardowe kontrole szczelności zgodnie z rozporządzeniem Komisji WE nr 1516/2007.*
http://ec.europa.eu/environment/climat/fluor/pdf/355_ac_tec/KH-80-08-355-PL-N.pdf

7. Systemy wykrywania wycieków

Zgodnie z rozporządzeniem (WE) NR 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych określenie „system wykrywania wycieków” oznacza skalibrowane mechaniczne, elektryczne bądź elektroniczne urządzenie do wykrywania wycieków fluorowanych gazów cieplarnianych, które w momencie wykrycia alarmuje operatora.

System wykrywania wycieków musi funkcjonować w każdej instalacji, w której jest wykorzystywane ponad 300 kg fluorowanych gazów cieplarnianych. Termin dostosowania stanu rzeczywistego do obowiązującego prawa minął 4 lipca 2010 roku. W celu zapewnienia ich poprawnego działania, systemy wykrywania wycieków podlegają kontroli co najmniej raz na 12 miesięcy.

Poprawnie działający system wykrywania wycieków pozwala na zmniejszenie częstotliwości dokonywania kontroli szczelności instalacji:

- w przypadku instalacji, w której jest od 30 do 300 kg można kontrolować ją co dwanaście miesięcy (bez poprawnie działającego systemu kontroli wycieków kontrola jest obowiązkowa co sześć miesięcy)
- w przypadku instalacji, w której jest ponad 300 kg, można kontrolować ją raz na sześć miesięcy (system kontroli wycieków jest obowiązkowy, więc nie ma możliwości, aby działał bez niego; może natomiast być niesprawny, więc do czasu usunięcia awarii należy instalację kontrolować raz na trzy miesiące)

W ujęciu technicznym systemy wykrywania wycieków to detektory gazów. Jednym z najbardziej znanych detektorów gazów (akurat nie F-gazów) jest detektor tlenku węgla (CO). Znajduje się on w każdym większym garażu podziemnym.

Urządzenia, zwane detektorami gazów, są wykorzystywane w przemyśle przede wszystkim do kontroli szczelności urządzeń oraz do alarmowania o wyciekach czynników z tychże urządzeń w pomieszczeniach, w których znajdują się instalacje bądź urządzenia z czynnikami.

7.1. Metody detekcji gazów

Detekcja gazów w technice realizowana jest za pomocą wielu metod, które wykorzystują następujące zjawiska i procesy [10]:

- kalorymetria;
- półprzewodnictwo;
- reakcje redukcji bądź utleniania gazów;
- fotometria (w podczerwieni, zakresie światła widzialnego i ultrafioletowego);
- jonizacja płomieniowa;
- fotojonizacja;
- zmiana przewodnictwa cieplnego (karometr);
- kolorymetria;
- spektrometria masowa;
- zmiana przewodnictwa elektrycznego elektrolitów;
- chemiluminescencja;
- spektrometria ruchliwości jonowej;
- potencjometria;
- wychwytywanie elektronów;
- chromatografia gazowa;
- ulot elektryczny wytwarzany przez źródło wysokiego napięcia.

Jak widać dość sporo jest możliwości detekcji gazów. Dobór detektora do konkretnej aplikacji uzależniony jest przede wszystkim od trzech warunków:

- technicznej możliwości zastosowania danej metody w wybranej aplikacji;
- czułości detektora;
- selektywności detektora;

Nie wszystkie przedstawione metody nadają się do detekcji F-gazów. Niektóre z nich jak np. detektory z czujnikami kalorymetrycznymi są przeznaczone jedynie dla gazów palnych oraz wybuchowych i to tylko w zakresie poniżej dolnej granicy wybuchowości. Przy doborze detektora do konkretnego gazu należy sprawdzić, czy czujnik jest przeznaczony do detekcji tego gazu. Zazwyczaj nie ma z tym problemu, ponieważ producenci w instrukcji zawsze podają listę wszystkich substancji, na które może reagować czujnik.

Pojęcie czułość, w ujęciu ogólnym jest to minimalna ilość sygnału wejściowego, który może spowodować zmianę sygnału wyjściowego. W przypadku detektorów gazu określa się mianem minimalnego stężenia, jaki detektor potrafi wykryć. Minimalne stężenie jest podawane zazwyczaj w ppm. Urządzenia o wysokiej czułości wykrywają stężenia rzędu 1 do 2 ppm (choć i zdarzają się dokładniejsze np. 0,1 ppm dla czujników SF₆), a urządzenia o małej czułości wykrywają stężenia 20 ppm lub jeszcze większym [4].

Czułość detektorów zależy od wielu czynników. Najważniejsze z nich to metoda detekcji i rodzaj badanego gazu. Dobre detektory jonizujące dla CFC 12 będą się wykazywać słabszą czułością dla HCFC-123, a już w ogóle niewystarczającą dla HFC 134a. Różnice w wykrywaniu stężenia R134a a R22 tym samym detektorem sięgają rzędu od 100 do 1000 **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania..** Powodem jest brak zawartości chloru w R134a, a to właśnie chlor jest cząsteczką bardzo łatwo ulegającą jonizacji. Natomiast czułość detektorów opartych na absorpcji promieniowania podczerwonego będzie podobna dla R12, R123 i R134a.

Kolejnym dość istotnym zagadnieniem przy wyborze detektorów jest ich selektywność. Jeśli jako kryterium podziału zostanie przyjęta selektywność detektorów, można je podzielić na:

- nieselektywne,
- detektory częściowo selektywne (np. detektory halogenów),
- wykrywające poszczególne składniki.

Nieselektywne detektory wykrywają obecność jakiegokolwiek gazu, do jakiego są przystosowane, co nie pozwala określić, jaki konkretnie gaz został wykryty. Dodatkowo detektory tego typu zazwyczaj sumują wszystkie składniki gazu, na które są czułe, co powoduje, że pomiar jest nieprawdziwy, jeżeli w okolicy detektora będą występować różne gazy. Najczęściej są to podręczne urządzenia, proste w obsłudze, stosunkowo tanie, dlatego bardzo często są wykorzystywane jako miejscowe urządzenia do wykrywania nieszczelności. Wadą detektorów nieselektywnych jest wrażliwość na wiele gazów, nie zawsze na te, które mają wykrywać. Kolejną wadą to dość niewielka czułość. Najczęściej rzędu 50 – 100 ppm.

Detektory częściowo selektywne (np. detektory halogenów) zawężają ilość wykrywanych gazów do gazów zawierających fluor, chlor, brom oraz jod. Pozwala to zredukować ilość fałszywych alarmów o wycieku. Są najczęściej większej czułości niż urządzenia nieselektywne. W przypadku detektorów stacjonarnych jest to 5 ppm, a w przypadku punktowego wykrywacza nieszczelności nawet 0,05 ppm. Najczęściej są stosowane jako stacjonarne detektory wycieków przy instalacjach, w których jest tylko jeden czynnik chłodniczy. Są zdecydowanie lepszym rozwiązaniem niż urządzenia nieselektywne, jednak ich dość sporą wadą jest wysoka cena.

Natomiast detektory wykrywające poszczególne składniki gazu są rozwiązaniem najlepszym, ale jednocześnie najdroższym. Ilość fałszywych alarmów o wyciekach jest przy ich zastosowaniu zredukowana do absolutnego minimum. Ze względu na cenę nie produkuje się detektorów podręcznych. Detektory selektywne najczęściej posiadają czujniki wykorzystujące

metodę absorpcji promieniowania podczerwonego. Czułość w droższych urządzeniach osiąga 1 ppm, w tańszych może być 10 ppm.

7.1.1. Czujniki kalorymetryczne

Nazywane są także czujnikami katalitycznymi. Zasada ich działania jednak skłania raczej do nazywania ich mikrokalorymetrami [10]. Przeznaczone są do detekcji gazów palnych, ponieważ zasada ich działania polega na spalaniu gazów. W chwili obecnej w technice wykorzystuje się dwa rodzaje czujników katalitycznych: czujniki z gorącym włóknom oraz pelistory **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**

Czujnik z gorącym włóknom ma postać rozgrzanego włókna platynowego umieszczonego bezpośrednio w strumieniu badanego gazu. Włókno to pełni potrójną rolę. Jest katalizatorem procesu spalania, jest grzejnikiem utrzymującym temperaturę rzędu 900-1000 °C oraz jednocześnie jest termometrem rezystancyjnym [6]. Spalanie składników palnych badanego gazu zmienia temperaturę okolic włókna, a to powoduje zmianę rezystancji tego elementu. W zasadzie mierzona jest zmiana rezystancji, która jest proporcjonalna do ilości palnych składników w badanym gazie.

Czujniki pelistorowe zbudowane są z dwóch pelistorów: aktywnego oraz pasywnego. Pelistor z kolei jest to pastylka zrobiona z Al_2O_3 (materiał ceramiczny) z niewielkim dodatkiem ThO_2 , wewnątrz której znajduje się włókno lub spirala platynowa. Jeden z pelistorów (element czujnikowy) jest dodatkowo pokryty katalizatorem (jako katalizator najczęściej stosuje się pallad). Element platynowy pełni rolę grzejnika, który utrzymuje ceramikę w temperaturze od 400 do 600 °C, zapewniając szybkie spalanie palnego gazu. Stężenie gazu jest określone poprzez pomiar względnej zmiany rezystancji platyny, wynikającej ze wzrostu temperatury w wyniku spalania. W wyniku zastosowania palladu jako katalizatora w typie czujników można stosować dużo niższą temperaturę niż w poprzednim.

7.1.2. Czujniki półprzewodnikowe

W tego typu urządzeniach głównym elementem jest półprzewodnik. Ogólna zasada działania tych czujników oparta jest na efekcie zmiany przewodnictwa elektrycznego spowodowanego chemisorpcją gazów na powierzchni półprzewodnika. Dokładniej rzecz ujmując, chodzi o zmianę przewodnictwa powierzchniowego [10]. W technice wykorzystuje się trzy rodzaje czujników półprzewodnikowych: konduktometryczny, tranzystor polowy oraz dioda Shottkego [6]. Czujniki te są wysoce nioselektywne, natomiast są dość proste w konstrukcji, tanie oraz czułe. Stosowane są najczęściej jako elementy alarmujące o przekroczeniu stężenia jakiegoś składnika gazu.

7.1.3. Czujniki elektrochemiczne

Działanie czujników elektrochemicznych zależy od zmian elektrycznych parametrów elektrod w kontakcie z elektrolitem w wyniku reakcji redox¹⁵, gazu lub pary na powierzchni elektrod **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** Reakcje są zazwyczaj katalizowane. Gazy dyfundują do warstwy elektrolitu na elektrodzie czujnikowej i są:

- utleniane w przypadku CO , H_2S , SO_2 , NO , H_2 , HCN , HCl ;
- redukowane w przypadku NO_2 , Cl_2 .
- Powoduje to zmianę stężenia jonów w warstwie elektrolitycznej, co jest mierzone i na podstawie wyniku pomiaru ustala się skład stężenia znakowanego gazu.

¹⁵ Redox – reakcje redukcji i utleniania.

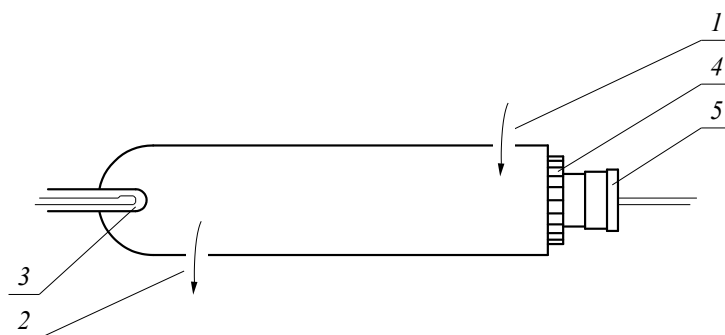
7.1.4. Przyrządy fotometryczne

Czujniki fotometryczne wykorzystują zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez substancje chemiczne. Absorbowane promieniowanie może być z zakresu fal podczerwieni, światła widzialnego oraz ultrafioletu. Zależy to od konkretnej substancji. Promieniowanie w zakresie światła widzialnego oraz ultrafioletu jest wykorzystywane przy detekcji NO_2 , SO_2 , Cl_2 , O_3 **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** Jeśli chodzi o F-gazy to wykazują one właściwości absorpcyjne w zakresie długości fal podczerwonych. Jest kilka metod fotometrycznych wykorzystujących zjawisko absorpcji podczerwieni, jednak wśród czynników chłodniczych najczęściej stosowaną jest metoda NDIR (czyli z filtrami interferencyjnymi).

Absorpcja promieniowania podczerwonego

Metoda identyfikacji i detekcji NDIR (ang. NDIR – Non Dispersive Infrared) wykorzystuje zjawisko absorpcji promieniowania podczerwonego przez niektóre gazy. Zjawisko to polega na wzajemnym oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z substancjami chemicznymi. W zależności od substancji proces absorpcji będzie zachodził z większym lub mniejszym natężeniem. W zależności od substancji będzie absorbowane także promieniowanie o innej długości fal [8]. Substancje chemiczne najczęściej absorbują promieniowanie z zakresu fal promieniowania podczerwonego.

W detektorach i identyfikatorach opartych na absorpcji promieniowania podczerwonego wykorzystuje się właśnie fakt, że konkretne gazy absorbują promieniowanie elektromagnetyczne o pewnej znanej długości fal. Na rysunku 7.1. został przedstawiony schemat ideowy urządzenia do identyfikacji składu gazu przy pomocy metody absorpcji promieniowania podczerwonego.



Rys. 7.1. Identyfikator gazu wykorzystujący metodę NDIR. Urządzenie składa się z: 1 – wlotu badanego gazu, 2 – wylotu gazu, 3 – źródła promieniowania, 4 – filtra oraz 5 – detektora promieniowania.

Do urządzenia dostarczany jest przez wlot 1 w sposób ciągły i o stałym strumieniu gaz przeznaczony do identyfikacji. W cylindrze wewnętrznym umieszczone jest źródło promieniowania o zadanej częstotliwości – częstotliwości odpowiadającej gazowi, którego obecność się podejrzewa. W zależności od stężenia identyfikowanego gazu w próbce do detektora promieniowania dotrze tylko część emitowanego promieniowania. Na podstawie różnicy pomiędzy natężeniem emitowanym a natężeniem wychwyconym w detektorze ustala się stężenie identyfikowanego gazu w próbce. Przed detektorem znajduje się filtr promieniowania, aby fale o innej częstotliwości niż ta, która jest emitowana przez źródło nie docierały do detektora. Fale o innej częstotliwości mogą pochodzić z otoczenia urządzenia. Detektory nie są wrażliwe na częstotliwość fal, więc bez filtra wykrywałyby promieniowanie fal o wszystkich docierających do nich długościach.

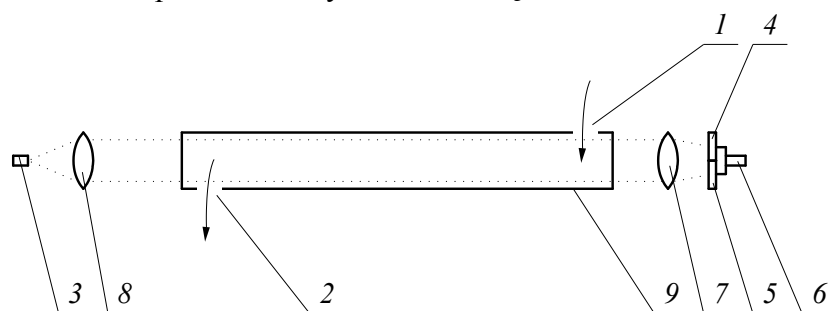
Zastosowanie metody absorpcji promieniowania podczerwonego w urządzeniu zbudowanym zgodnie z rysunkiem 7.1. jest obciążone dość znacznym błędem. Urządzenie to będzie interpretować wszystkie niestabilności pracy, zarówno źródła promieniowania, jak i detektora. Zjawiska takie jak wahania napięcia zasilania w dość znaczny sposób będą powodować błędy odczytu stężenia identyfikowanego gazu. Aby tego uniknąć, w urządzeniu wprowadza się tak zwany tor odniesienia. Najpopularniejszymi metodami wprowadzenia toru odniesienia są:

- zastosowanie dodatkowej komory z gazem nieabsorbującym promieniowania emitowanego przez źródło;

- umieszczenie dwóch filtrów po stronie źródła;

- umieszczenie filtru kanału pomiarowego jak i referencyjnego po stronie detektora.

Na rys. 7.2. został przedstawiony schemat urządzenia z dwoma filtrami.



Rys. 7.2. Detekcja metodą NDIR w urządzeniu z dwoma filtrami po stronie detektora. Urządzenie składa się z: 1 – wlotu próbkowanego gazu, 2 – wylotu gazu, 3 – źródła promieniowania, 4 – filtru odniesienia, 5 – filtru pomiarowego, 6 – detektora, 7,8 – soczewek, 9 – komory pomiarowej.

Źródło promieniowania emituje fale o dwóch długościach. Soczewka rozszczepia światło na dwa strumienie. Jeden o długości fali absorbowanej przez identyfikowany gaz, drugi o długości fali nieabsorbowanej. Przed detektorem znajdują się dwa filtry dopasowane dokładnie do długości emitowanych fal. Umożliwia to pomiar natężenia promieniowania o długości fali absorbowanej i nieabsorbowanej. Jeżeli nastąpiła jakaś niestabilność pracy urządzenia, to zmieniała ona wyniki pomiarów dla obu długości fal. Aby wyniki pomiarów stężenia identyfikowanego gazu były prawdziwe, natężenie promieniowania dla absorbowanej długości fal należy zawsze odnosić do wyników dla natężenia promieniowania dla długości fal nieabsorbowanych przez identyfikowany gaz.

W przypadku detekcji SF₆ powstało nieco inne rozwiązanie techniczne. Źródło promieniowania podczerwonego jest wykorzystywane do podgrzania próbki gazu w różnicowym urządzeniu do pomiaru ciśnienia z wykorzystaniem przetwornika pojemnościowego o dużej czułości. Następnie jest mierzony przyrost ciśnienia [9]. Na podstawie przyrostu ciśnienia określa się wartość stężenia.

7.1.5. Przyrządy płomieniowo-jonizujące

W tego typu detektorach jony powstają przy wykorzystaniu płomienia. Najczęściej jest to płomień spalanego wodoru w powietrzu. Gdy w okolicy płomienia znajdzie się znakowany gaz, to w wyniku działania płomienia zostaje on zjonizowany. W pobliżu płomienia znajduje się także elektroda – kolektor zbiorczy, która będzie wychwytywać powstałe jony. Pozwala to zmierzyć płynący prąd. Na podstawie parametrów płynącego prądu można określić stężenie znakowanych gazów.

7.1.6. Przyrządy fotojonizujące

Jonizację cząsteczek gazu można uzyskać nie tylko przy pomocy płomienia. O wiele częściej spotykaną metodą jest jonizacja za pomocą promieniowania ultrafioletowego. Próbkowany gaz jest naświetlany promieniowaniem ultrafioletowym o energii od 8 do 12 eV. I podobnie jak w poprzednim przypadku, mierzony jest prąd elektryczny płynący przez przyłożone pole elektryczne.

7.1.7. Przyrządy przewodnictwa cieplnego

Są dwa rodzaje detektorów wykorzystujące zmianę przewodnictwa cieplnego: z gorącym drutem lub katarometr. Ogólna zasada działania w obu przypadkach jest taka sama. Przez element rezystancyjny przepływa prąd, ogrzewając go do zadanej temperatury. Po pewnym czasie ustala się równowaga termiczna z powietrzem otaczającym opornik. Jeżeli zmienia się skład powietrza, zmieniają się współczynniki przejmowania ciepła, a co za tym idzie zmienia się temperatura opornika; zmiana temperatury z kolei powoduje zmianę oporności elementu. Na podstawie pomiaru zmiany oporności jest ustalane stężenie znakowanego gazu.

7.1.8. Kolorymetry

Gaz jest absorbowany przez odpowiedni odczynnik chemiczny naniesiony na taśmę papierową, co powoduje zmianę koloru odczynnika. Zmiana koloru z kolei jest mierzona za pomocą fotometru elektronicznego. Na podstawie elektronicznych pomiarów koloru ustalane jest stężenie gazu.

7.1.9. Spektrometry masowe

Ogólna zasada działania polega na odchyleniu strumienia jonów w polu elektrycznym. Wszystkie cząsteczki powinny być zjonizowane. W zależności od masy cząsteczki oraz jonizacji tor odchylenia będzie inny. Detektor jonów z kolei będzie pokazywał gdzie dane cząsteczki zakończyły swój tor. Na podstawie tych danych można określić skład mieszaniny oraz przy odpowiedniej budowie wykryć stężenie.

7.1.10. Przyrządy przewodnictwa elektrycznego

Najprostsza budowa wygląda w taki sposób, że jest elektrolit, a w nim zanurzone są dwie elektrody. Do elektrolitu wprowadza się próbkę gazu, składniki ulegają elektrolizie, co powoduje zmianę stężenia jonów w elektrolicie i bezpośrednio wpływa na płynący prąd przez elektrody. Dokonywany jest pomiar, na podstawie którego można określić stężenie znakowanego gazu. Metoda jest ograniczona jedynie do gazów kwasowo-zasadowych, które ulegną procesowi elektrolizy. Inne składniki należy najpierw przekształcić (w wyniku reakcji chemicznych) w produkty kwasowo-zasadowe.

7.1.11. Przyrządy chemiluminescencyjne

Podczas niektórych reakcji chemicznych powstają produkty pośrednie w stanie wzbudzonych elektronów. Gdy elektron powraca w stan niewzbudzony emituje promieniowanie elektromagnetyczne. Promieniowanie jest mierzone fotometrem. Metoda ta służy do detekcji tlenków azotu oraz ozonu O₃ **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**

7.1.12. Spektrometry ruchliwości jonowej

Istnieje możliwość zjonizowania niektórych gazów w powietrzu przy pomocy promieniowania β . Powoduje to wytworzenie specyficznych jonów. Ruch jonów jest kontrolowany przy pomocy bramki potencjałowej. Jony są kierowane do rury migracyjnej, która jest zamy-

kana i otwierana. W rurze wytwarza się pole elektrostatyczne rzędu 200V/cm. Ilość jonów jest wykrywana elektrometrem na końcu rury. Dodatkowo jony różnych gazów są rozdzielone ze względu na różne masy i różny ładunek. Metoda może służyć do detekcji gazów, których ładunek i masa jonów znacznie różni się od ładunku i masy zjonizowanych składników powietrza. Metoda cechuje się bardzo dużą selektywnością.

7.1.13. Przyrządy wychwyty elektronów

Celę pomiarową zapełnia się elektronami przy pomocy radioaktywnego lub fotoemisyjnego źródła elektronów, przy czym elektrony są przyciągane przez elektrodę zbiorczą. Dokonywany jest pomiar odniesienia. Po wpuszczeniu próbkowanego gazu, niektóre jego składniki wychwytyują elektrony; powoduje to, że do kolektora dopływa mniej elektronów. Bardzo dobre właściwości wychwytywania elektronów posiadają SF₆ oraz gazy chlorowcowane, czyli CFC oraz HCFC.

7.1.14. Chromatografia gazowa

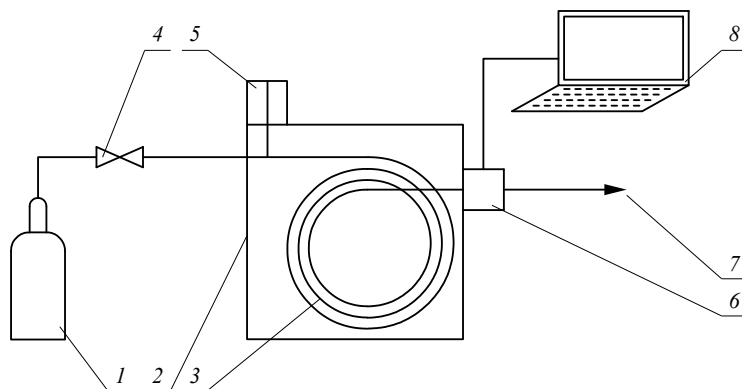
Chromatografia gazowa jest metodą umożliwiającą identyfikację składu gazu zawierającego nawet 200 składników. Podstawowe pojęcia związane z chromatografią to faza stacjonarna i faza ruchoma[8]. Faza stacjonarna jest to najczęściej adsorbent znajdujący się w kolumnie, którego zadaniem jest adsorbowanie przepływającego gazu, czyli fazy ruchomej. Adsorbent w zależności od rodzaju badanego gazu adsorbuje go z większym lub z mniejszym natężeniem. Powoduje to, że różne składniki gazu przepływają przez kolumnę w krótszym lub dłuższym czasie. I właśnie ten fakt jest wykrywany przez detektor znajdujący się za kolumną. Chromatografia gazowa często jest nazywana metodą rozdziału gazu, gdyż do detektora dopływa w określonym czasie tylko jeden składnik badanej próbki.

Na rys. 7.3. został przedstawiony chromatograf gazowy służący do identyfikacji składu mieszaniny gazów. Ze względu na pojemność kolumny adsorbentu w praktycznych zastosowaniach bada się najczęściej niewielkie próbki gazu. W przedstawionym urządzeniu niezbędne jest użycie gazu nośnego, który będzie badaną mieszaninę przynosił przez kolumnę. Najczęściej stosowane gazy nośne to wodór, azot, argon lub hel. Aby nie generować błędów pomiarowych, czystość gazów nośnych powinna być większa niż 99,999%.

W chwili obecnej nie ma urządzeń wykorzystujących chromatografię gazową do użytku podręcznego ze względu na to, że parametry pracy chromatografu ustala się dla konkretnej próbki. Główne parametry, jakie trzeba określić przed pomiarem to:

- rodzaj fazy stacjonarnej (adsorbentu),
- wymiary kolumny (najczęściej długość),
- temperatura pieca chromatograficznego,
- rodzaj detektora i dozownika,
- prędkość przepływu gazu nośnego,
- wielkość dozowanej próbki.

Kolejne przeszkody w budowie podręcznego urządzenia wykorzystującego chromatografię gazową to zbiornik z gazem nośnym oraz długi czas trwania pomiaru.



Rys. 7.3. Schemat stanowiska do badania składu gazu przy pomocy chromatografii gazowej (1 – butla z gazem nośnym, 2 – piec chromatograficzny, 3 – kolumna wypełniona adsorbentem, 4 – zawór regulujący prędkość przepływu gazu nośnego, 5 – dozownik, 6 – detektor, 7 – wylot gazu nośnego, 8 – komputer).

W zastosowaniach laboratoryjnych chromatograf gazowy jest z powodzeniem wykorzystywany do identyfikacji składu gazów. W Polsce identyfikacją F-gazów metodą chromatograficzną zajmuje się między innymi Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego – Oddział Chłodnictwa i Jakości Żywności w Łodzi [14]. Badania Instytutu dowodzą, że dla F-gazów najlepiej sprawdzają się dwie szeregowo połączone kolumny kapilarne CNPrPhMeSi oraz TrFPrMeSi o łącznej długości ponad 160 m. Zwłaszcza w przypadku mieszanin F-gazów istotna jest długość.

7.1.15. Ulot elektryczny

Ulot jest wytwarzany przez źródło wysokiego napięcia (od 1 kV do 2 kV) przyłożonego do układu elektrod ostrze- płyta. Mierzony jest prąd wyładowania. Możliwa jest czułość nawet do 10 ppm. Metoda bardzo popularna przy wykrywaniu stężenia SF₆.

7.2. Detekcja F-gazów

Detekcję gazów dzieli się zazwyczaj na detekcję stacjonarną oraz miejscową. Detekcja miejscowa to urządzenia przenośne przeznaczone przede wszystkim do wyszukiwania wycieków, natomiast detekcja stacjonarna polega na ciągłym monitorowaniu maszynowni, tudzież pomieszczeń, w których znajdują się urządzenia z F-gazami.

7.3. Miejscowa detekcja szczelności

Urządzenia przeznaczone do miejscowej kontroli szczelności umożliwiają wykrycie nieszczelności w miejscach złączeń elementów instalacji chłodniczych. Typowe urządzenie do wykrywania wycieków zostało przedstawione na rys. 7.4.



Rys. 7.4. Podręczne urządzenie do wykrywania nieszczelności w instalacjach i urządzeniach chłodniczych firmy CPS.

Aby poprawnie wykryć nieszczelność, należy zastosować się do kilku wskazówek [3]:

- Nie wolno zanieczyścić końcówki detektora. Jeśli jednak zostanie zabrudzona lub zawilgocona, końcówka powinna być oczyszczona sprężonym powietrzem. Do czyszczenia nie można używać żadnych środków chemicznych, gdyż czujnik może być na nie wrażliwy,
- Sprawdzanie nieszczelności powinno się odbywać z prędkością przesuwu końcówki czujnika od 25 do 50 mm/s oraz w odległości nie większej niż 5 mm od badanej powierzchni,
- Nie należy przeprowadzać kontroli nieszczelności w miejscach o dużych prędkościach przepływu powietrza – detektor nie jest w stanie prawidłowo określić, czy wyciek istnieje czy nie,
- Stwierdzenie wycieku należy zweryfikować co najmniej trzykrotnie, odsuwając i przybliżając końcówkę czujnika od domniemanego miejsca wycieku.

Urządzenia przenośne do wykrywania nieszczelności najczęściej posiadają czujnik jonizujący (różne metody jonizacji) o czułości od 50 do 100 ppm (czułość w dużej mierze zależy od rodzaju gazu, który dotrze do czujnika, gazy zawierające chlor oraz SF₆ łatwiej się poddają jonizacji; dla tych gazów czujnik będzie zdecydowanie czulszy). Urządzenia te zazwyczaj są przeznaczone do wykrywania czynników CFC, HCFC, HFC oraz SF₆, jednak nie są w stanie określić, jaki gaz wykryły. Istnieje możliwość zmiany czułości, ze względu na to, że czynniki o mniejszej zawartości chloru wymagają większej czułości w przypadku czujników jonowych.

Przenośne wykrywacze SF₆

Wyróżnia się dwa rodzaje przenośnych wykrywaczy SF₆.

Pierwszy typ wykrywacza SF₆ wychwytuje elektrony wytworzone przez źródło promieniowania β. Następnie dokonywany jest pomiar prądu jonowego płynącego między elektrodami. Jako nośnik zwykle wykorzystuje się gaz szlachetny. Tego typu wykrywacz jest drogi i trudny w przenoszeniu [9]. Potrafi jednak wykrywać nawet od 0,1 ppm.

Drugi typ wykorzystuje zjawisko ulotu elektrycznego, możliwa jest czułość nawet do 10 ppm.

7.4. Stacjonarna detekcja czynnika chłodniczego

Urządzenia do tego rodzaju kontroli są to urządzenia stacjonarne wysyłające sygnał alarmu w momencie detekcji wycieku w pomieszczeniu maszynowni lub w pomieszczeniu, w którym znajduje się urządzenie z F-gazem. W praktyce stosuje się dwa rodzaje detektorów: detektory halogenów i detektory wykrywające konkretny składnik. Czujniki oparte są zazwyczaj na technikach absorpcji promieniowania podczerwonego.

Na rys. 7.5. został przedstawiony detektor HGM300/RDM800 firmy Bacharach wykrywający obecność konkretnych czynników chłodniczych w otaczającej atmosferze.



Rys. 7.5. Detektor czynników chłodniczych HGM300/RDM800 firmy Bacharach.

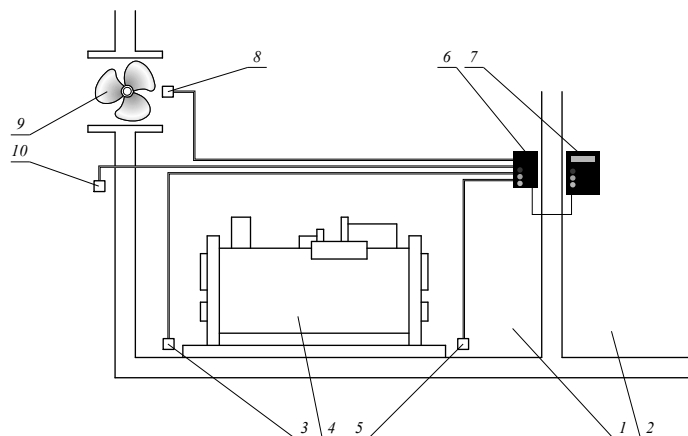
Urządzenie to wykorzystuje metodę absorpcji promieniowania podczerwonego do wykrywania obecności następujących gazów w powietrzu [1]:

- CFC R11, R12, R113, R114, R502,
- HFC R404a (HP62), R407a, R407a (AC9000), R134a, R410a (AZ20), R507 (AZ50), R508b (SUVA95),
- HCFC R22, R123, R124, R500, R503, R401a (MP39), R402a (HP80), R402b (HP81), R408a, R409a, R23,
- HALON: 1301.

Urządzenie pozwala określić, jaki konkretnie gaz ma być wykrywany. Pozwala także zaprogramować kilka nowych gazów nieumieszczonych na liście powyżej. Czulość urządzenia dla wszystkich gazów jest od 0 ppm do 10 000 ppm, przy czym poziom 0 ppm jest to poziom wykalibrowany przez użytkownika. Czas próbkowania wynosi od 5 do 120 sekund w zależności od gazu, jaki detektor ma wykryć. Urządzenie tego typu powinno być zamontowane w maszynowni zgodnie z rys. 7.6.

Moduł pomiarowy urządzenia HGM 300 jest zamontowany w maszynowni. Z punktów pomiarowych są do niego doprowadzone przewody oraz przewód ze świeżym powietrzem. Moduł RDM 800 może znajdować się w odległości do 150 m od modułu pomiarowego. Zalecane jest, aby znajdował się w innym pomieszczeniu niż moduł HGM 300. Za pomocą Modułu RDM 800 dokonuje się sterowania modułami pomiarowymi. Czyli określa się, jaki gaz ma być wykrywany oraz o jakim stężeniu.

Urządzenie wymaga stałej kontroli filtrów. Gdy zostaną zanieczyszczone, należy je wymienić.



Rys. 7.6. Metoda instalacji detektora HGM w maszynowni. 1- pomieszczenie maszynowni, 2-zewnętrzne pomieszczenie, może być oddalone o kilkadziesiąt metrów od maszynowni, 3, 5, 8 – czepnie powietrza, które będzie badane w urządzeniu, 4 – urządzenie chłodnicze pracujące z czynnikiem chłodniczym, 6 – HGM 300, 7 – RDM 800, 9 – wentylator wywiewny, 10 – czepnia świeżego powietrza dla HGM 300.

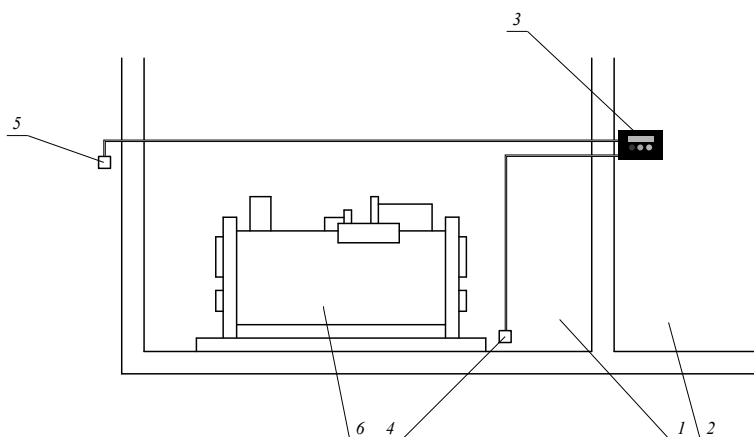
Jak zostało to pokazane na rysunku 7.6. należy zwrócić szczególną uwagę na miejsce rozmieszczenia czujników. Jeśli istnieje wentylacja mechaniczna, to należy umieścić czujnik przed otworem zasysającym, ponieważ może się zdarzyć sytuacja, że istnieje wyciek, ale wentylacja działa tak sprawnie, że czujnik umieszczony w innym miejscu nie jest w stanie wykryć wystarczającego stężenia gazów. Drugą sprawą to umiejscowienie czujników w najniższych punktach pomieszczenia. Większość F-gazów jest cięższa od powietrza, co będzie powodować, że podczas wycieku gazy te będą zalegać w dolnej części pomieszczenia. Zaleca się, aby czujniki były umieszczone około 20 cm nad podłogą.

Detektory halogenów (rys. 7.7.) przeznaczone są do wykrywania nieszczelności w instalacjach, w których jest tylko jeden gaz. [2].



Rys. 7.7. HGMSZ – detektor halogenów firmy BACHARACH.

Budowa czujnika w detektorach halogenów jest także oparta na metodzie absorpcji promieniowania podczerwonego. Biblioteki oprogramowania umożliwiają określenie, jaki gaz ma być wykryty. Na rysunku 7.8. została przedstawiona metoda zamontowania detektora HGMSZ w maszynowni.



Rys. 7.8. HGMSZ zainstalowany w maszynie (1 – maszyna, 2 - zewnętrzne pomieszczenie, 3 – HGMSZ, 4 – czerpnia gazu do badania, 5 – wyrzutnia przebadanego gazu, 6 – urządzenie chłodnicze).

Należy pamiętać, że jest to detektor wszystkich halogenów, a nie analizator gazów, dlatego też obecność innych gazów niż spodziewanych spowoduje błędny pomiar i najczęściej włączenie system alarmowego. Czulość urządzenia jest także na poziomie od 0 do 1000 ppm, przy czym poziom 0 ppm jest to poziom wykalibrowany przez użytkownika. Gazy, jakie urządzenie będzie wykrywać to: R-11, R-12, R21, R-22, R-23, R-113, R-114, R-123, R-124, R-134a, R-227, R-236FA, R-401a, R-402a, R-402b, R-404a, R-407a, R-407c, R-408a, R-409a, R-410a, R-500, R-502, R-503, R-507, R-508b, H-1211, H-1301, H-2402, N-1230.

Stacjonarne systemy alarmujące o wykryciu SF₆

Ze względu na odmienne wykorzystanie SF₆ niż pozostałych F-gazów, do wykrywania wycieków SF₆ zostały stworzone specjalnie dedykowane urządzenia. Do tego typu zadań potrzebne są wykrywacze o dużej i długotrwałej stabilności. Większość z nich działa dzięki wykorzystaniu charakterystyki absorpcji widma promieniowania podczerwonego oraz o technikę jonizującą NIC (Negative Ion Capture) [5]. Montuje się je w pomieszczeniach, gdzie znajduje się sprzęt wysokiego napięcia, izolowany sześćfluorkiem siarki. Warto dodać, że detektory SF₆ oparte na technikach jonizujących, nadają się także do detekcji CFC oraz HCFC, ponieważ związki te zawierają chlor, który łatwo ulega jonizacji.



Rys. 7.9. Detektor czynnika SF₆ AreaCheck P2 firmy Ion Science

Na rysunku 7.9. został zaprezentowany wygląd stacjonarnego detektora sześćciufluorku siarki Science.

Literatura

- [1] Bacharach, *HGM 300/RDM 800 Refrigerant Gas Monitoring System*, Instruction 3015-4148 BACHARACH the measureable difference;
- [2] Bacharach, *HGMSZ Halogen Gas Monitor Single Zone*, Instruction 3015-4256 BACHARACH the measureable difference;
- [3] CPS, Instrukcja obsługi, *Urządzenie do wykrywania nieszczelności w układach klimatyzacji: LS780B*;
- [4] Du Pont, Suva Refrigerant, Leak Detector Guidance for Suva Refrigerants;
- [5] Ion Science: SF₆ Areacheck P2 – broszura informacyjna;
- [6] Krawczyk M.: *Czujniki chemiczne do pomiaru wybuchowości*. Politechnika Gdańska, materiały dydaktyczne, 2003;
- [7] Neutronics Refrigerant Analysis, Ultima ID HVAC™ Refrigerant Identifier Operation Manual;
- [8] Nieradka Grzegorz, Mocny Włodzimierz: *Pomiar stężenia dwutlenku węgla przy wykorzystaniu absorpcji promieniowania podczerwonego techniką NDIR*, II Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna Ekologia w Elektronice, Warszawa, 2002.
- [9] PN-E-06115:2000 *Wysokonapięciowa aparatura rozdzielcza i sterownicza. Użytkowanie i postępowanie z sześćciufluorkiem siarki (SF₆) w wysokonapięciowej aparaturze rozdzielczej*;
- [10] PN-EN 45544-4:2005 *Powietrze na stanowiskach pracy - Elektryczne przyrządy stosowane do bezpośredniego wykrywania i bezpośredniego pomiaru stężeń toksycznych gazów i par - Część 4: Przewodnik do wyboru, instalacji, stosowania i konserwacji*;
- [11] Rae-Systems, Technical Note TN-169, *Theory and Operation of NDIR Sensors*;
- [12] UNEP Fact sheet no. 15 *Limitation of application of refrigerant identifier*;
- [13] Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra analizy środowiska. Chromatografia Gazowa (GC), materiały wykładowe;
- [14] Wróblewska-Jędrzejewska M., Stęplewska U., Maćkowiak K., Kuleta P.: *Zastosowanie chromatografii gazowej w chłodnictwie. Część I. Właściwy dobór kolumny chromatograficznej i jej rola w oznaczaniu syntetycznych czynników chłodniczych*. Chłodnictwo, tom 3, 2010, str. 40-48.

8. Opis etykietowania produktów oraz urządzeń zawierających fluorowane gazy cieplarniane z uwzględnieniem wymogów rozporządzenia (WE) nr 842/2006, rozporządzenia (WE) nr 1494/2007 oraz dyrektyw: 67/548/EWG i 1999/45/WE, zmienionych przez rozporządzenie (WE) 1272/2008 – CLP.

Artykuł 7 ust. 1 rozporządzenia (WE) nr 842/2006 stanowi: „Bez uszczerbku dla przepisów dyrektywy 67/548/EWG i dyrektywy 1999/45/WE¹⁶ w odniesieniu do etykietowania niebezpiecznych substancji i preparatów, produkty i urządzenia wyszczególnione w ust. 2, zawierające fluorowane gazy cieplarniane, nie są wprowadzane do obrotu, o ile nazwy chemiczne fluorowanych gazów cieplarnianych nie są określone w formie etykiety z zastosowaniem przyjętej nomenklatury branżowej. Etykieta taka wyraźnie wskazuje, że produkt lub urządzenie zawiera fluorowane gazy cieplarniane objęte Protokołem z Kioto, co jest w widoczny i niemożliwy do usunięcia sposób oznaczone na produkcie lub urządzeniu, w pobliżu punktów serwisowych przeznaczonych do ładowania lub odzysku fluorowanego gazu cieplarnianego lub na tej części produktu lub urządzenia, która zawiera fluorowany gaz cieplarniany. Hermeticznym zamkniętym systemy są oznakowane jako takie. Informację dotyczącą fluorowanych gazów cieplarnianych, w tym ich współczynnika ocieplenia globalnego, zawiera się w instrukcjach obsługi dotyczących takich produktów i urządzeń.”

Ustęp 2 artykułu 7 rozporządzenia (WE) nr 842/2006 podaje bardziej szczegółowo, jakie rodzaje produktów i urządzeń podlegają ww. obowiązkowi etykietowania, co przedstawiono w tabeli 8.1:

Tabela 8.1. Rodzaje produktów i urządzeń podlegają obowiązkowi etykietowania

Produkty i urządzenia	Zawierające lub mające zawierać substancje czyste lub w preparatach
Produkty i urządzenia chłodnicze (nie dotyczy pojazdów silnikowych)	HFCs, PFCs
Produkty i urządzenia klimatyzacyjne (nie dotyczy pojazdów silnikowych)	HFCs
Pompy ciepła	HFCs
Systemy ochrony przeciwpożarowej i gaśnice	HFCs
Rozdzielnice	SF ₆
Pojemniki	HFCs, PFCs, SF ₆

Szczegółowe wymagania w stosunku do etykietowania wymienionych w tabeli 8.1 produktów i urządzeń zawarte są w rozporządzeniu (WE) nr 1494/2007 z dnia 17 grudnia 2007 r. *określającym, zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady, formę etykiet oraz dodatkowe wymogi dotyczące etykietowania produktów i urządzeń zawierających niektóre fluorowane gazy cieplarniane*, realizującym delegację dla Komisji Europejskiej zawartą w art. 7 ust. 3 rozporządzenia (WE) nr 842/2006.

¹⁶ Dyrektywy: 67/548/EWG oraz 1999/45/WE zostały zmienione przez Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2008 r. (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zwane rozporządzeniem CLP, a docelowo we wskazanych tam terminach będą uchylone całkowicie.

Powyższe przepisy wspólnotowe nie ustanawiają wzoru etykiety, lecz podają zakres jej formy i treści.

Treść etykiety. Artykuł 2 ust. 1 rozporządzenia (WE) nr 1494/2007 ustanawia wymogi dotyczące zawartości etykiety produktów i urządzeń zawierających F-gazy. Na etykiecie musi się znaleźć:

- a) sformułowanie „Zawiera fluorowane gazy cieplarniane objęte Protokołem z Kioto”;
- b) skrócone nazwy chemiczne fluorowanych gazów cieplarnianych, które dany produkt lub dane urządzenie zawiera bądź ma zawierać, podawane zgodnie z przyjętymi w branży normami nazewnictwa dla danego rodzaju urządzenia lub substancji;
- c) ilość fluorowanych gazów cieplarnianych wyrażoną w kilogramach;
- d) w stosownych przypadkach, sformułowanie „zamknięte hermetycznie”.

Użyte w pkt b) słowo „skrócone” ma duże znaczenie, jak zauważono w Kurierze informacyjnym Krajowego Forum Chłodnictwa z marca 2008 r. [1]. Na etykiecie urządzenia zawierającego np. R134a wystarczy więc wpisać „HFC-134a (R-134a)” a nie znaną wyłącznie specjalistom pełną nazwę chemiczną „1,1,1,2-tetrafluoroetan”. Ważne jest natomiast wpisanie skrótu nazwy chemicznej „HFC-...”, a nie tylko popularnego w systemie klasyfikacyjnym ASHRAE¹⁷ symbolu „R-...”. Tylko wówczas etykieta zawierać będzie jednoznaczne określenie, że chodzi o czynniki chłodnicze klasyfikowane jako fluorowane gazy cieplarniane, a nie substancje zubożające warstwę ozonową (zwane dalej SZWO), np. HCFC, CFC, które również w systemie ASHRAE mają symbol „R-...”.

Ilość F-gazów ma być wyrażona w kilogramach, ale nie określono dokładności. Wydaje się jednak dobrą praktyką, jak zauważają specjaliści z branży chłodnictwa [1], aby – szczególnie dla urządzeń o najmniejszej pojemności czynnika chłodniczego – wpisywać ilość z dokładnością do jednego miejsca po przecinku, a co najmniej z dokładnością do połowy kilograma.

Ponadto, zgodnie z ust. 3 ww. artykułu, etykieta umieszczana na produktach i urządzeniach chłodniczych, klimatyzacyjnych i pompach ciepła, izolowanych pianką spienianą przy użyciu fluorowanych gazów cieplarnianych, powinna zawierać napis „Pianka spieniana przy użyciu fluorowanych gazów cieplarnianych”.

W przypadkach, w których fluorowane gazy cieplarniane mogą być dodawane poza miejscem wytwarzania, a producent nie ustala ich ostatecznej łącznej ilości, etykieta powinna, zgodnie z ust. 4, zawierać informacje o ilości gazów wprowadzonych do produktu lub urządzenia w zakładzie produkcyjnym oraz miejsce na wpisanie ilości dodawanej poza zakładem produkcyjnym i ostatecznej łącznej ilości fluorowanych gazów cieplarnianych.

Umiejscowienie etykiety. Art. 4 rozporządzenia (WE) nr 1494/2007 stanowi o samym sposobie umieszczenia etykiety na produkcie lub urządzeniu:

¹⁷ASHRAE – The American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers – wprowadziło przyjęty na całym świecie system oznaczeń niektórych substancji chemicznych, w tym również czynników chłodniczych zaliczanych do F-gazów. Polega on na przypisaniu każdej substancji określonego numeru poprzedzonego skrótem nazwy substancji (np. CFC) lub literą R (od ang. *Refrigerant* – chłodziwo). Numer ASHRAE odzwierciedla strukturę chemiczną substancji i na jego podstawie można zidentyfikować substancje. Np. oznaczenie R-12 odpowiada substancji CFC-12, a numer 12 oznacza, że substancja ta zawiera 1 atom węgla i dwa atomy fluoru, nie zawiera natomiast atomów wodoru.

Prostym sposobem określania wzorów chemicznych substancji CFCs i HCFCs (SZWO), a także HFCs (F-gazy) na podstawie oznaczeń ASHRAE jest dodanie do numeru ASHRAE liczby 90. Cyfry setek, dziesiątek i jednostki uzyskanej w ten sposób liczby odpowiadają odpowiednio liczbie atomów węgla, wodoru i fluoru w cząsteczce. Liczbę atomów chloru oblicza się, wiedząc, że jeden atom węgla jest zawsze połączony z czterema innymi atomami. Na przykład dla CFC-12 → 12+90 = 102, co oznacza jeden atom węgla, zero atomów wodoru i dwa atomy fluoru. Do wysycenia wartościowości węgla brakuje dwóch atomów chloru, czyli wzór chemiczny CFC-12 to CF₂Cl₂.

1. Oprócz miejsc wskazanych w art. 7 ust. 1 rozporządzenia (WE) nr 842/2006 etykiety można również umieszczać na istniejących tabliczkach lub etykietach z informacjami o produkcie lub w ich pobliżu, oraz w pobliżu miejsc dostępu używanych podczas serwisu.
2. W przypadku produktów i urządzeń klimatyzacyjnych oraz pomp ciepła składających się z osobnych modułów wewnętrznych i zewnętrznych połączonych przewodami czynnika chłodniczego etykiety umieszcza się na tej części urządzenia, do której wprowadza się czynnik chłodniczy.

Jak sama Komisja Europejska tłumaczy w broszurze *Informacje dla podmiotów produkujących, przywożących, wywożących lub stosujących fluorowane gazy cieplarniane oraz wprowadzających do obrotu w UE urządzenia zawierające te gazy* [2], etykieta powinna, z uwzględnieniem profilu technicznego urządzenia, być umieszczona na produkcie lub urządzeniu w sposób zapewniający jej widoczność technikom wykonującym instalację (instalowanie) i serwisowanie w jednym z poniższych położeń:

- w pobliżu punktów serwisowych przeznaczonych do napełniania fluorowanym gazem cieplarnianym lub odzysku tego gazu;
- w pobliżu miejsc dostępu używanych podczas serwisowania;
- na tej części produktu lub urządzenia, która zawiera gaz;
- na istniejących tabliczkach lub etykietach z informacjami o produkcie bądź w ich pobliżu.

W przypadku urządzeń klimatyzacyjnych typu *split* oraz pomp ciepła, składających się z osobnych modułów wewnętrznych i zewnętrznych, etykieta powinna być umieszczona na tej części urządzenia, do której wprowadza się czynnik chłodniczy.

Forma etykiety. Bardzo szczegółowy opis, łącznie z niemalże określeniem wielkości czcionki (nie mniejsza niż rozmiar najmniejszej czcionki, którą zapisano inne informacje na etykiecie), zawarty jest w art. 3 rozporządzenia (WE) nr 1494/2007 i w art. 7 ust. 1 rozporządzenia (WE) nr 842/2006. W skrócie ujmując te zalecenia, etykieta ma być tak wykonana, aby w normalnych warunkach funkcjonowania przetrwała na urządzeniu w czytelnej formie przez cały okres eksploatacji, w jakim produkt lub urządzenie będzie zawierać fluorowane gazy cieplarniane.

Język etykiety. Zgodnie z art. 2 ust. 4 rozporządzenia (WE) nr 1494/2007 „państwa członkowskie mogą wprowadzić wymóg, aby w przypadku wprowadzania do obrotu na ich terytorium produktów i urządzeń objętych niniejszym rozporządzeniem stosowano język urzędowy danego państwa przy wypełnianiu wymogów dotyczących etykietowania określonych w ust. 1, 2 i 3”.

Zgodnie z *Załoženiami do projektu ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych* Polska skorzysta z delegacji dla państw członkowskich zawartej w art. 2 ust. 4 rozporządzenia Komisji nr 1494/2007.

I tu konieczna jest dygresja. Pojęcie “wprowadzanie do obrotu” w kontekście zarówno rozporządzenia (WE) nr 842/2006, jak i aktów wykonawczych do niego, w tym rozporządzenia Komisji nr 1494/2007 należy, wg *Wskazówek i interpretacji Komisji Europejskiej*, interpretować jako “pierwsze” wprowadzenie danego produktu do obrotu we Wspólnocie.

W konsekwencji, każdy podmiot, wprowadzający po raz pierwszy do obrotu we Wspólnocie na terytorium państwa członkowskiego A produkty zawierające fluorowane gazy cieplarniane, stosuje na etykiecie urzędowy język państwa członkowskiego A, jeśli to państwo skorzystało z zapisu zawartego w artykule 2 ust. 4, lub jakkolwiek język Wspólnoty, jeśli państwo członkowskie A nie skorzystało z zapisu zawartego w artykule 2 ust. 4. W przypadku jakiegokolwiek dalszej dystrybucji lub sprzedaży do państwa członkowskiego B produktów wprowadzonych już po raz pierwszy do obrotu w państwie członkowskim A,

państwo członkowskie B nie może wymagać na podstawie tego rozporządzenia innego języka niż język wymagany przez państwo członkowskie A.

Podmiot posiadający w państwie członkowskim A zapasy produktów zawierających fluorowane gazy cieplarniane i zamierzający je wprowadzać do obrotu w państwie członkowskim C – będzie to sytuacja przed ich “wprowadzeniem do obrotu” w państwie A i C (generalnie “wprowadzeniem do obrotu” we Wspólnocie) – jest zobowiązany jedynie do dostosowania się do decyzji państwa członkowskiego C, w którym po raz pierwszy wprowadzi te produkty do obrotu we Wspólnocie.

Etykietowanie pojemników

Zgodnie ze *Wskazówkami i interpretacjami Komisji Europejskiej*, art. 7 nie wymaga etykietowania wszystkich używanych i znajdujących się na rynku rodzajów produktów i urządzeń wymienionych w tabeli 8.1, ale wprowadza obowiązek ich etykietowania przed wprowadzeniem do obrotu. W związku z tym pojemniki¹⁸, które nie zostały wprowadzone do obrotu nie podlegają obowiązkowi etykietowania zawartemu w artykule 7 rozporządzenia (WE) nr 842/2006 i rozporządzeniu (WE) nr 1494/2007.

Obowiązek etykietowania pojemnika zawarty w artykule 7 rozporządzenia (WE) 842/2006 musi być rozważony każdorazowo w konkretnym przypadku, gdyż zastosowanie definicji „wprowadzanie do obrotu” zależy od jego specyfiki. Komisja Europejska podaje następujące przykłady mające na celu zilustrowanie różnych sytuacji, ale oczywiście nie wyczerpują one wszystkich możliwych przypadków:

- Gdy nowy pojemnik jest wykorzystywany przez producenta lub importera fluorowanych gazów cieplarnianych do przetransportowania F-gazów do kolejnego użytkownika lub dystrybutora oraz gdy transportowany jest pojemnik wraz z zawartością, wówczas podlega on obowiązkowi etykietowania.
- Producenci i importerzy chemikaliów często wykorzystują duże pojemniki, takie jak zbiorniki ISO do transportu F-gazów przeznaczonych do sprzedaży dystrybutorom lub końcowym użytkownikom, przy czym ostatecznie kontener taki zostaje zwrócony producentowi lub importerowi, który w dalszym ciągu pozostaje jego właścicielem. W takich przypadkach wprowadzana do obrotu jest substancja, a nie pojemnik, a więc pojemnik nie podlega obowiązkowi etykietowania.
- Dystrybutorzy często mają “butle do odzysku”, które są dostarczane końcowym użytkownikom urzędów lub przedsiębiorstwom prowadzącym konserwację/odzysk i które służą do odbierania używanych F-gazów odzyskanych z produktów i urządzeń. Dystrybutorzy dostarczają puste butle i odbierają napełnione. Następnie przekazują napełnione butle do recyklingu, regeneracji bądź niszczenia ich zawartości i ostatecznie otrzymują je z powrotem. W takich sytuacjach butla nie jest wprowadzana do obrotu i w związku z tym nie jest objęta obowiązkiem etykietowania.

Wprawdzie pojemniki niewprowadzone do obrotu nie podlegają obowiązkowi etykietowania zawartemu w artykule 7 rozporządzenia (WE) nr 842/2006, ale Komisja Europejska zachęca do utworzenia dobrowolnego systemu etykietowania na poziomie krajowym zapewniającego, że personel mający do czynienia z pojemnikami zawierającymi F-gazy będzie miał świadomość tego, jaka substancja tam się znajduje i będzie dbał o to, aby uniknąć uwalniania zawartości do atmosfery. Szczególnie w przypadku butli do odzysku, taki krajowy system dobrowolnego etykietowania mógłby informować personel, że butlę należy skierować do właściwego miejsca, gdzie jest prowadzony recykling/regeneracja/niszczenie. Informacja umieszczona na takiej etykiecie (o rodzaju substancji oraz, jeśli to możliwe, także jej

¹⁸ Zdefiniowane w art. 2 rozporządzenia (WE) nr 842/2006 jako produkty, które zostały zaprojektowane docelowo do transportowania lub magazynowania fluorowanych gazów cieplarnianych.

ilości) byłaby również przydatna dla przedsiębiorstw prowadzących odzysk/regenerację/niszczenie.

Rozporządzenie (WE) nr 1272/2008 – CLP a etykietowanie F-gazów

Warto jeszcze wyjaśnić, co oznacza sformułowanie „Bez uszczerbku dla przepisów dyrektywy 67/548/EWG i dyrektywy 1999/45/WE w odniesieniu do etykietowania niebezpiecznych substancji i preparatów ...” w art. 7 ust. 1 rozporządzenia (WE) nr 842/2006.

Po pierwsze należy zaznaczyć, że ww. dyrektywy: pierwsza – dyrektywa Rady 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1967 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawodawczych, wykonawczych i administracyjnych odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji niebezpiecznych oraz druga – dyrektywa 1999/45/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 maja 1999 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych, zostały zmienione przez Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2008 r. (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006, tzw. rozporządzenie CLP /z ang. classification, labelling, packaging/.

Zmiany ww. dyrektyw rozporządzenie CLP ujmuje w swoisty harmonogram, który przez etapy przejściowe ma doprowadzić do całkowitego zniesienia systemu klasyfikacji, oznakowania i pakowania chemikaliów we Wspólnocie Europejskiej nakreślonego w tych dyrektywach i stworzenia nowego, opartego na Globalnym Zharmonizowanym Systemie Klasyfikacji, Oznakowania i Pakowania Chemikaliów – GHS. Dlatego od tego momentu, jeżeli będzie mowa o stosowaniu przepisów rozporządzenia CLP, to należy rozumieć, że chodzi o nowo wprowadzane przez to rozporządzenie zasady klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i preparatów oparte na GHS. (Trzeba jednak pamiętać, że w rozporządzeniu CLP znajdują się załączniki tabelaryczne odnoszące się do klasyfikacji wynikającej z systemu opartego na ww. dyrektywach, co ma ułatwić poruszanie się w przepisach w okresach przejściowych).

Harmonogram wprowadzania w życie kolejnych przepisów rozporządzenia (WE) nr 1272/2008/WE (CLP) wygląda następująco:

1. Od dnia wejścia w życie rozporządzenia CLP (20 stycznia 2009 r.) stracił moc załącznik I dyrektywy 67/548/EWG, obowiązuje natomiast tabela 3.2 załącznika VI do rozporządzenia CLP, który odnosi się do systemu klasyfikacji wynikającego z tej dyrektywy (lub tabela 3.1 załącznika VI do rozporządzenia CLP w przypadku klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i preparatów zgodnie z wymaganiami tego rozporządzenia).
2. Do dnia 1 grudnia 2010 r. substancje klasyfikuje się, oznakowuje i pakuje zgodnie z obecnie obowiązującymi przepisami (stosuje się jednak tabelę 3.2 z załącznika VI do rozporządzenia CLP zamiast załącznika I do dyrektywy 67/548/EWG).

Zgodnie z art. 61 ust. 2 rozporządzenia CLP można klasyfikować, oznakowywać oraz pakować substancje i mieszaniny zgodnie z przepisami rozporządzenia CLP, odpowiednio, przed dniem 1 grudnia 2010 r. i przed dniem 1 czerwca 2015 r. ale wówczas:

- w karcie charakterystyki należy umieścić podwójną klasyfikację:
 - według dyrektywy 67/548/EWG i rozporządzenia CLP dla substancji,
 - według dyrektywy 1999/45/WE i rozporządzenia CLP dla preparatów,
- na opakowaniu substancji zamiast oznakowania według obecnie obowiązujących przepisów należy zamieścić etykietę zgodną z wymaganiami rozporządzenia CLP,
- należy stosować przepisy dotyczące opakowań zawarte w rozporządzeniu CLP.

3. Od dnia 1 grudnia 2010 r. do dnia 1 czerwca 2015 r. substancje klasyfikuje się, stosując przepisy zarówno rozporządzenia CLP, jak i dyrektywy 67/548/EWG (w karcie charakterystyki podwójna klasyfikacja substancji); natomiast substancje są oznakowane i pakowane wyłącznie według przepisów rozporządzenia CLP.
4. Od dnia 1 czerwca 2015 r. zarówno do substancji, jak i do mieszanin stosuje się wyłącznie zasady klasyfikacji, znakowania i pakowania chemikaliów wynikające z rozporządzenia CLP.

Art. 4 ust. 4 rozporządzenia CLP stanowi, że w przypadku, gdy substancja lub mieszanina jest zaklasyfikowana jako stwarzająca zagrożenie zgodnie z art. 3, dostawcy¹⁹ zapewniają, by przed wprowadzeniem jej do obrotu była oznakowana i opakowana zgodnie z tytułami III i IV.

Będąc dystrybutorem, nie jest się zobowiązany do dokonywania klasyfikacji w celów oznakowania. Można posłużyć się klasyfikacją substancji lub mieszaniny określoną przez swojego dostawcę, o ile została ona ustalona zgodnie z tytułem II CLP (art. 4 ust. 5). To samo dotyczy dalszych użytkowników, pod warunkiem że nie został zmieniony skład chemiczny dostarczonej im substancji lub mieszaniny [3].

Forma etykiety. Etykiety powinny być trwale przytwierdzone do co najmniej jednej powierzchni opakowania bezpośrednio zawierającego substancję lub mieszaninę (art. 31 rozporządzenia CLP), a także umożliwiać odczytanie ich treści w poziomie, gdy pakunek jest ustawiony w typowy sposób. Opisane poniżej elementy oznakowania należy nanieść na etykietę w sposób wyraźny i nieusuwalny. Należy również zapewnić, żeby wyraźnie odróżniały się one od tła, a ich wielkość i odstępy między znakami umożliwiały łatwe ich odczytanie.

Rozmiar etykiet powinien być jak największy w stosunku do pojemności opakowania, co w szczególności określone jest w tabeli poniżej.

Tabela 8.2. Rozmiary etykiet określone w sekcji 1.2.1 załącznika I do CLP

Pojemność opakowania	Wymiary etykiety (w milimetrach)
Nieprzekraczająca 3 litry	W miarę możliwości co najmniej 52 x 74
Większa niż 3 litry, ale nieprzekraczająca 50 litrów	Co najmniej 74 x 105
Większa niż 50 litrów, ale nieprzekraczająca 500 litrów	Co najmniej 105 x 148
Większa niż 500 litrów	Co najmniej 148 x 210

Informacje, które powinny znaleźć się na etykiecie, można umieścić na samym opakowaniu zamiast na etykiecie. Oznacza to, że można drukować informacje, które powinny znaleźć się na etykiecie, bezpośrednio na opakowaniu zamiast nalepiać na opakowaniu etykietę zawierającą wymagane informacje. Należy jednak spełnić wszelkie wymogi w zakresie oznakowania wynikające z przepisów rozporządzenia CLP.

A co musi zawierać etykieta wg rozporządzenia CLP? Zgodnie z art. 17 rozporządzenia CLP substancja lub mieszanina zaklasyfikowana jako stwarzająca zagrożenie i zawarta w opakowaniu musi być opatrzona etykietą zawierającą następujące elementy:

- nazwę, adres i numer telefonu dostawcy lub dostawców tej substancji lub mieszaniny,
- nominalną ilość tej substancji lub mieszaniny w pakunkach udostępnianych ogółowi społeczeństwa, chyba że ilość ta jest określona gdzie indziej na opakowaniu,
- **identyfikator produktu /patrz niżej /**,
- piktogramy określające rodzaj zagrożenia,

¹⁹ Dostawca oznacza każdego producenta, importera, dalszego użytkownika lub dystrybutora prowadzącego do obrotu substancję w jej postaci własnej lub jako składnik mieszaniny lub też mieszaninę

- hasło ostrzegawcze,
- zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia,
- odpowiednie zwroty wskazujące środki ostrożności,
- sekcję zawierającą informacje uzupełniające – jeżeli dotyczy.

Identyfikator produktu dla substancji składa się przynajmniej z:

- a) nazwy i numeru identyfikacyjnego, jaki został jej nadany w części 3 załącznika VI, jeżeli substancja jest w niej wymieniona,
- b) nazwy i numeru identyfikacyjnego, jaki został jej nadany w wykazie klasyfikacji i oznakowania²⁰, jeżeli substancja nie jest wymieniona w części 3 załącznika VI, lecz występuje w tym wykazie,
- c) numeru CAS, wraz z nazwą podaną w nomenklaturze Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) lub numeru CAS wraz z jedną lub większą liczbą innych międzynarodowych nazw chemicznych²¹, jeżeli substancja nie została wymieniona ani w części 3 załącznika VI ani w wykazie klasyfikacji i oznakowania,
- d) nazwy podanej w nomenklaturze IUPAC lub jednej lub większej liczby innych międzynarodowych nazw chemicznych, jeżeli numer CAS nie jest dostępny.

Identyfikator produktu dla mieszaniny składa się z obu następujących elementów:

- a) nazwy handlowej lub informacji o przeznaczeniu mieszaniny,
- b) danych identyfikujących wszystkie substancje w mieszaninie, które decydują o jej zaklasyfikowaniu w kategoriach dotyczących ostrej toksyczności, działania żrącego na skórę lub poważnych uszkodzeń oczu, działania mutagennego na komórki rozrodcze, rakotwórczości, działania szkodliwego na rozrodczość, działania uczulającego na skórę lub drogi oddechowe, działania toksycznego na narządy docelowe (STOT) lub zagrożenia spowodowanego aspiracją.

Jeżeli w przypadku, o którym mowa w b), wymóg ten prowadziłby do podania wielu nazw chemicznych, **wystarczą maksymalnie cztery nazwy chemiczne**, chyba że istnieje konieczność podania większej liczby nazw niż cztery, w celu określenia charakteru i nasilenia zagrożeń.

Jeżeli zdaniem podmiotu zidentyfikowanie substancji wchodzącej w skład mieszaniny w jeden z opisanych powyżej sposobów zagraża poufności działalności gospodarczej lub prawom własności intelektualnej, podmiot może przedłożyć do Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA) wnioski o umożliwienie stosowania bardziej opisowej nazwy ogólnej, określającej najważniejsze grupy funkcyjne lub umożliwienie alternatywnego oznaczenia (art. 24 rozporządzenia CLP)

Termin stosowany do identyfikacji substancji lub mieszaniny musi być taki sam jak ten, który został użyty w karcie charakterystyki sporządzonej zgodnie z art. 31 rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 REACH.

Język etykiety. Zgodnie z art. 17 ust. 2 rozporządzenia CLP informacje na etykiecie substancji lub mieszaniny wprowadzanej do obrotu są sformułowane w językach urzędowych

²⁰ Zgodnie z art. 40 rozporządzenia CLP każdy producent lub importer lub grupa producentów lub importerów, którzy wprowadzają do obrotu substancję podlegającą rejestracji zgodnie z wymaganiami rozporządzenia REACH lub zaklasyfikowaną jako stwarzającą zagrożenie zgodnie z rozporządzeniem CLP (dla substancji w mieszaninie powyżej określonych stężeń), zgłaszają do ECHA, między innymi informacje o klasyfikacji i oznakowaniu substancji, które następnie są umieszczane w wykazie klasyfikacji i oznakowania prowadzonym przez ECHA

²¹ 7 W przypadku, gdy nazwa zgodna z nomenklaturą IUPAC przekracza 100 znaków, można zastosować jedną z innych nazw (nazwę zwyczajową, handlową, skrót), o których mowa w pkt 2.1.2 załącznika VI do rozporządzenia REACH, pod warunkiem że zgłoszenie do ECHA, zgodnie z art. 40 rozporządzenia CLP, obejmuje zarówno nazwę zgodną z nomenklaturą IUPAC, jak i tę drugą nazwę, którą zamierza się użyć.

wych państw członkowskich, na terytorium których substancja lub mieszanina jest wprowadzana do obrotu, chyba że dane państwa członkowskie postanowią inaczej.

Dostawcy substancji lub mieszaniny mogą użyć na etykietach większej liczby języków niż jest to wymagane przez dane państwo członkowskie, pod warunkiem że we wszystkich użytych językach zostaną podane te same informacje.

Należy zwrócić uwagę, że szczegółowe wymogi dotyczące oznakowania określone w sekcji 1.3 załącznika I do rozporządzenia CLP mają zastosowanie do:

- przenośnych butli gazowych;
- pojemników na gaz przeznaczonych na propan, butan lub skroplony gaz ropopochodny (LPG);
- wyrobów aerozolowych i szczelnych pojemników z rozpylaczem, zawierających substancje lub mieszaniny zaklasyfikowane jako stwarzające zagrożenie przy aspiracji;
- metali w postaci brył, stopów, mieszanin zawierających polimery i mieszanin zawierających elastomery;
- materiałów wybuchowych, określonych w sekcji 2.1 załącznika I do rozporządzenia CLP, wprowadzonych do obrotu w celu uzyskania wybuchu lub efektów pirotechnicznych.

O wszystkich tych przypadkach jest mowa w art. 23 rozporządzenia CLP.

Dla celów niniejszego opracowania istotne może okazać się to, co dotyczy pierwszego z ww. punktów, dlatego poniżej przytoczono odnośne wymagania zawarte w sekcji 1.3 załącznika I do rozporządzenia CLP:

„Przenośne butle gazowe

W przypadku przenośnych butli gazowych można zastosować jedną z następujących możliwości dla butli gazowych o pojemności wodnej mniejszej lub równej 150 l:

- a) Format i wymiary etykiety zgodne z zaleceniami aktualnego wydania normy ISO 7225 „Butle gazowe – etykiety ostrzegawcze”. W takim przypadku na etykiecie może widnieć nazwa ogólna bądź przemysłowa/handlowa substancji bądź mieszaniny, pod warunkiem że substancje stwarzające zagrożenie zawarte w mieszaninie są wskazane na korpusie butli gazowej w sposób wyraźny i nieusuwalny.
- b) Informacje podane w art. 17 dostarczone są w postaci trwałej płytki informacyjnej bądź etykiety przytwierdzonej do butli.”

Piktogramy

Poniżej przedstawiono piktogramy wskazujące na klasyfikację substancji i preparatów niebezpiecznych zgodną z dotychczasowym systemem opartym na dyrektywach 67/548/EWG i 1999/45/WE. Takie piktogramy można spotkać będzie jeszcze przez jakiś czas na opakowaniach substancji i preparatów, które znajdują się na rynku (szczegółowe informacje podane są w art. 61 rozporządzenia CLP – *Przepisy przejściowe*).



Rys. 8.1. Piktogramy zgodne z systemem klasyfikacji opartym na dyrektywach 67/548/EWG i 1999/45/WE






Na rys 8.1 znajdują się z kolei piktogramy służące do oznakowywania produktów (w tym pojemników) i urządzeń systemu zgodnie z wymaganiami rozporządzenia CLP. Piktogram określający rodzaj zagrożenia - oznacza układ graficzny zawierający znak i inne elementy graficzne, takie jak: obwódka, wzór lub kolor tła, których zadaniem jest przekazanie konkretnych informacji o danym zagrożeniu. Wg rozporządzenia CLP piktogramy mają się składać z czarnych rysunków na białym tle oraz czerwonego obramowania. Kolor i układ etykiet należy dobrać w taki sposób, aby piktogram określający rodzaj zagrożenia był wyraźnie widoczny. Piktogramy określające rodzaj zagrożenia powinny mieć kształt kwadratu ustawionego na wierzchołku w kształcie „karo” /sekcja 1.2.1 załącznika I do rozporządzenia CLP/. Każdy piktogram określający rodzaj zagrożenia powinien zajmować co najmniej jedną piętnastą powierzchni ujednoliconej etykiety, jednak minimalna powierzchnia nie może być mniejsza niż 1 cm²







Rys. 8.2. Piktogramy zgodne z wymaganiami rozporządzenia CLP

Rodzaj piktogramów, jakie należy zamieścić na etykiecie substancji lub mieszaniny na podstawie przepisów rozporządzenia CLP, wynika oczywiście z klasyfikacji tej substancji/mieszaniny określającej rodzaj zagrożenia, zgodnie z częścią 2 (Zagrożenia fizyczne), częścią 3 (Zagrożenia dla zdrowia) i częścią 4 (Zagrożenia dla środowiska) załącznika I do rozporządzenia CLP (art. 19 rozporządzenia CLP). Warunki stosowania piktogramów określających rodzaj zagrożenia zgodnie z poszczególnymi klasami i kategoriami zagrożenia zamieszczono także w załączniku V do rozporządzenia CLP. Poniżej na rys. 8.3 uwidoczniono to zestawienie w tabeli:


Piktogramy – zagrożenia fizyczne

	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Niestabilne materiały wybuchowe ▪ Materiały wybuchowe z podklas 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 ▪ Substancje i mieszaniny samoreaktywne, typy A, B ▪ Nadtlenki organiczne, typy A, B
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gazy łatwopalne, kategoria zagrożenia 1 ▪ Wyroby aerosolowe łatwopalne, kategorie zagrożeń 1, 2 ▪ Ciecze łatwopalne, kategorie zagrożeń 1, 2, 3 ▪ Ciała stałe łatwopalne, kategorie zagrożeń 1, 2 ▪ Substancje i mieszaniny samoreaktywne, typy B, C, D, E, F ▪ Ciecze piroforyczne, kategoria zagrożenia 1 ▪ Ciała stałe piroforyczne, kategoria zagrożenia 1 ▪ Substancje i mieszaniny samonagrzewające się, kategorie zagrożeń 1, 2 ▪ Substancje i mieszaniny, które w kontakcie z wodą wydzielają gazy łatwopalne, kategorie zagrożeń 1, 2, 3 ▪ Nadtlenki organiczne, typy B, C, D, E, F
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gazy utleniające, kategoria zagrożenia 1 ▪ Ciecze utleniające, kategorie zagrożeń 1, 2, 3 ▪ Ciała stałe utleniające, kategorie zagrożeń 1, 2, 3
	<p>Gazy pod ciśnieniem:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Gazy sprężone ▪ Gazy skroplone ▪ Gazy skroplone schłodzone ▪ Gazy rozpuszczone <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-between;"> <div data-bbox="813 1265 925 1377">  </div> <div data-bbox="941 1276 1388 1355"> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Działanie korodujące na metale, kategoria zagrożenia 1 </div> </div>

Piktogramy – zagrożenie dla zdrowia

	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Działanie żrące na skórę, kategorie zagrożeń 1A, 1B, 1C ▪ Poważne uszkodzenie oczu, kategoria zagrożenia 1
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Toksyczność ostra (droga pokarmowa, po naniesieniu na skórę, po narażeniu inhalacyjnym), kategorie zagrożeń 1, 2, 3
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Toksyczność ostra (droga pokarmowa, po naniesieniu na skórę, po narażeniu inhalacyjnym), kategoria zagrożenia 4 ▪ Działanie drażniące na skórę, kategoria zagrożenia 2 ▪ Działanie drażniące na oczy, kategoria zagrożenia 2 ▪ Działanie uczulające na skórę, kategoria zagrożenia 1 ▪ Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kategoria zagrożenia 3 - Działanie drażniące na drogi oddechowe - Skutek narkotyczny
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Działanie uczulające na drogi oddechowe, kategoria zagrożenia 1 ▪ Działanie mutagenne na komórki rozrodcze, kategorie zagrożeń 1A, 1B, 2 ▪ Rakotwórczość, kategorie zagrożeń 1A, 1B, 2 ▪ Działanie szkodliwe na rozrodczość, kategorie zagrożeń 1A, 1B, 2 ▪ Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kategorie zagrożeń 1, 2 ▪ Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane, kategorie zagrożeń 1, 2 ▪ Zagrożenie spowodowane aspiracją, kategoria zagrożenia 1

Piktogramy – zagrożenie dla środowiska

	<p>Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Toksyczność ostra, kategoria 1 ▪ Toksyczność przewlekła, kategorie 1, 2
---	---

Rys. 8.3 Warunki stosowania piktogramów określających rodzaj zagrożenia zgodnie z poszczególnymi klasami i kategoriami zagrożenia zgodnie z załącznikiem V do rozporządzenia CLP

Piktogram nie jest wymagany dla następujących klas i kategorii zagrożeń:

- Materiały wybuchowe z podklasy 1.5,
- Materiały wybuchowe z podklasy 1.6,
- Gazy łatwopalne, kategoria zagrożeń 2,
- Substancje i mieszaniny samoreaktywne, typ G,
- Nadtlutki organiczne, typ G,
- Działanie szkodliwe na rozrodczość, wpływ na laktację lub oddziaływanie szkodliwe na dzieci karmione piersią, dodatkowa klasa zagrożeń.
- Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego – toksyczność przewlekła, kategorie 3, 4.

Jeżeli klasyfikacja substancji lub mieszaniny powodowałaby konieczność umieszczenia na etykiecie więcej niż jednego piktogramu określającego rodzaj zagrożenia, zastosowanie mają zasady pierwszeństwa, których celem jest zmniejszenie liczby wymaganych piktogramów określających rodzaj zagrożenia. Na przykład, jeżeli z klasyfikacji wynika, że należy umieścić poniższy piktogram:



to nie jest konieczne umieszczenie piktogramu:



jeżeli dotyczy działania drażniącego na oczy i skórę.

Hasła ostrzegawcze

Etykieta musi także, oprócz piktogramu, zawierać odpowiednie hasło ostrzegawcze zgodne z klasyfikacją danej substancji lub mieszaniny stwarzającej zagrożenie. Hasło ostrzegawcze wskazuje czytającemu, czy dane zagrożenie jest, ogólnie rzecz biorąc, wyższego czy niższego stopnia. W przypadku gdy substancja lub mieszanina wskazuje zagrożenie wyższego stopnia, na etykiecie powinno widnieć hasło ostrzegawcze „Niebezpieczeństwo”, a w przypadku zagrożeń niższego stopnia powinno na niej widnieć hasło ostrzegawcze „Uwaga” (art. 20 rozporządzenia CLP).

Hasło ostrzegawcze odpowiednie dla każdej szczególnej klasyfikacji zamieszczono w tabelach przedstawiających elementy etykiety wymagane dla każdej klasy zagrożenia określonej w częściach 2–5 załącznika I do rozporządzenia CLP. Jeżeli na etykiecie występuje hasło ostrzegawcze „niebezpieczeństwo”, nie umieszcza się dodatkowo hasła ostrzegawczego „uwaga”, nawet jeśli z klasyfikacji dla różnych rodzajów zagrożeń tak by wynikało.

Zwroty określające zagrożenie

Zwrot określający zagrożenie przypisuje się klasie i kategorii zagrożenia. Opisuje on rodzaj zagrożeń wywoływanych przez substancję lub mieszaninę stwarzającą zagrożenie, w tym w odpowiednich przypadkach, stopień zagrożenia.

Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia mają brzmienie zgodne z załącznikiem III do rozporządzenia CLP (w dyrektywach 67/548/EWG i 1999/45/WE były to zwroty „ryzyka” znakowane symbolem „R”, natomiast w rozporządzeniu CLP zwroty te zostały nazwane zwrotami „zagrożenia” znakowanymi symbolem „H”)

H 2** – zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia odnośnie zagrożeń fizykochemicznych

H 3** – zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia dotyczące zdrowia ludzi

H 4** – zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia dla środowiska²²

Zwroty określające zagrożenie, odpowiednie dla poszczególnych klasyfikacji ze względu na dane zagrożenie (np. palność), przedstawiono w tabelach zamieszczonych w częściach 2–5 załącznika I do CLP. Jeżeli klasyfikacja danej substancji jest zharmonizowana²³ w

²² * oznacza jedną cyfrę

²³ Urzędowo podana do stosowania i wymieniona w części 3 załącznika VI do rozporządzenia CLP

odniesieniu do danego zagrożenia, na etykiecie należy zamieścić odpowiadający jej zwrot określający zagrożenie odpowiedni dla tej klasyfikacji, wraz z jakimkolwiek innym zwrotem w odniesieniu do zagrożenia wynikającego z klasyfikacji niezharmonizowanej, dokonywanej samodzielnie przez wprowadzających do obrotu chemikalia i zbieranej sukcesywnie w *Wykazie klasyfikacji i oznakowania* prowadzonym przez ECHA zgodnie z art. 42 rozporządzenia CLP.

W załączniku III do rozporządzenia CLP wyszczególniono prawidłowo sformułowane zwroty określające zagrożenie. Zwroty te należy zamieścić na etykietach. Zwroty określające zagrożenie w jednym języku powinny być zgrupowane na etykiecie wraz ze zwrotami wskazującymi środki ostrożności w tym samym języku, zob. poniżej.

Zwroty określające środki ostrożności

Zwrot określający środki ostrożności oznacza zwrot opisujący zalecane środki służące zmniejszeniu lub zapobieganiu szkodliwym skutkom, które wynikają z narażenia na substancję lub mieszaninę stwarzającą zagrożenie podczas jej stosowania lub unieszkodliwiania. Dobierane są zgodnie z kryteriami określonymi w części 1 załącznika IV do rozporządzenia CLP. Zwroty wskazujące środki ostrożności w danym języku Unii Europejskiej mają brzmienie zgodne z częścią 2 załącznika IV rozporządzenia CLP. Przy dokonywaniu wyboru należy również uwzględnić użyte zwroty określające zagrożenie, a także przewidywane lub stwierdzone zastosowania substancji lub mieszaniny.

Jeżeli po dokonaniu wyboru zwrotów określających środki ostrożności okazuje się, że występują wyraźnie w nadmiarze lub są niepotrzebne w przypadku tej konkretnej substancji, mieszaniny bądź opakowania, zwroty takie należy pominąć na etykiecie. W normalnych okolicznościach na etykiecie nie powinno znajdować się więcej niż sześć zwrotów wskazujących środki ostrożności, chyba że umieszczenie większej liczby jest konieczne, aby oddać charakter i nasilenie zagrożenia.

Dotychczas takie zwroty były znakowane symbolem „S” (z ang. safe), w rozporządzeniu CLP użyto symboli „P”(z ang. precaution). W załączniku IV do rozporządzenia CLP zwroty wskazujące środki ostrożności podzielono na następujące grupy:

- Ogólne zwroty wskazujące środki ostrożności: np. P102 – Chronić przed dziećmi,
- Zwroty wskazujące środki ostrożności – zapobieganie np. P234 – Przechowywać wyłącznie w oryginalnym pojemniku,
- Zwroty wskazujące środki ostrożności – reagowanie np. P315 – Natychmiast zasięgnąć porady/zgłosić się pod opiekę lekarza,
- Zwroty wskazujące środki ostrożności – przechowywanie np. P403 – Przechowywać w dobrze wentylowanym miejscu,
- Zwroty wskazujące środki ostrożności – usuwanie np. P501 – Zawartość/pojemnik usunąć do ...

Informacje uzupełniające na etykiecie

W części przeznaczony na informacje uzupełniające dostawca może umieścić:

- Informacje inne niż wymagane na podstawie art. 25, pod warunkiem że nie spowodują trudności w odczytaniu elementów etykiety wymaganych na mocy art. 17. Informacje te mają podawać dalsze użyteczne szczegóły odnośnie zagrożeń stwarzanych przez substancję/mieszaninę oraz istotne szczegóły dotyczące bezpiecznego stosowania substancji/mieszaniny. Informacje te powinny być spójne z klasyfikacją substancji/mieszaniny (nie umieszcza się zwrotów niespójnych z klasyfikacją).

- Elementy etykiety wymagane na mocy przepisów innych aktów wspólnotowych (np. dodatkowe elementy etykiety wymagane przez przepisy dyrektywy 98/8/WE czy 91/414/EWG, zawartość VOC w farbach i lakierach – dyrektywa 2004/42/WE, załącznik XVII rozporządzenia REACH czy art. 65 rozporządzenia REACH – numer zezwolenia oraz elementy etykiety, które należy umieścić na mocy rozporządzenia (WE) nr 842/2006 oraz rozporządzenia (WE) nr 1494/2007).


Poniżej zamieszczono przykład korelacji zwrotów określających środki ostrożności z klasą i kategorią zagrożenia (część 1 załącznika IV do rozporządzenia CLP):

Tabela 8.3. Kryteria wyboru zwrotów wskazujących środki ostrożności

Kod zwrotu P	Treść zwrotu P	Klasa zagrożenia	Kategoria zagrożenia
P 331	Nie wywoływać wymiotów	- Działanie żrące na skórę - Zagrożenie spowodowane aspiracją	1A, 1B, 1C 1
P405	Przechowywać pod zamknięciem	- Toksyczność ostra – droga pokarmowa - Toksyczność ostra – po naniesieniu na skórę - Toksyczność ostra – po narażeniu inhalacyjnym - Działanie mutagenne - Rakotwórczość - Działanie szkodliwe na rozrodczość - Działanie żrące na skórę - Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe - Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, działanie drażniące na drogi oddechowe - Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, działanie narkotyczne	1, 2, 3 1, 2, 3 1, 2, 3 1A, 1B, 2 1A, 1B, 2 1A, 1B, 2 1A, 1B, 1C 1, 2 3 3

Wydaje się stosowne w tym miejscu przedstawienie etykiety przygotowanej wg systemu klasyfikacyjnego wynikającego z dyrektyw 67/548/EWG oraz 1999/45/WE, gdyż niektóre wymienione w załączniku I do rozporządzenia nr 842/2006 powszechnie używane fluorowane gazy cieplarniane powinny zostać zaklasyfikowane jako niebezpieczne zgodnie z ww. dyrektywami i znajdują się obecnie w obrocie handlowym w pojemnikach i urządzeniach. W efekcie jedna wspólna etykieta powinna spełniać wymagania obu legislacji – ogólnej dot. chemikaliów oraz F-gazowej.


Poniżej przykład dla najbardziej wybuchowej substancji z wodorofluorowęglowodorów wykazującej potencjał wpływu na efekt cieplarniany - pentafluorobutanu, czyli HFC-365mfc (dane o właściwościach – patrz rozdz. 2.1.16):

1,1,1,3,3-pentafluorobutan (UE), HFC-365mfc	
Zawiera fluorowane gazy cieplarniane objęte Protokołem z Kioto Wysoce łatwopalna 	Chronić przed dziećmi Przechowywać w chłodnym miejscu Przechowywać pojemnik w miejscu dobrze wentylowanym Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu – nie palić tytoniu Nie wdychać dymów powstałych w wyniku pożaru lub wybuchu
430-250-1	
Dystrybutor: XXX Polska Sp. z o.o. 01-000 Warszawa, ul. xxxxxxxx; tel.: yyyyyyyyyy; fax: yyyyyyyyyy	

Rys. 8.4. Przykład etykiety F-gazu sporządzonej zgodnie z dyrektywą 67/548/EWG

W czasie, kiedy niniejszy *Przewodnik* trafi do rąk inspektorów IOŚ, wskazane byłoby tworzenie etykiet chemikaliów zgodnie z rozporządzeniem CLP. Jeśli z harmonogramu wdrażania tego rozporządzenia wynika, że nie ma jeszcze obowiązku przygotowywania etykiet wg nowych zasad, to odradza się wykonywanie ich zgodnie z dyrektywami, gdyż wkrótce, dla kolejnych partii wprowadzanych do obrotu substancji, a w dalszej perspektywie mieszanin, trzeba będzie i tak wykonać nowe wzory oznakowań.

Poniżej zamieszczono propozycję etykiety zgodnej z systemem CLP dla tej samej substancji – pentafluorobutanu, czyli HFC-365mfc.

1,1,1,3,3-pentafluorobutan (CLP), HFC-365mfc	
	Wysoce łatwopalna ciecz i pary Zawiera fluorowane gazy cieplarniane objęte Protokołem z Kioto Przechowywać z dala od źródeł ciepła/iskrzenia/otwartego ognia/gorących Powierzchni. – Palenie Wzbronione.
Niebezpieczeństwo 406-58-6 1,1,1,3,3-pentafluorobutan	
Dystrybutor: XXX Polska Sp. z o.o. 01-000 Warszawa, ul. xxxxxxxx; tel.: yyyyyyyyyy; fax: yyyyyyyyyy	

Rys. 8.5. Przykład etykiety F-gazu sporządzonej zgodnie z rozporządzeniem CLP

Jeśli stosowany F-gaz występowałby w mieszaninie z inną substancją klasyfikowaną jako stwarzającą zagrożenie, wówczas dla takiej mieszaniny należałoby sporządzić etykietę uwzględniającą wymagania rozporządzenia (WE) nr 842/2006 odnośnie F-gazu oraz rozporządzenia CLP w odniesieniu do całej mieszaniny zawierającej substancję klasyfikowaną jako stwarzającą zagrożenie.

W przypadku SZWO, czyli substancji kontrolowanych Protokołem Montrealskim objętych Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) NR 1005/2009 z dnia 16 września 2009 r. w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową, Komisja Europejska przygotowała wzór etykiety zgodnej z rozporządzeniem CLP uwzględniającej jednocześnie przepisy dot. etykietowania zamieszczone w ww. rozporządzeniu:

Czynnik chłodniczy zawarty w urządzeniu:
Ilość (kg):
NIEBEZPIECZEŃSTWO
[EUH059:] STWARZA ZAGROŻENIE DLA WARSTWY OZONOWEJ
UNIKAJ UWOLNIENIA DO ŚRODOWISKA ZAWARTEGO W URZĄDZENIU CZYNNIKA CHŁODNICZEGO
PRZY POZBYWANIU SIĘ ZAWARTEGO W URZĄDZENIU ŚRODKA CHŁODNICZEGO
TRAKTUJ GO JAKO ODPAD NIEBEZPIECZNY

Rys. 8.6. Wzór etykiety substancji zubożającej warstwę ozonową zgodnej z klasyfikacji wymaganiami rozporządzenia CLP oraz rozporządzeniem (WE) 1005/2009

Jednakże w przeciwieństwie do SZWO wśród klas zagrożeń w CLP nie ma takiej, która, jak w przypadku SZWO, odnosiłaby się do negatywnego wpływu na atmosferę fluorowanych gazów cieplarnianych.

Jak widać wymagania co do oznakowania substancji i mieszanin (preparatów) wynikające z legislacji „F-gazowej” oraz rozporządzenia CLP są komplementarne i możliwe do wypełnienia za pomocą prawidłowo przygotowanej jednej etykiety.

Literatura

- [1] *Kurier informacyjny Krajowego Forum Chłodnictwa*, marzec 2008, str. 2, www.forum-chlodnictwa.org.pl/files/File/20080312_Inforum.pdf
- [2] *Informacje dla podmiotów produkujących, przywożących, wywożących lub stosujących fluorowane gazy cieplarniane oraz wprowadzających do obrotu w UE urządzenia zawierające te gazy*, http://www.ichp.pl/pl/bowoik_fgazy.htm
- [3] *Wstępne wytyczne dotyczące rozporządzenia CLP*, ECHA, http://echa.europa.eu/clp/clp_help_pl.asp

9. Odzysk, recykling i regeneracja

Obowiązująca norma ISO 11650R wyróżnia następujące trzy operacje przeprowadzane na substancjach używanych jako czynniki chłodnicze (obecnie także fluorowane gazy cieplarniane): a) odzysk, b) recykling i c) regenerację.

9.1. Odzysk

Odzysk fluorowanych gazów cieplarnianych to operacja polegająca na odprowadzaniu ich z eksploatowanych, naprawianych lub złomowanych urządzeń chłodniczych i gaśniczych oraz obejmująca odbiór tych substancji z innych procesów przemysłowych (np. czyszczenie, synteza chemiczna, zastosowania medyczne, hutnictwo, procesy obróbki powierzchni) w celu zgromadzenia ich w zewnętrznym pojemniku (butli).

Substancje te mogą być odprowadzane z urządzeń, zbiorników i procesów w postaci pary lub cieczy. Do przeprowadzenia tego procesu służą specjalnie przystosowane stacje odzysku (Rys. 9.1.), narzędzia i wyposażenie pomocnicze oraz butle, w których gromadzi się dane czynniki.

Proces odzysku obejmuje następujące czynności: odprowadzenie substancji z instalacji za pomocą stacji odzysku bez zmiany stanu skupienia, przetoczenie jej do butli za pomocą węży odpornych na niską temperaturę i zabezpieczenie butli przed wydostawaniem się substancji do atmosfery.

Niektóre stacje do odzyskiwania fluorowanych gazów cieplarnianych (zgodne z normą NF F 35-421) umożliwiają w standardowych warunkach pomiar masowego natężenia przepływu czynnika w postaci pary lub cieczy, ilości czynnika pozostałego w urządzeniu oraz identyfikację przenoszonych zanieczyszczeń tj. olej, woda, gazy niekondensujące, kwasy oraz cząstki stałe.



Rys. 9.1. Stacja odzysku czynników chłodniczych firmy Eco Buddy.

9.2. Recykling

Recykling to proces, który w rozporządzeniu (WE) nr 842/2006 jest zdefiniowany jako „ponowne wykorzystanie odzyskanych fluorowanych gazów cieplarnianych po przeprowadzeniu podstawowego procesu oczyszczania”. Rozszerzając tę definicję należy stwierdzić, iż pojęcie podstawowy proces oczyszczania oznacza oczyszczenie używanego wcześniej fluorowanego gazu cieplarnianego w cyklu zamkniętym poprzez odseparowanie z niego oleju,

obniżenie poziomu zawilgocenia oraz usunięcie ciał stałych i zanieczyszczeń gazowych za pomocą prostych mechanicznych systemów filtrów i filtrów-odwadniaczy. Proces odwadniania jest prowadzony na tzw. sitach molekularnych. Sito molekularne jest to ciało stałe będące adsorbentem posiadające właściwość pochłaniania składnika pozostającego w fazie gazowej lub ciekłej charakteryzujące się bardzo dużą powierzchnią efektywną. Na rynku dostępne są także specjalistyczne filtry usuwające z płynu roboczego zanieczyszczenia w postaci kwasów. Słabością ich jest to, że po określonym czasie użytkowania nie ma wskaźnika zużycia filtra i potrzeby wymiany na nowy.

Opisywany proces oczyszczania prowadzi się w przypadku, gdy nastąpi awaria układu lub systemu, w którym jest wykorzystywany gaz cieplarniany w celu jego oczyszczenia z mogących pojawić się zanieczyszczeń. W wyniku tego procesu powstaje czynnik roboczy, który w danym przypadku nie podlega tzw. kontroli jakości, czyli chemicznej analizie składu masowego lub objętościowego. Wprowadza to ograniczenie możliwości dalszego wykorzystania oczyszczonego gazu cieplarnianego. Oczyszczony czynnik może być użyty tylko do napełnienia tej samej instalacji lub zastosowany w procesie, z którego został odprowadzony do oczyszczenia. Można także użyć tego czynnika w urządzeniu lub procesie, który jest bardzo podobny pod względem parametrów technicznych do pierwotnej instalacji lub procesu technologicznego, z którego pochodzi. Należy także zauważyć, że tak oczyszczona substancja nie może być wprowadzona do obrotu handlowego. Należy zaznaczyć, że zgodnie z obecnie obowiązującym prawem wprowadzenie do obrotu handlowego takiego czynnika jest nielegalne i grozi za nie kara grzywny.

9.3. Regeneracja

Regeneracja czynników chłodniczych to bardzo dokładnie przeprowadzone oczyszczenie używanego wcześniej gazu cieplarnianego za pomocą filtracji i odpowiedniej obróbki fizykochemicznej. Po jej wykonaniu dokonuje się szczegółowej analizy chemicznej próbki oczyszczonej substancji za pomocą chromatografii/spektroskopii masowej, która stwierdza czystość czynnika zgodną z odpowiednimi normami. Celem regeneracji użytkowanej substancji jest nadanie mu właściwości nowego produktu, który może zostać dopuszczony do obrotu handlowego i stosowany bez ograniczeń jak w przypadku procesu recyklingu.

Proces regeneracji prowadzony jest w kilku etapach. Pierwszym z nich jest usunięcie z czynnika chłodniczego oleju, który mógł dostać się do płynu roboczego np. przy zastosowaniu go jako czynnika chłodniczego lub w jakimkolwiek innym procesie, w którym powstaje niebezpieczeństwo zanieczyszczenia olejem. Olej dostaje się do podlegającej oczyszczeniu substancji w ilości zależnej od sposobu odzysku. Najwięcej pobiera się go z instalacji lub procesu w przypadku odzysku w postaci cieczy. Najmniej (do 0,3% mas.) jest go w przypadku odzysku gazu cieplarnianego w postaci pary. Olej ma właściwość pochłaniania różnorodnych zanieczyszczeń, co powoduje, że z czasem eksploatacji instalacji chłodniczej lub procesu/systemu, w którym jest ryzyko wystąpienia takiego zanieczyszczenia, olej może stać się źródłem usterek lub awarii. Do wymienionych zanieczyszczeń, które mogą być rozpuszczone w oleju należą: woda, kwasy lub jony chlorowe oraz cząstki stałe pochodzące ze zużycia elementów ruchomych maszyn i urządzeń, do smarowania których olej jest przede wszystkim wykorzystywany. Usunięcie oleju z substancji oczyszczanej może odbywać się za pomocą dwóch procesów: segregacji i odparowania.

Proces segregacji polega na rozdzieleniu mieszaniny dwóch substancji na skutek ochłodzenia lub zmiany ciśnienia. Pomocą w tym procesie jest znajomość warunków ciśnieniowo-termicznych obszarów wzajemnej mieszalności składników. Proces segregacji związany jest z wieloma trudnościami, co powoduje, że jest on stosowany znacznie rzadziej.

Prostszym sposobem, choć bardziej energochłonnym, jest oddzielenie oleju z mieszaniny za pomocą procesu wrzenia. Ze względu na to, że większość czynników przy ciśnieniu atmosferycznym ma temperaturę wrzenia w zakresie od ok. -50°C do $+25^{\circ}\text{C}$, a temperatura wrzenia oleju jest bliska $+200^{\circ}\text{C}$, to gaz cieplarniany w tej mieszaninie jest bardziej lotny. Skutkiem tego łatwiej odparowuje. Proces parowania jest tym wydajniejszy, im większy strumień ciepła zostanie doprowadzony do wrzącego płynu. Zatem najbardziej wydajny proces rozdzielania polega na połączeniu ogrzewania mieszaniny gazu cieplarnianego w postaci ciekłej z olejem ze stopniowym obniżaniem ciśnienia.

Równoległe z procesem odolejenia gazu cieplarnianego następuje usunięcie cząstek stałych pozostających w zbiorniku zewnętrznym (butli), z której płyn roboczy został odprowadzony w postaci gazowej. Zanieczyszczenia stałe mogą być różnego pochodzenia. W przypadku instalacji chłodniczych ich obecność jest wynikiem czynności montażowych instalacji (tj. spawania, cięcia i łączenia elementów instalacji), zużycia współpracujących ze sobą części maszyn oraz tzw. platerowania miedzią, czyli wydzielania się drobnych cząstek miedzi na ruchomych częściach maszyn na skutek mikrokorozyj armatury. W przypadku użycia gazów cieplarnianych do czyszczenia elementów elektronicznych będą to zanieczyszczenia typowe dla danej technologii.

W taki sposób odolejony i oczyszczony z cząstek stałych gaz cieplarniany może zostać poddany procesowi odwadniania. Woda to zanieczyszczenie bardzo niebezpieczne, gdyż może prowadzić do poważnych awarii lub uszkodzeń wyposażenia chłodniczego oraz podzespołów w urządzeniach wchodzących w skład instalacji wykorzystujących gazy cieplarniane. Cząsteczki wody, wchodząc w reakcje chemiczne z niektórymi składnikami płynów roboczych, tworzą hydraty – związki stałe, które mogą blokować np. zawory rozprężne lub uszkadzać elementy sprężarek. Poza tym woda, a głównie jej rodnik hydroksylowy $-\text{OH}$, wchodzi w reakcje analizy z cząsteczkami gazów cieplarnianych i materiałów elementów układu chłodniczego i innych instalacji, tworząc substancje szkodliwe: kwasy (chlorowodorowy i fluorowodorowy) i tlenki posiadające własności korozyjne. Woda wychwytywana jest za pomocą zjawiska adsorpcji, czyli osadzania się wilgoci na powierzchni ciała stałego – w tym przypadku sit molekularnych, czyli wysokowydajnych filtrów adsorbcyjnych.

Dodatkowo prowadzi się proces usuwania z czynnika gazów niepodlegających kondensacji. W tym celu dokonuje się skraplania czynnika w dosyć niskiej temperaturze. Wtedy gazy niekondensujące są odprowadzane na zewnątrz czynnika chłodniczego.

Po tak przeprowadzonym procesie dokonuje się określenia stopnia zanieczyszczenia czynnika zgodnie z odpowiednimi normami (ARI-700). Jeśli zostają one spełnione, czynnik jest traktowany jako „substancja posiadająca cechy nowego czynnika”. Jako taka może być wprowadzona do obrotu handlowego.

Podmiot dokonujący regeneracji powinien wystawić odpowiedni certyfikat jakości, w którym zostanie określony skład i parametry czynnika oraz to, że został on poddany właściwemu procesowi regeneracji.

Literatura:

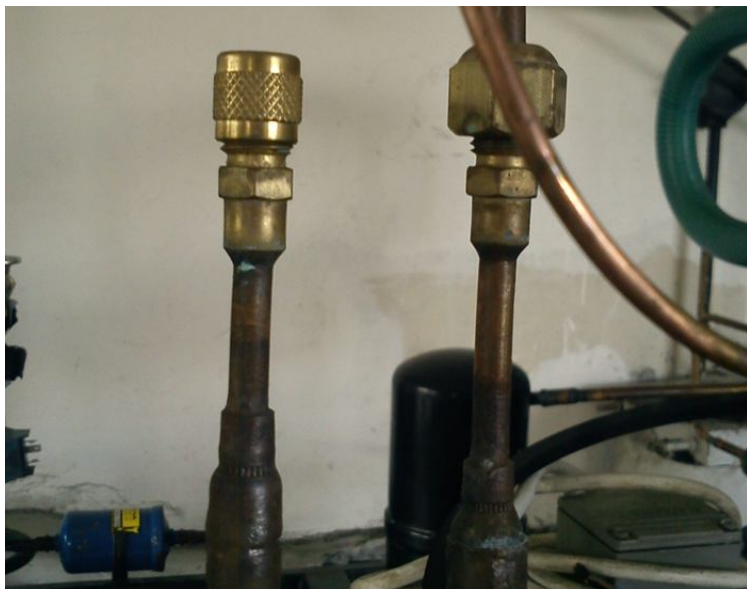
- [1] Clodic. D., Sauer F.: *Vademecum odzysku czynników chłodniczych*. IPPU Masta, Gdańsk, 1999;
- [2] *Czynniki chłodnicze: regeneracja vs. Recykling*, Chłodnictwo i Klimatyzacja, nr 5, 2010;
- [3] *Interpretacja przepisów w sprawie regeneracji czynników chłodniczych* – materiały informacyjne (źródło: www.mos.gov.pl);
- [4] PN-EN 378-4: 2002 *Instalacje ziemnicze i pompy ciepła – Wymagania dotyczące bezpieczeństwa i ochrony środowiska. Eksploatacja, konserwacja, naprawa i odzysk*.

10. Hermetycznie zamknięte systemy

Zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 842/2006 systemy, które są określone mianem „hermetycznie zamkniętego systemu” podlegają kontroli, jeśli znajduje się w nich ponad 6 kg F-gazu, pozostałe zaś, jeśli znajduje się w nich powyżej 3 kg F-gazu. Problemem jest jednak definicja, która została umieszczona w rozporządzeniu, a mianowicie:

„**Hermetycznie zamknięty system** oznacza system, w którym wszystkie części zawierające czynnik chłodniczy są szczelnie zamknięte za pomocą spawania, lutowania twardego lub innej podobnej metody trwałego łączenia, które może obejmować także zabezpieczone zawory i zabezpieczone także miejsca dostępu dla celów konserwacji, które umożliwiają prawidłową naprawę lub unieszkodliwianie i których badany poziom wycieków jest mniejszy niż 3 gramy na rok przy ciśnieniu wynoszącym co najmniej jedną czwartą najwyższego dopuszczalnego ciśnienia.”

Jest to niewłaściwie zbudowane zdanie wielokrotnie złożone, w związku z czym staje się niejasne, czego dotyczy termin „badany poziom wycieków jest mniejszy niż 3 gramy na rok”. Po przeanalizowaniu tego rozporządzenia w innych językach należy zinterpretować to tak, że to zawory serwisowe powinny się charakteryzować badanym poziomem wycieków mniejszym niż 3 gramy na rok podawanym przez producenta tychże zaworów.

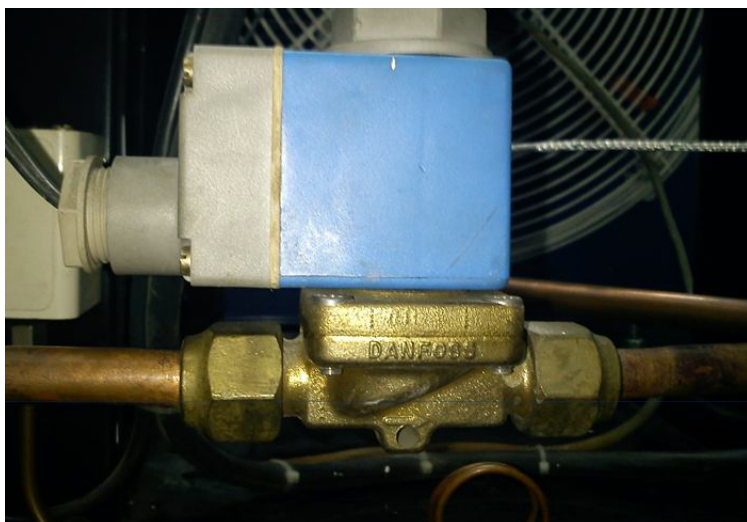


Rys. 10.1. Zawór serwisowy ¼ cala wlotowany na przewodzie tłocznym sprężarki.

Na rysunku 10.1. został zaprezentowany przykład zaworu serwisowego w instalacji chłodniczej. Zawór najczęściej jest wlotowywany przy pomocy trójnika w przewody instalacji. Na zdjęciu jest pokazany zawór ¼ cala. Z takim zaworem można się spotkać w małych urządzeniach i instalacjach chłodniczych, w większych instalacjach zawory są większe.

W instalacjach chłodniczych można się spotkać z dwoma rodzajami połączeń. Są to połączenia lutowane/spawane oraz połączenia skręcane. Zgodnie z rozporządzeniem (WE) NR 842/2006 zastosowanie połączenia skręcanego sprawia, że system nie może być traktowany jako hermetycznie zamknięty. Przekreśla to praktycznie większość średnich i dużych instalacji chłodniczych, ponieważ dość popularnym jest stosowanie połączeń skręcanych do montowania zaworów elektromagnetycznych, zaworów rozprężnych, filtrów, presostatów i innych elementów znajdujących się w instalacji. Na rysunku 6.2. został przedstawiony widok na odcinający zawór elektromagnetyczny zamontowany na linii cieczowej metodą skręcania.

Na rysunku 10.3 natomiast zostało zaprezentowane połączenie lutowane. W tym przypadku jest pokazana metoda połączenia skraplacza z resztą instalacji chłodniczej.



Rys. 10.2. Przykład połączenia skręcanego (zawór elektromagnetyczny na przewodzie cieczowym).



Rys. 10.3. Przykład połączenia lutowanego (połączenie skraplacza z resztą instalacji za pomocą luty twardego).

Rozporządzenie powoduje, że w zasadzie jedynie małe urządzenia chłodnicze (a właściwie sprzęt AGD taki jak chłodziarko-zamrażarki czy wytwornice lodu kostkowego do napojów) będą mogły być traktowane jako systemy hermetycznie zamknięte. Jednakże w urządzeniach tych jest na tyle mało czynnika roboczego, że nie ma to praktycznego znaczenia w rozumieniu rozporządzenia, czy są to systemy hermetycznie zamknięte czy nie. W tabeli 10.1. zaprezentowano typowe wypełnienia urządzeń tradycyjnie hermetycznie zamkniętych.

Tabela 10.1. Napelnienie F-gazem typowych urzadzzen hermetycznie zamknietych [1]

Rodzaj urzadzenia	Zawartosc czynnika chlodniczego
Chlodziarki i zamrazarki domowe	do 0,1 kg
Urzadzenia chlodnicze w malych sklepach (np. szafki z lodami, chlodziarki do butelek, male chlodziarki lub zamrazarki do wystawiania zywnosci), w pubach i restauracjach (np. chlodziarki do napojow typu „in-line”, maszyny do lodu), w biurach (np. automaty)	0,05 – 0,25 kg
Pojedyncze urzadzenia klimatyzacyjne typu split	0,5–4 kg (przecietnie 0,31–0,34 kg na 1 kW wydajnosci chlodniczej)
Pompy ciepla wykorzystywane tylko do przygotowania goracej wody	do 3 kg

Komisja Europejska nakazuje, aby na etykiecie urzadzenia badz instalacji hermetycznie zamknietej byl umieszczony napis: „**system hermetycznie zamkniety**”. Etykiety sa obowiazkowe w urzadzeniach wprowadzanych po raz pierwszy do obrotu po 1 kwietnia 2008 roku zgodnie z rozporzadzeniem Komisji (WE) nr 1494/2007. Obowiazek etykietowania spoczywa na producentach i importerach.

Literatura

- [1] Komisja Europejska: *Informacje dla operatorow urzadzen zawierajacych fluorowane gazy cieplarniane*. Stacjonarne urzadzenia chlodnicze, klimatyzacyjne i pompy ciepla.
- [2] Rozporzadzenie (WE) NR 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektorych fluorowanych gazow cieplarnianych.

11. Opis zaleceń dyrektywy nr 2006/40/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. dotyczącej emisji z systemów klimatyzacji w pojazdach silnikowych oraz zmieniającej dyrektywę Rady 70/156/EWG w odniesieniu do ograniczeń stosowania fluorowanych gazów cieplarnianych w ww. systemach

Do regulacji UE dotyczących F-gazów należy również dyrektywa 2006/40/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. *dotycząca emisji z systemów klimatyzacji w pojazdach silnikowych oraz zmieniająca dyrektywę Rady 70/156/EWG* (Dz. U. L 161 z 14.6.2006, str. 12-18), która swoim zakresem obejmuje następujące pojazdy:

- kategorii M1, przez którą należy rozumieć: samochody osobowe – pojazdy zaprojektowane i wykonane do przewozu osób, mające nie więcej niż osiem miejsc oprócz siedzenia kierowcy,
- kategorii N1, przez którą należy rozumieć: samochody ciężarowe – pojazdy zaprojektowane i wykonane do przewozu ładunków mające maksymalną masę nieprzekraczającą 3,5 tony.

Przepisy tej dyrektywy objęte zakresem kompetencji Ministra Infrastruktury zostały już wprowadzone do prawa krajowego w formie rozporządzenia Ministra Infrastruktury z dnia 5 lutego 2008 r. *zmieniającego rozporządzenie w sprawie homologacji typu pojazdów samochodowych i przyczep* (Dz. U. Nr 29, poz. 166). W obowiązującym obecnie porządku prawnym w Polsce nie został nadal transponowany zapis art. 6 ust. 3 ww. dyrektywy. Jest on objęty zakresem kompetencji Ministra Środowiska.

Zgodnie z projektem z dnia 2 czerwca 2010 r. *Założeń do ustawy o niektórych fluorowanych gazach cieplarnianych* transpozycja tego zapisu będzie stanowiła element projektowanej ustawy.

Art. 6 ust. 3 ww. dyrektywy brzmi następująco:

Zakłady usługowe oferujące usługi serwisowe i naprawcze systemów klimatyzacji nie napełniają tych systemów fluorowanymi gazami cieplarnianymi, jeżeli z systemu wyciekła odbiegająca od normalnej ilość czynnika chłodniczego, do momentu zakończenia koniecznej naprawy.

Zgodnie z ww. projektem *Założeń* to Inspekcja Ochrony Środowiska będzie odpowiedzialna za nadzór również nad systemami klimatyzacji samochodowej.

W ww. definicji wydaje się istotne wyjaśnienie pojęcia: „odbiegająca od normalnej ilości czynnika chłodniczego”.

We wspólnotowych aktach prawnych pojecie to nie jest opisane, w związku z czym pozostawia duże pole do interpretacji. W tej sytuacji bardzo pomocne okazują się ww. *Założenia*, albowiem w tym dokumencie znajduje się precyzyjna interpretacja ww. zwrotu: *Przez wyciek fluorowanych gazów cieplarnianych z systemu klimatyzacji samochodowej w ilości odbiegającej od normalnej, rozumie się wyciek fluorowanych gazów cieplarnianych z tego systemu w ilości przekraczającej w skali roku 40 g dla systemu pojedynczego parownika i 60 g dla systemu podwójnego parownika.*

W świetle powyższego wydaje się oczywiste, kiedy serwisant zobowiązany jest do naprawy wycieku.

Art. 6 ust. 3 dyrektywy 2006/40/WE jest w zasadzie jedynym jej przepisem, który po wprowadzeniu do polskiego porządku prawnego Inspekcja Ochrony Środowiska będzie zobowiązana kontrolować.

Warto jednak wiedzieć o procesie stopniowego wycofywania z użycia F-gazów oraz ich ograniczania w stosowaniu w systemach klimatyzacji samochodowej, jaki wprowadza ww. dyrektywa. Harmonogram ten został on przedstawiony poniżej (numery artykułów w nawiasach odnoszą się do dyrektywy 2006/40/WE):

- Od 1 stycznia 2007 – państwa członkowskie zaprzestają przyznawania krajowej homologacji typu lub homologacji typu WE dla samochodów zawierających klimatyzację zawierającą czynnik chłodniczy o GWP wyższym niż 150 i wskaźniku wycieków przekraczającym 40 g rocznie dla systemu pojedynczego parownika oraz 60 g rocznie dla systemu podwójnego parownika. (art. 5 ust. 2)
- „Ze skutkiem od dnia upływu 24 miesięcy od daty przyjęcia zharmonizowanego testu wykrywania wycieków lub od dnia 1 stycznia 2008 r., w zależności od tego, który z tych terminów nastąpi później, w odniesieniu do nowych pojazdów wyposażonych w systemy klimatyzacji zaprojektowane w taki sposób, aby zawierały fluorowane gazy cieplarniane o współczynniku globalnego ocieplenia wyższym niż 150, o ile wskaźnik wycieku z tego systemu nie przekroczy 40 gramów fluorowanych gazów cieplarnianych rocznie dla systemu pojedynczego parownika lub 60 gramów rocznie dla systemu podwójnego parownika,
Państwa Członkowskie:
a) uznają świadectwa zgodności za nieważne do celów art. 7 ust. 1 dyrektywy 70/156/EWG; oraz
b) odmawiają rejestracji oraz zakazują sprzedaży i dopuszczenia do ruchu.”
(art. 5 ust. 3)
- „Ze skutkiem od dnia 1 stycznia 2011 r. Państwa Członkowskie nie przyznają już homologacji typu WE lub krajowej homologacji typu dla typu pojazdu wyposażonego w system klimatyzacji zaprojektowany w taki sposób, aby zawierał fluorowane gazy cieplarniane o współczynniku ocieplenia globalnego wyższym niż 150”
(art. 5 ust. 4)
- „Ze skutkiem od dnia 1 stycznia 2017 r., w odniesieniu do nowych pojazdów wyposażonych w system klimatyzacji zaprojektowany w taki sposób, aby zawierał fluorowane gazy cieplarniane o współczynniku ocieplenia globalnego wyższym niż 150,
Państwa Członkowskie:
a) uznają świadectwa zgodności za nieważne do celów art. 7 ust. 1 dyrektywy 70/156/EWG; oraz
b) odmawiają rejestracji oraz zakazują sprzedaży i dopuszczenia do ruchu.”
(art. 5 ust. 5)

Modernizowanie i ponowne napełnianie

- „Ze skutkiem od dnia 1 stycznia 2011 r. systemy klimatyzacji zaprojektowane w taki sposób, aby zawierały fluorowane gazy cieplarniane o współczynniku globalnego ocieplenia wyższym niż 150, nie są instalowane w pojazdach, które otrzymały homologację typu po tej dacie. Ze skutkiem od dnia 1 stycznia 2017 r. żadne pojazdy nie są modernizowane z zastosowaniem takich systemów klimatyzacji” (art. 6 ust. 1)
- „Systemy klimatyzacji zainstalowane w pojazdach, które otrzymały homologację typu w dniu 1 stycznia 2011 r. lub później nie są napełniane fluorowanymi gazami cieplarnianymi o współczynniku globalnego ocieplenia wyższym niż 150. Ze skutkiem od dnia 1 stycznia 2017 r., systemy klimatyzacji we wszystkich pojazdach nie są napełniane fluorowanymi gazami cieplarnianymi o współczynniku globalnego ocieplenia wyższym niż 150, z wyjątkiem ponownego napełniania systemów klimatyzacji zawierających te gazy, które zostały zainstalowane w pojazdach przed tą datą” (art. 6 ust. 2)