مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الهندسية المجلد (17) العدد (3) 1995
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Engineering Science Series Vol. (17) No (3) 1995

تأثير وسائط التبريد على طبقة الأوزون

الدكتور كالوست مكروجيان*

❐ الملخّص ❐

إن مشكلة مركبات (CFC, S) وتأثيرها على الغلاف الجوي، لا يمكن إيجاد حل كلي لها، لأن البشرية لم تعد قادرة على توقيف إنتاج تلك المركبات وبالتالي انطلاقها في الغلاف الجوي، لذا كان من الضروري التعاون على المستوى العالمي لإيجاد حل لهذه المشكلة على المدى الطويل.

ولحل هذه المشكلة على المدى القصير يجب تقليل إطلاق R_{11} و R_{12} في الغلاف الجوي من أجهزة التبريد، وذلك بتصميم تلك الأجهزة بشكل جيد ومحكم الإغلاق لتقليل التسرب منها الى أقل ما يمكن وإمكانية امتصاص الغاز المتسرب لإعادة استخدامه مرة أخرى وعدم طرحه في الجو، واستخدام البدائل.

* مدرس في قسم هندسة القوى الميكانيكية - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الهندسية المجلد (17) العدد (3) 1995
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Engineering Science Series Vol. (17) No (3) 1995

Refrigerates Effect on the Ozone Layer

Dr. Kaloust MIKROJIAN*

❐ ABSTRACT ❐

The problem of the (CFC,S) combination and their impact on the atmosphere cannot be totally solved. the word is not capable of discontinuing the production of those combination. Hence its spread into the atmosphere is unstopable. Consequently, the International cooperation is inevitable for the solution of this problem in the future.

But to evade the problem in the near future, the release of R_{11} and R_{12} into the atmosphere from the refrigeration apparatuses should be decreased. This can be performed by redesigning those apparatuses in a completely righ way to prevent leakage, and by the absorption of the leaking gas so that it can be used again. And using the substitute refrigerants.

*Lecturer at Department of Mechanical Power Engineering, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Lattakia, Syria.

1- المقدمة:[1، 2، 3،4]

تشير فرضية العالمين مولينا وروولاند(1977) إلى أن انطلاق مركبات كلوروفلور الكربون(مثل الفريون R_{11} و R_{12} و R_{13} ....الخ) في طبقات الجو العليا يؤدي الى تآكل طبقة الأوزون، و المجالات التي تستخدم المركبات السابقة هي:

- هندسة التبريد (وسائط التبريد كالفريونات).
- صناعة السبراي(العطورات مثلاً).
- صناعة المواد البلاستيكية الرغوية القاسية(مثل العوازل) و اللينة(مثل أوراق التغليف السميكة).
- صناعة الالكترونيات.

تحاط الكرة الأرضية بغلاف غازي، ويسمى الغلاف الذي يبلغ ارتفاعه 10 Km بالتروبوسفير و هو محاط بطبقة الستراتوسفير التي تمتد سماكتها حتى 50 Km. و الأوزون كلمة يونانية معناها الرائحة، تمّ اكتشافه في بداية هذا القرن وينحصر تواجده بين الغلافين التروبوسفير والستراتوسفير وعلى ارتفاع يتراوح بين (10-40Km).

بالإضافة الى تكوين الأوزون في الجو نتيجة للتفريغ الكهربائي أثناء الصواعق، يتم تكوينه أيضاً في الإرتفاعات العالية من طبقة الستراتوسفير بتحويل جزيئات الأوكسيجين O_2 تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية قصيرة الموجة(حتى 180 ميلي ميكرون) والمحملة بالقدرة الشمسية بوساطة التحليل الضوئي الى O_3. ومن جهة أخرى يتم تفكيك وتخريب قسم من الأوزون بوساطة غاز N_2O الموجود في الغلاف الجوي، وعلى مدى آلاف السنين السابقة لم يختل التوازن بين تكوين O_3 وبين تحطيمه.

إن تفكيك مركبات كلور فلور الكربون (CFC, S) وفق نظرية مولينا وروولاند وانطلاق الكلور بشكل حر يساعد في عملية تفكيك الأوزون. وفق ما تشير إليه التفاعلات التالية:

من أجل R_{12} وبواسطة الأشعة فوق البنفسجية نجد:

$$CCl_2F_2 \rightarrow CClF_2 + Cl$$

ويتحد الكلور النشط المتكون مع O_3 محولاً إياه الى:

$$O_3 + Cl \rightarrow O_2 + ClO$$

ويصبح وجود المركب ClO المتكون في الجو عاملاً مساعداً على زيادة عملية التفكك.

$$O_3 \rightarrow O_2 + O$$

إن تكون الكلور من جديد يؤثر سلباً على تواجد الأوزون ويفككه أيضاً.

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

تجدر الإشارة هنا الى أن تواجد الأوزون في الغلاف الجوي يعمل كمصفاة

ضد الأشعة فوق البنفسجية القادمة من الشمس الى الأرض. خصوصاً الأشعة ذات الأطوال الموجية التي تتراوح بين (230-290) ميلي ميكرون، حيث يمتص الأوزون حوالي 99% من هذه الأشعة.

إن تخريب طبقة الأوزون يؤدي الى عواقب وخيمة على الكرة الأرضية، حيث أنه بارتفاع نسبة الأشعة فوق البنفسجية التي تصل الى الكرة الأرضية ترتفع نسبة إصابة البشر بسرطان الجلد وكذلك تؤدي الى أضرار على حياة النبات والحيوانات المائية والبرية. لذا نجد أن تواجد الأوزون بالغ الأهمية في الغلاف الجوي لحماية الجنس البشري والحيواني والنبات.[6]

2- الكميات المنتجة من وسائط التبريد ومجالات استخدامها:

العالم ينتج الآن حوالي 1000 مليون طن من مركبات كلوروفلور الكربون (CFC,S) والتي تشتمل مجموعة كبيرة منها على وسائط التبريد (Refrigerants).

تلعب وسائط التبريد(الفريونات المهلجنة كلياً مثل R_{11} و R_{12}و R_{113} و R_{114} و R_{115}) دوراً بارزاً في مشكلة الأوزون لأنها تتسم بثبات كيميائي كبير، حيث أن هذا يلعب دوراً إيجابياً لاستخدامها في أجهزة التبريد، ولكنها من جهة أخرى تؤثر سلباً لا على طبقة الأوزون فقط بل على ظاهرة البيت الزجاجي أيضاً بسبب زمن الاستقرار الطويل في طبقة الستراتوسفير.

من نشرات الشركة الكيميائية Chemical Manufacturers Association (CMA) تمّ استخلاص أرقام إنتاج الفريونات R_{11} و R_{12} لعام 1986، كما يوضحها الجدول 1. ونجد من هذه الإحصائية أنه في الولايات المتحدة الأمريكية تمّ الإنتقال من مركبات (CFC,S) الى مواد بديلة أخرى في مجال صناعات السبري.

ومن أجل مناقشة الأرقام في الجدول (1) تمّ إنشاء جداول مكمّلة، فالجدول (2) يظهر تطور عدد السيارات المكيفة في الولايات المتحدة الأمريكية من عام 1985 حتى عام 2000 بالإضافة الى كميات R_{12} المستخدمة في هذه السيارات.

أما الجدول (3) فيوضح كمية R_{12} المستخدمة في مكيفات السيارات في الفترة الزمنية من عام 1985 حتى عام 2000. والجدول (4) يوضح احتياج التبريد الصناعي من R12. إن هذه الإحصائية في الجداول من (1) حتى (4) تثبت أن استهلاك الفريونات R_{11} و R_{12} هو أقل ما يمكن في مجال تبريد المواد الغذائية، وبما أن معظم أجهزة التبريد المستخدمة في هذه الدارات محكمة الإغلاق تكون الضياعات قليلة

(انظر الجدول 4). أما السيارات المكيفة فإنها تحتاج الى كميات كبيرة من R_{12} لأنها تحتوي على ضاغط وسيط التبريد من النوع المفتوح. وكذلك نستهلك كميات كبيرة نسبياً من R_{11} وR_{12} في مجال صناعة البلاستيك القاسي واللين، وفي مجال صناعة السبري.

لكن هذه الجداول لم تدرج كميات إنتاج R_{113} لأنه لا يوجد حاليا إحصائيات دقيقة حوله، والفريون R_{113} يملك صفات ممتازة كمادة منحلة حيث يستخدم بشكل رئيسي في الصناعات الإلكترونية كمادة منظفة.

الجدول (1): كميات R_{11} و R_{12} المنتجة ومجال استخدامها[5، 10].

a- الفريون R_{12}:

المجموع	USA	الدول المشتركة في CMA	مجالات الإستخدام %
500000t	135000t	365000t	
	2	3	تبريد منزلي
	4	3	تبريد تجاري وصناعي
	1	1	أجهزة تبريد
	37	20	السيارات المكيفة
	11	12	البلاستيك القاسي
	4	32	صناعات السبري
	31	22	استعمالات متفرقة
	10	7	استعمالات خاصة

b- الفريون R_{11}:

المجموع	USA	الدول المشتركة في CMA	مجالات الإستخدام %
375000t	75000	300000t	
	6	3	أجهزة التبريد
	51	39	البلاستيك القاسي
	5	31	صناعات السبري
	15	15	البلاستيك الرغوي اللين
	18	8	استعمالات متفرقة
	5	4	أغلفة لينة

الجدول (2): الأرقام الحالية والمخططة لعدد السيارات المكيفة وكميات R_{12} فيها في USA /10,5/.

العام	عدد السيارات المكيفة بالملايين	كمية R_{12}
1985	14,76	50400t
1990	16,21	54800t
1995	17,81	59900t
2000	19,57	65400t

الجدول(3): الاستهلاك الحالي والمستقبلي بالطن للفريون R_{12} في السيارات المكيفة /10,5/.

العام	USA	بقية البلدان	الكمية الكلية
1985	50400	23000	73400
1990	54800	30300	85100
1995	59900	40000	99900
2000	65400	52800	118200

الجدول(4): الاستهلاك بالطن للوسيط R_{12} في الفترة الزمنية من عام 1985 الى عام 2000 والمستخدم في أجهزة التبريد الصناعية لتبريد المواد الغذائية /10,5/.

العام	USA	بقية البلدان	الكمية الكلية
1985	4850	4850	9700
1990	4620	4620	9240
1995	4910	5130	10040
2000	5200	5670	10870

3- الإجـراءات المتخـذة لحمايـة طبقـة الأوزون:

يتم العمل على المستوى العالمي منذ الثمانينـات بمسـاعدة الأمـم المتحـدة لعقـد اتفاقيات دولية لحماية البيئة، وضمن برنامج حمايـة البيئـة عقـدت اتفاقيـة فـي فيينـا[7] بتاريخ 1985 .3 .22 من أجل حماية طبقـة الأوزون هذه المعاهدة على:

- المراقبة والبحث المنظم لطبقة الأوزون.
- التعاون في المجال العلمي والتقني وتشريع القوانين.
- التشجيع على تبادل الخبرات.
- إنشاء هيئة عمل عالمية.

المؤتمر الأول بعد هذه المعاهدة عقد في واشنطن بشهر آذار من عام 1986، وأثبت هذا المؤتمر أنه يمكن تخفيض تأثير الغازات على طبقة الأوزون بشكل جزئي.

وتمّ في هذا المؤتمر بحث صعوبات استبدال وسائط التبريد كغازات طاردة في صناعات السبري والصناعات البلاستيكية.

المؤتمر الثاني عقد في شهر أيلول من عام 1987 في مونتريال[8]، وناقش المؤتمر عدة مقترحات من أهمها تخفيض إنتاج الفريونات/ وتمّ تصنيف الفريونات حسب قوة تآكلها لطبقة الأوزون (ODP) وفقاً للجدول[5]:

الجدول (5): شدة التأثير لتآكل طبقة الأوزون ODP

وسيط التبريد	شدة تأثيره على تآكل طبقة الأوزون ODP
R_{11}	1
R_{12}	1
R_{113}	0,8
R_{114}	1
R_{115}	0,6

وعقد مؤتمر لاحق في عام 1990 في لندن وفق هذا المضمون لكن الوضع الحالي يبدو بالشكل التالي لمركبات (CFC,S):[9، 11]

- حتى 31. 13. 1992 تجميد الإنتاج كما كان في عام 1986.
- بعد 1. 1. 1993 التخفيض حتى 80%.
- بعد 1. 1. 1995 التخفيض حتى 50%.
- بعد 1. 1. 1997 التخفيض حتى 15%.
- بعد 1. 1. 2000توقيف الإنتاج كلياً.

يعتبر الفريون R_{22} حتى الآن مقبولاً من ناحية الإستعمال ولم تتعرض له وثيقة مونتريال. إن هذا القرار قد أعطى له أهمية خاصة نظراً للكمية الكبيرة التي تستهلك منه في الأسواق العالمية.

إن وسيط التبريد R_{22} يمكن أن يستعمل في معظم المجالات، وذلك بعد إجراء تعديل مناسب في تعديل الأجهزة التي سيعمل بها، ولكن على الرغم من أن تأثير R_{22} طفيف على طبقة الأوزون، فقد دلت

القياسات الجديدة على أنه يؤثر على طبقة الأوزون، في القسم العلوي من طبقة الستراتوسفير، لذا اقترح توقيف إنتاج R_{22} في نهاية عام 2020.

3-1- استبدال R_{11} و R_{12} بوسائط جديدة:

إن مسألة إيجاد بدائل[5] جديدة عن R_{11} وR_{12} هي من أعقد المسائل المطروحة في هذا المجال. من أجل إيجاد حلول سريعة وعملية يجب توطيد التعاون بين الدول لتطوير وإيجاد وسائط تبريد بديلة وإنتاجها.

منذ عشرات السنين أصبح معروفاً أنه يمكن استخدام مشتقات الإيتان والميتان كمواد بديلة. الشكلان (1) و (2) يتضمنان معلومات تتعلق بدرجة حرارة التبخر ودرجة الإشتعال ر السمية والحالة الكيميائية لهذه المشتقات.

المواصفات العامة التي يجب توفرها في وسيط التبريد هي:[12، 13، 14]

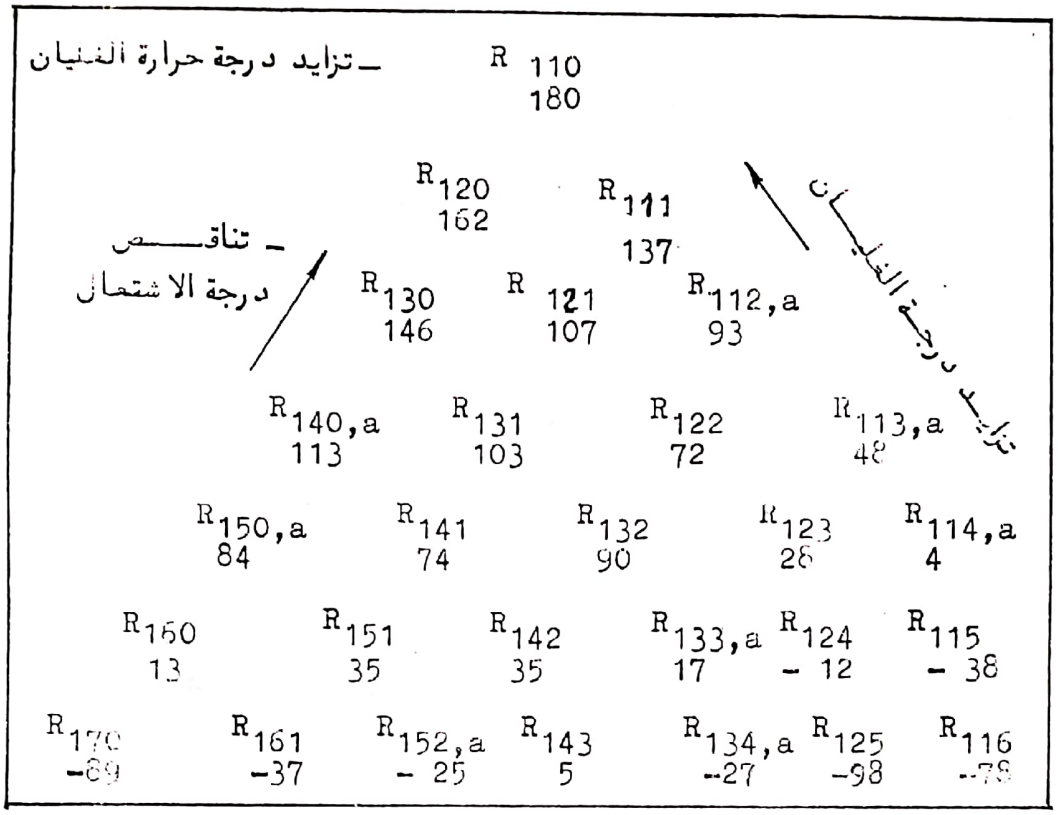
- الثبات الكيميائي ويجب أن يكون خاملاً.
- غير سام وبدون رائحة.
- غير قابل للإشتعال.
- ارتفاع الضغط الحرج.
- انخفاض نقطة التجمد.
- قابلية الامتزاج بشكل جيد مع الزيت.
- قوة تآكل طبقة الأوزون تساوي الصفر.

وبمراعاة الصفات السابقة جميعها لن تبقى إلا مركبات قليلة من هرم الميتان والإيتان والتي تتميز بعدم سميتها وعدم قابليتها للاشتعال وفترة بقائها قليلة في الغلاف الجوي. انظر الشكل 3 الأفضل عالمياً كبديل عن R_{11} هو R_{123} وكبديل عن R_{12} هو R_{134a}.والجدول (5) يوضح المواصفات الجوهرية لكل من هذه الوسائط.

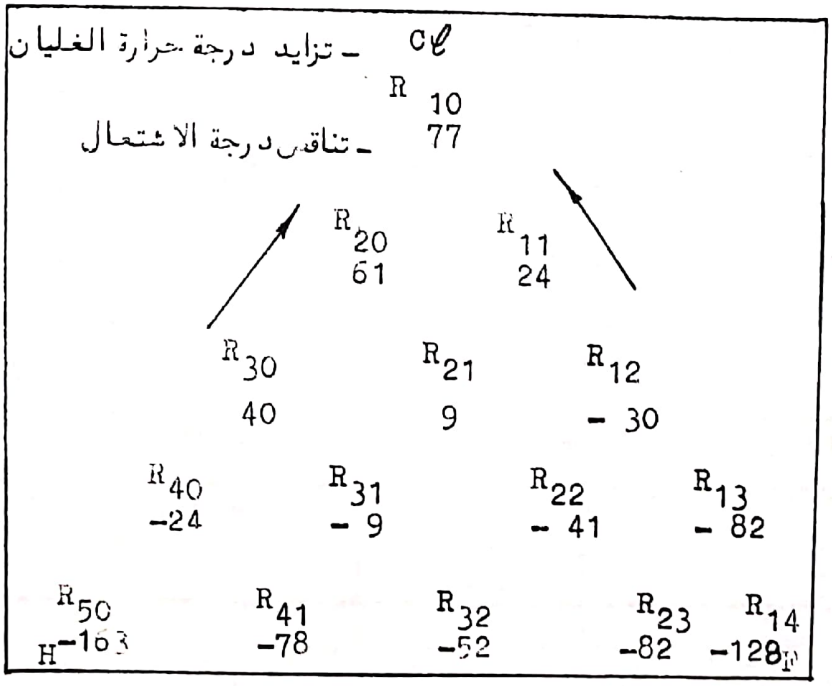
أمّا الوسائط التي يمكن أن تكون بديلة عن الفريونات فهي:

- R_{133a} ($C_2H_2ClF_3$) ويستعمل كمادة طاردة في صناعة المواد البلاستيكية بدلاً عن R_{12}. ودرجة غليانه 6,1c° وزنه الجزيئي 118.5Kg/Kmol وله تأثير ضار من ناحية السمية. إمكانية إنتاجه غير متوفرة.
- R_{123} انظر الجدول (6) أنتج مؤخراً بكمية قليلة في USA.
- R_{134a} انظر الجدول (6) بدأ إنتاجه بكميات ضخمة منذ عام 1990 وبوساطة المصنع الذي أقامته شركة Dupont الأمريكية في ولاية تكساس حيث تقوم الشركة بتوزيعه عالمياً الرابع من ضمن المصانع السبعة التي خصصتها الشركة المذكورة لبرنامجها في إنتاج بدائل لمركبات كلورفلور الكربون (CF,S).

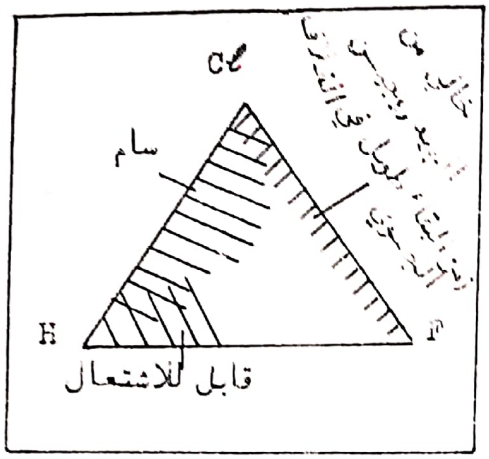
إن وسيط التبريد R_{134a} الجديد الذي لا يحدث أي تآكل في طبقة الأوزون، يعتبر البديل الوحيد الذي سيحل محل وسيط التبريد R_{12} مع الزمن في عمليات التبريد التجارية والبرادات والمجمدات المنزلية وأجهزة تكييف هواء السيارات.



الشكل-1- مشتقات سلسلة الإيتان.



الشكل-2- مشتقات سلسلة الميتان.



الشكل-3- أهم صفات مركبات CFC في هرمي الميتان والإيتان.

الجدول (6): وسائط التبريد البديلة /10,5/.

الصفات	R_{11}	R_{123}	R_{12}	R_{134a}
الوزن الجزيئي kg/kmol	137,4	152,9	120,9	102
درجة الغليان c°	23,8	28	-29,8	-26,5
الكتلة النوعية kg/l.	1,485	1,475	1,325	1,188
السمية.	غير سام	غير سام	غير سام	غير سام
الإشتعال.	غير قابل للإشتعال	غير قابل للإشتعال	غير قابل للإشتعال	غير قابل للإشتعال
قوة تآكل طبقة الأوزون ODP.	1	0,01	1	صفر
زمن البقاء في الغلاف الجوي بالسنوات.	48	غير معروف	148	6,4

- $R_{124}(C_2HClF_4)$ كبديل عن R_{12} درجة غليان c° 12- ووزنه الجزيئي 136.48 Kg/Kmol

ويصلح كوسيط تبريد وإمكانية إنتاجه غير متوفرة حالياً.

تنخفض المشكلات لدى استخدام البدائل عن R_{11} و R_{12} كمواد طاردة في صناعات السبري. حيث تمّ في الولايات المتحدة الأمريكية وبنجاح كبير استخدام البدائل (CH) كمواد طاردة. وأدى ذلك في عام 1983 مثلاً الى توفير ما يعادل 165 مليون دولار دون أن يؤدي ذلك الى انخفاض في النوعية.

REFERENCES المراجع

1- Schramek, E. R. : Taschenbuch fur Heizung und Klimatechnik Warmwasser und Kaltetechnik. 66Auflage.S.1574-1581, 1992 Dortmond.

2- Der Spiegle. Nr. 14 Umwelt, S.63-69. 3 April 1989.

3- Anleitung (Verhaltenskodex) zur Verringerung von Emission der Fluorkohlen Wasserstoffe R_{11} und R_{12} aus Kalte-und Klimaanlagen Komission der EG, Beircht EUR 9509 DE.

4- IIR Informatory Note on CFC,S and Refrigeration. Iternationales Institute fur Kaltetechnik Paris. 9-1987.

5- Didon, D. , Me Linden, M. , Evaluating Alternative CFC Refrigerants. USA, National Bureau of Standards. 6-1987.

6- Lotz, H. : Das FCKW-Ozon-problem und Moglichkeiten der Emissionsreduzierung von FCKW fur die Kalte-Kalima-Warmepumpentechnik. DKV-Statusbeicht Nr.2

7- Vienna Convention for protection of the Ozon Layer.

8- Protocol on Chlorofluorocarbons and other Ozon Depleting Substances United Nations Environment Programme. Montreal, 14-16 September 1987.

9- Causes and Effects of changes in Stratospheric Ozon. Update 1983 National Academy Press, Washington, D. C. 1984.

10- A study of the Effects of a Worldwide Bau of Chlorofluorocarbons use on Refrigeration and air Conditioning.

11- Stolk, A. L. : the need to curb CFC Emissons. International Journal of Refrigeration, 10 (1987)5,p.271-275.

12- د. تاج الدين ضياء. آلات التبريد، جامعة حلب، كلية الهندسة الميكانيكية 1988.

13- م. صبري بولس. الثلاجة الكهربائية والمجمدات(الفريزر). دار المعارف-القاهرة، الطبعة الحادية عشرة. ص. 524-533.

14- د. نديم عابد مخيبر. آلات ومحطات التبريد. جامعة دمشق، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية 1989.