

# DOĞAYA ZARARLI HALOKARBON SOĞUTKANLARIN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE ALINAN ÖNLEMLER

## Anıl Başaran

Arş. Gör., Celal Bayar Üniversitesi,  
Mühendislik Fakültesi,  
Makine Mühendisliği Bölümü, Manisa

## Leyla Özgener\*

Doç. Dr., Celal Bayar Üniversitesi,  
Mühendislik Fakültesi,  
Makine Mühendisliği Bölümü, Manisa  
leyla.ozgener@cbu.edu.tr, lo64@cornell.edu

## ÖZET

Günümüzde, ozon tabakasının delinmesi, iklim değişiklikleri, kirlilik gibi küresel çevre olaylarının artan bir eğri ile meydana gelmesi, soğutucu akışkanların çevresel etkilerinin incelenmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu tip çevre olayları dünya üzerinde yaşayan tüm canlıları olumsuz etkilemekle kalmayıp yeryüzünün yaşam kalitesini de düşürmektedir. Kimyasal yapılarından dolayı halokarbon türü soğutkanlar çevreyi en fazla etkileyen soğutkanlardır. Bu nedenle, halokarbon soğutkanların çevresel etkileri üzerinde önemle durmakta fayda vardır. Dünyanın yaşam kalitesini artırmak, bu soğutkanların olumsuz etkilerinden korunmak için uluslar arası protokoller uygulanarak önlemler alınmaya çalışılmaktadır.

Bu çalışmada, halokarbon soğutkanların çevresel etkileri incelenmiş ve alınan önlemler araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Halokarbon soğutkanlar, ozon delinmesi, küresel ısınma

## Environmental Impacts of Harmful Halocarbon Refrigerants and Taken Precautions

## ABSTRACT

Nowadays, the fact that environmental disasters such as ozone layer depletion, climate change, pollution have taken place increasingly has emphasized vitality of investigating environmental effects of refrigerants. Such environmental disasters not only affect on all livings over the world, but also reduce the quality of life. Due to their chemical structure, halocarbons have the maximum impacts on the environment. Therefore, it is beneficial that environmental impacts of halocarbons are laid stress on. It has being tried to take precautions by applying international protocols to prevent these harmful effects and to increase the quality of life.

In this study, environmental impacts of halocarbon refrigerants which become harmful to environment and taken-precautions were investigated.

**Keywords:** Halocarbon refrigerants, ozone layer depletion, global warming

\* İletişim yazarı

Sabbatical leave Cornell School of Chemical  
& Biomolecular Engineering,  
Cornell Energy Institute, Cornell University,  
Ithaca, New York, 14853 USA

Geliş tarihi : 18.12.2012

Kabul tarihi : 04.04.2013

Başaran, A., Özgener, L. 2013. "Doğaya Zararlı Halokarbon Soğutkanların Çevresel Etkileri ve Alınan Önlemler," Mühendis ve Makina, cilt 54, sayı 640, s. 45-53.

## 1. GİRİŞ

Bir çevrimde; ısıyı bir ortamdan diğer bir ortama taşıyan ara maddelere, soğutucu akışkan (aracı akışkan veya çalışma akışkanı diye de adlandırılır) denir. Soğutucu akışkan düşük sıcaklık bölgesinden ısıyı alıp yüksek sıcaklık bölgesine taşır ve bu işlemi, genellikle, yoğunlaşma-buharlaştırma faz değişimi yardımıyla gerçekleştirirler.

Doğru soğutucu akışkan seçimi uygulamaya göre değişiklik gösterir ve büyük önem arz eder. Bir sistemin ekipmanlarının dizaynı büyük oranda seçilen soğutkanın özelliği tarafından belirlenir. Buna ek olarak, sistemin ilk yatırım ve işletme maliyetleri fazlaıyla soğutkanın özelliklerine bağlıdır [1].

Soğutucu akışkanların tarihine bakıldığında insanlar daima doğru soğutucu akışkan arayışı içinde olmuşlardır. İlk ticari soğutucu akışkan, 1850’lerde yapılan buhar sıkıştırma sistemlerinde kullanılan etil eterdi [2]. Daha sonra, 1930’lu yıllara kadar amonyak, klorometan, karbontetraklorid, isobutan ve propan genellikle kullanılan soğutkanlar olmuşlardır [3]. Fakat bunların içinde amonyak en yaygın kullanılan soğutkan idi. 1930’lardan sonra zehirleyici ve yanıcı olma özelliğinden dolayı, doğal bir soğutkan olan amonyak yerini yavaş yavaş CFC (chlorofluorocarbon) gibi yapay soğutkanlara bırakmaya başlamıştır [4]. Amonyakın alternatifinin bulunması çalışmaları sonucunda halokarbon soğutucu akışkanlar ailesi doğmuştur ve halokarbon soğutkanların başını CFC’ler çekmiştir. CFC’ler iyi bir termodinamik özellik göstermeleri, kimyasal dayanıklıya sahip olmaları, zehirleyici ve yanıcı olmamalarından dolayı yıllarca yaygın bir şekilde kullanılmışlardır. 20. yüzyılın son çeyreğinde CFC’ler gibi klor içeren soğutkanları atmosferdeki ozonun tüketimine neden oldukları belirlenmiştir. Daha sonraları CFC’lerle birlikte bu soğutkanlara alternatif olarak üretilen HCFC ve HFC türü halokarbon soğutkanların da küresel ısınmaya neden oldukları ortaya çıkmıştır. Bu çevre sorunları üzerine çıkan ozon krizi ve iklim değişikliği, soğutma ve iklimlendirme endüstrisinde dalgalanmaya yol açmış ve soğutucu akışkanların dikkatle gözden geçirilmesine sebebiyet vermiştir [2]. Söz konusu bu çevresel problemlerin ardından, halojen akışkanların üretiminin ve kullanımının azaltılması ve sonlandırılması amacıyla birçok uluslararası görüşme ve anlaşma gerçekleştirilmiştir [5]. Montreal Protokolü ozon tabakasını korumak amacıyla, Kyoto Protokolü ise küresel ısınma ve iklim değişikliğini önleme amacıyla imzalanmış en önemli protokolüdür.

Modern hayatın hemen hemen her alanında kullanılan soğutkanların çevresel etkileri, insanoğlunun daha kaliteli ve sağlıklı bir yaşam sürdürebilmesi açısından önemli hâle gelmiştir. Bu çalışmada, halokarbon soğutucu akışkanların çevreye olan etkilerinin altı çizilmiş ve alınan önlemler üzerinde durulmuştur. Bu soğutkanların ozon tabakasına yaptıkları etkiler ve küresel ısınmaya katkıları vurgulanmaya çalışılmıştır.

## 2. HALOKARBON SOĞUTKANLAR

Halokarbonlar, karbon atomu ve en az bir tane halojen (flor, klor, iyodun ve bromin) içeren ve insan yapımı bir gaz olan bileşik grubudur. Halokarbonlar çeşitli endüstriyel amaçlar için 1928 yılında yapay olarak üretilmeye başlanmıştır. O zamandan beri, sprey gazlarında itici gaz üretiminde, yumuşak ve sert köpük üretiminde, soğutma ve iklimlendirme sistemleri gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda farklı amaçlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [5].

### 2.1 CFC’ler (Chlorofluorocarbon)

CFC’ler klor, flor ve karbon atomlarından meydana gelen maddelerdir ve Freon adıyla da anılırlar. Halokarbon soğutucu akışkan ailesinden olan CFC’lerin uygulama esnekliği ve ucuzluğu kısa sürede yaygın olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Bu tür soğutkanlara R 12, R 11, R 114, R 115 örnek olarak verilebilir. CFC soğutucu akışkanlarının yapılarında hidrojen bulunmamaktadır ve kimyasal yapıları oldukça duranıdır yani kolay kolay kimyasal tepkimeye girmemektedirler. CFC’ler 1930 yılında zehirleyici olan amonyak, sülfüdioksit, metilenklorür gibi soğutkanların alternatifi olarak üretilmeye başlanmıştır [2]. Zehirleyici, yanıcı ve aktif olmamaları nedeniyle CFC’ler oldukça güvenli soğutucu akışkanlardır [6]. Fakat; atmosfere ulaştıkları anda nihayetinde atmosferin üst tabakasına difuze olurlar. Atmosferin üst tabakasında kimyasal olarak bozunarak bileşenlerine ayrılırlar ve serbest kalan klor ozonla bileşirler [7].

### 2.2 HCFC’ler (Hydrochlorofluorocarbon)

Halokarbon ailesinin bir diğer üyesi HCFC soğutucu akışkan grubudur ve örnek olarak R 22 ve R 123 verilebilir. Bu grup soğutucu akışkanların yapılarında bir hidrojen bulunmaktadır. Yapılarında bulunan hidrojen nedeniyle, CFC’ler kadar kimyasal durgunluğa sahip değildir. Bu özelliklerinden dolayı atmosfere ulaşmadan HCFC’lerin çoğu kimyasal bileşenlerine ayrılırlar ve ozon tabakasına ulaşamazlar. HCFC’lerin atmosferik ömürlerinin kısa olmasına sebebiyet veren bu özelliklerinden ötürü HCFC yapısındaki klorların çok az bir kısmı, atmosferdeki ozon ile bileşebilmektedir [8]. HCFC’ler, CFC’lerin neden olduğu çevresel problemleri azaltma çabası sonucu geçici olarak CFC’lerin yerine kullanılmak üzere üretilmişlerdir [6,9,10]. Bu alternatif soğutkanların psiko-kimyasal özellikleri CFC’lerin özelliklerine oldukça benzerdir [9,11].

### 2.3 HFC’ler (Hydrofluorocarbon)

HFC grubu soğutucu akışkanlar halokarbon ailesinin diğer bir üyesidir. R 23, R 134a, R 143 gibi soğutucu akışkanlar HFC’lere örnek olarak verilebilir. Bu tür soğutucu akışkanların yapısında ozon ile bileşik yapan, atmosferde ozonun tüketilmesine sebep olan klor bulunmaz. Zaten HCFC’lere benzer şekilde kimyasal bi-

leşimindeki hidrojen sayesinde, stratosfere ulaşmadan bileşenlerine ayrılır. Bu nedenlerden ötürü, ozon tüketimine sebep olmazlar. HFC metan, HFC etan ve HFC propan gibi genellikle iklimlendirme ve soğutma sistemlerinde kullanılan maddelerdir [24].

### 2.4 Soğutucu Akışkan Karışımları

Soğutucu akışkan karışımları, soğutucu akışkanların kütleli olarak belirli oranlarda ikili (binary), üçlü (ternary) veya dörtlü (quanternary) olarak karıştırılmasıyla oluşan soğutkanlardır. Bu şekilde karışımlar gerçekleştirilerek bir soğutucu akışkanın istenmeyen olumsuz bir özelliğinin etkisi azaltılarak, istenilen özelliğinin etkisinin ön plana çıkartılması amaçlanmaktadır [12]. Soğutucu akışkan karışımları halokarbon soğutkanlara alternatif arama çabası sonucunda ortaya çıkmıştır. Halokarbon soğutucu akışkanların alternatiflerinin bulunması ve geliştirilmesi için yoğun araştırmalar yapılmaktadır ve araştırmalar için büyük maddi kaynak ayrılmaktadır. Halojen soğutkanlar iyi bir termodinamik ve termofiziksel özellik göstermektedir. Bu soğutkanların yerine geçecek olan alternatiflerinin de, aynı termodinamik ve termofiziksel özelliklere sahip olmaları beklenmektedir. Çok az sayıda saf soğutucu akışkan, halojen soğutucu akışkanlara alternatif olabilecek özelliğe sahiptir. Fakat; soğutucu akışkan karışımlarıyla bu problemi ortadan kaldırılabilmektedir [13]. Soğutucu akışkan karışımlarının üç farklı tipi mevcuttur, bunlar: zeotrope karışımlar, azeotrope karışımlar, hafif azeotrope (near-azeotrope) karışımlardır.

Zeotrope karışımlar, faz değişimi sırasında önemli sıcaklık kaymaları gösteren karışımlardır. Bu karışımlar aşırı doymuş sıvı ve kızgın buhar bölgelerinde benzer konsantrasyonlara sahiptir. Fakat kaynama esnasında karışımlar arasında sıcaklık kayması gözlemlenmektedir [14]. Zeotropik karışımların karakteristik bir özelliği olan sıcaklık kayması, bu davranış için dizayn edilmiş ve geliştirilmiş sistemler için bir avantaj olabilmektedir. son zamanlarda zeotrope karışımlar üzerinde, klima ve soğutuculardaki verimi arttırmak üzere alternatif çalışmalar yapılmaktadır [14,15].

Azeotrope karışımlar, faz değişimi sırasında tek bir sıvı gibi davranan karışımlardır [14]. R 12 ve R 152a veya su ve etanol karışımları azeotrope özellik gösteren karışımlardır. Bir azeotrope karışım için, sıvı ve buhar fazın kütleli oranları, belirli basınç ve sıcaklıkta birbirine eşittir. Azeotropik karışımlar, kendini oluşturan saf bileşenlerin kaynama noktasından farklı ve kendine özgü bir kaynama noktası sağlamaktadır. Bu nedenle bazı özel uygulamalara tam anlamıyla uyarak, bu sistemlerde kullanılırlar. Ayrıca bu karışımlar, saf bileşenlerinin tüm faydalı özelliklerine sahiptirler. Bu bölgeye azeotrope noktası veya azeotrope bölgesi; bu noktadaki kütle oranına da azeotrope kütle oranı denir. Bu bölgedeki sıcaklık kayması sıfırdır. Diğer tüm kütle oranlarında ise karışım zeotrope davranış gösterir [16].

Azeotrope, davranışından hafif sapma gösteren karışımlardır [14]. Karakteristikleri azeotrope karışımlara yakındır. Buna rağmen,

men, özellik olarak da zeotrope karışımlara daha yakındırlar. Hafif azeotrope karışımlar, zeotropik bir karışıma göre daha az bir sıcaklık kayması göstermektedirler.

## 3. ÇEVRESEL ETKİLER

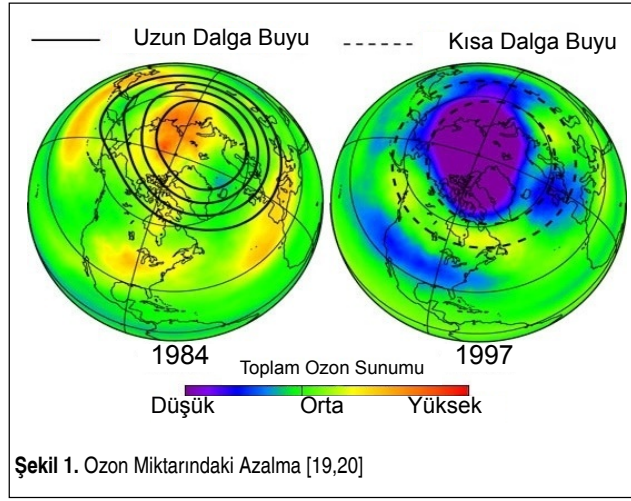
Soğutucu akışkanlar, nihayetinde kimyasal maddelerdir. Çoğu kimyasal madde gibi soğutkanlar da doğayı olumlu veya olumsuz etkileyebilmektedir. Bir soğutucu akışkan kullanılmak istendiğinde, soğutkanın çevreye olan etkisinin dikkate alınması önemli bir husustur. Soğutucu akışkanlardan halokarbon türü soğutkanlar kimyasal yapılarından dolayı çevreyi en çok etkileyen soğutkan türlerindedir. Bu nedenle halokarbon soğutkanlar çevresel anlamda daha fazla ilgiyi üzerlerine çekmektedir. Halokarbon ailesinden CFC ve HCFC türü soğutkan maddeler, içerdikleri klor sebebiyle ozon tabakasının delinmesine katkıda bulunurlar. Ayrıca halokarbon soğutkanlar, atmosferde sera gazı etkisi yaparak küresel ısınmaya neden olurlar.

### 3.1 Ozon Tabakasına Etkileri

Ozon, üç adet oksijen atomunun kovalent bağ ile birbirlerine bağlanmasıyla oluşan bir moleküldür. Kimyasal formülü O<sub>3</sub> olan ozonun havadaki konsantrasyonu çok düşüktür. Fakat yeryüzünden 25-30 km yükseklikteki stratosfer tabakasında ozon yoğunluğu çok daha fazladır. Solar radyasyon sebebiyle stratosferde yoğunlaşan ozon dünyayı tamamıyla saran ozon tabakasını meydana getirir. Ozon tabakası, canlılar üzerinde büyük tahribatlara neden olan ve dalga boyu 2800 Anströmden küçük mor ötesi (ultraviyole) ışınları soğurarak, dünyayı bu zararlı ışıklardan koruyan bir kalkan görevi görür. Bu sayede, ozon tabakası yeryüzündeki canlılığın devamına önemli katkıda bulunur [17].

Klor içeren maddelerin atmosferin üst kısımlarında stratosferik ozon (O<sub>3</sub>) tabakasının tüketimine sebebiyet verdiği hipotezi, ilk defa 1974 yılında Molina ve Rowland [18] tarafından ortaya atılmıştır [7]. Bu hipotezin ardından, 1993 yılında bilim adamları ozon tabakasını incelerken bir rastlantı sonucu Antarktika üzerinde önemli miktar bir seyrelme tespit etmişlerdir. Bilim adamları önceleri bunun Antarktika’ya özgü bir olay olduğu varsayımında bulunmuşlardır. Ancak, kuzey kutbu üzerinde yapılan araştırmalarda, bölgedeki ozon tabakasında da benzer incelmeler olduğu saptanmıştır. Tüm bu araştırmaların sonucunda stratosferik ozon tabakasının yok olmasının stratosferde bulunan klor ve bromürle ilişkili olduğu ortaya çıkmıştır [17].

Soğutucu akışkan olarak kullanılan CFC, HCFC ve halojen maddelerin, uzun yıllar kullanılmasının sonucu olarak ozon tabakasındaki ozon miktarında önemli ölçüde azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Bu azalma Şekil 1’de gösterilmektedir. Bu sebeple bu maddelerin kullanımının azaltılması ve yerine alternatiflerinin getirilmesi için yeni araştırmalar yapılmıştır ve yapılmaya devam edilmektedir.



Şekil 1. Ozon Miktarındaki Azalma [19,20]

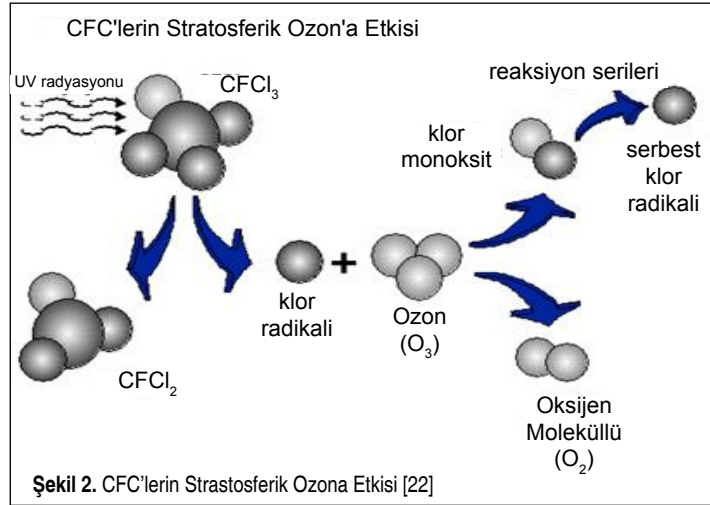
Klor içeren halokarbon soğutucuların başında CFC'ler gelmektedir. İyi bir termodinamik özellik sergilemeleri, zehirleyici etkilerinin olmamaları, patlayıcı özellik göstermemeleri gibi istenilen özelliklere sahip olmalarından dolayı CFC'ler günlük hayatta çok yaygın kullanılan organik maddelerdir. CFC'lerin bir başka özelliği ise her şeye çok uzun süre dayanabilmeleridir. Bu soğutucular, atmosfere salındıklarında hiç bozunmadan stratosfere kadar yükselirler ve mor ötesi ışınlarla bozulana kadar burada toplanırlar. CFC'lerin stratosferik ozon tabakasında bozunmaları 65 ile 120 yıl arasında bir zaman almaktadır. CFC'li bileşikler, stratosferde ultraviyole ışınların etkisiyle ayrışır ve böylece, flora göre daha kolay parçalanır klor serbest kalır. Stratosferdeki ortamda ozon en reaktif maddelerden biridir. Çünkü molekülünde bulundurduğu 3 oksijen atomundan biri ayrılmaya müsaittir. Stratosferde serbest kalan klor buradaki reaktif ozonla birleşir ve ClO oluşturur. Oksijen molekülü ( $O_2$ ) de serbest kalır (Şekil 2) [7,17]. Bu durum stratosferdeki ozon konsantrasyonunun azalması anlamına gelmektedir.

CFC'lere alternatif olarak üretilen bir diğer halokarbon soğutucu türü HCFC'lerin yapısında CFC'lere ek olarak bir hidrojen atomu bulunmaktadır. Yapılarındaki hidrojen atomu nedeniyle HCFC'ler, CFC'ler kadar dayanıklı değildir, yani kimyasal olarak CFC'lere göre daha aktiftirler. Atmosfere salındıklarında bu maddelerin çoğu ozon tabakasına ulaşmadan bozunurlar. Bu nedenle HCFC'ler CFC'lere oranla ozon tabakasına daha az zarar verirler [7].

Halokarbon ailesinden diğer bir soğutucu olan HFC'ler yapısında klor içermedikleri ve HCFC'lere benzer şekilde ozon tabakasına ulaşmadan bozunduğu için ozon tabakasına herhangi etkileri bulunmamaktadır. Bu nedenle, HFC'ler ağırlıklı olarak CFC ve HCFC'lerin alternatifi olarak tercih edilmektedirler [21].

#### Soğutucuların Ozon Tüketim Potansiyelleri

Maddelerin stratosferik ozon tüketim ölçütü, onların Ozon Tüketim Potansiyelleri (ODP)'dir. R 11'in ozon tüketim potansi-



Şekil 2. CFC'lerin Stratosferik Ozona Etkisi [22]

yeli maksimum değer kabul edilir ve bu değer bire eşittir. Diğer maddelerin ODP değerleri R 11 ise bu değerine kıyasla belirlenir.

Tablo 1. Soğutucu Akışkanların Çevresel Özellikleri [24, 25]

Soğutucu	Atmosferik Ömür	ODP	GWP
<b>CFC Soğutucular</b>			
R 11	45	1	4750
R 12	100	1	10900
R 13	6440	1	14400
R 113	85	0,8	6130
R 114	300	1	10000
R 115	1700	0,6	7370
<b>HCFC Soğutucular</b>			
R 22	12	0,055	1810
R 123	1,3	0,02	77
R 124	5,8	0,022	609
R 225ca	-	0,025	170
R 225cb	-	0,033	530
<b>HFC Soğutucular</b>			
R 23	270	0	14800
R 32	4,9	0	675
R 125	29	0	3500
R 134a	14	0	1430
R 141b	9,3	0,11	725
R 142b	17,9	0,065	2310
R 143a	52	0	4470
R 152a	1,4	0	124
R 227ea	34,2	0	3220
R 236fa	240	0	9810
R 245ca	6,2	0	693
R 245fa	7,6	0	1030

Tablo 2. Soğutucu Akışkan Karışımlarının Çevresel Özellikleri [24]

Soğutucu Numarası	Karışım (Yüzdesele Kütleler)	ODP	GWP
<b>Zeotrope Karışımlar</b>			
401 A	R-22/152a/124 (53/13/34)	0,033	1200
401 B	R-22/152a/124 (61/11/28)	0,036	1300
401 C	R-22/152a/124 (33/15/52)	0,027	930
402 A	R-125/290/22 (60/2/38)	0,019	2800
402 B	R-125/290/22 (38/2/60)	0,03	2400
403 A	R-290/22/218 (5/75/20)	0,038	3100
403 B	R-290/22/218 (5/56/39)	0,028	4500
404 A	R-125/143a/134a (44/52/4)	0	3900
405 A	R-22/152a/142b/C318 (45/7/5,5/42,5)	0,026	5300
406 A	R-22/600a/142b (55/4/41)	0,056	1900
407 A	R-32/125/134a (20/40/40)	0	2100
407 B	R-32/125/134a (10/70/20)	0	2800
407 C	R-32/125/134a (23/25/52)	0	1800
407 D	R-32/125/134a (15/15/70)	0	1600
407 E	R-32/125/134a (25/15/60)	0	1600
408 A	R-125/143a/22 (7/46/47)	0,024	3200
409 A	R-22/124/142b (60/25/15)	0,046	1600
409 B	R-22/124/142b (65/25/10)	0,045	1600
410 A	R-22/125 (50/50)	0	2100
411 A	R-1270/22/152a (1,5/87,5/11)	0,044	1600
411 B	R-1270/22/152a (3/94/3)	0,047	1700
412 A	R-22/218/142b (70/5/25)	0,053	2300
413 A	R-218/134a/600a (9/88/3)	0	2100
414 A	R-22/124/600a/142b (51/28,5/4/16,5)	0,043	1500
414 B	R-22/124/600a/142b (50/39/1,5/9,5)	0,039	1400
415 A	R-22/152a (82/18)	0,028	1500
415 B	R-22/152a (25/75)	0,013	550
416 A	R-134a/124/600 (59/39,5/1,5)	0,008	1100
417 A	R-125/134a/600 (46,6/50/3,4)	0	2300
418 A	R-290/22/152a (1,5/96/2,5)	0,048	1700
<b>Azeotrope Karışımlar</b>			
500	R-12/152a (73,8/26,2)	0,738	8100
502	R-22/115 (48,8/51,2)	0,250	4700
503	R-23/13 (40,1/59,9)	0,599	15000
507 A	R-125/143a (50/50)	0	4000
508 A	R-23/116 (39/61)	0	13000
508 B	R-23/116 (46/54)	0	13000
509 A	R-22/218 (44/56)	0,022	5700

nir [23]. Tablo 1'de bazı saf soğutucu akışkanların ODP değerleri verilmiştir.

En yüksek ODP değerine sahip soğutucular, ozon tabakasının delinmesine en fazla katkı sağlayan soğutuculardır. Tablo 1'den anlaşılacağı üzere, halokarbon soğutuculardan en yüksek ODP değerine sahip olanlar, beklendiği üzere CFC türü soğutucu akışkanlardır. CFC türü soğutuculardan R 11, R 12, R 13, R 114'ün ODP değerleri, maksimum ODP değeri kabul edilen bire eşittir. Yine Tablo 1'e bakıldığında CFC'lere oranla HCFC türü soğutucuların ODP değerlerinin çok daha düşük olduğu görülmektedir. HCFC türü soğutucu akışkanların ODP değerleri ortalama yüzde 2-3'lük seviyelerdedir. Bunun yanında HFC türü soğutucuların ODP değerleri sifıra yakın veya sifıra eşittir (Tablo 1).

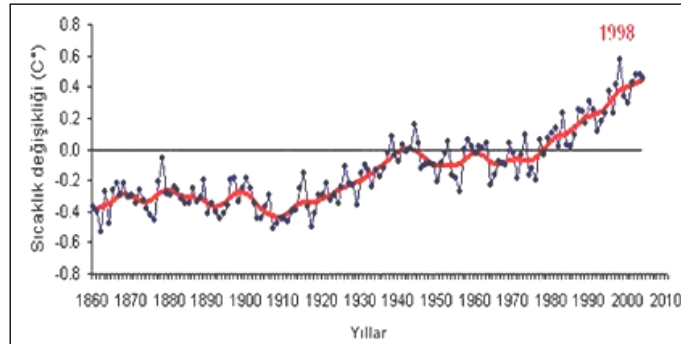
Tablo 2'de soğutucu akışkan karışımlarının çevresel özellikleri görülmektedir. Bu çizelgeye göre, soğutucu akışkan karışımlarının ozon tüketim potansiyelleri (ODP) CFC'lerin ozon tüketim potansiyellerinden düşüktür. Zeotrope karışımlar, HCFC türü soğutucuların ODP değerlerine yakın ODP değerlerine sahiptirler. Zeotrope karışımların ODP değerlerinin genellikle %0-3 aralığında olduğu Tablo 2'den görülebilmektedir. Zeotrope karışımlardan R 404A, R 407A, R 407B gibi tamamen HFC türü soğutucudan oluşan veya R 413 gibi karışımda bulunan HFC türü soğutucunun karışımdaki diğer soğutuculardan daha yüksek kütlelele orana sahip olduğu karışımların ODP değerleri sifıra eşittir. Yine Tablo 2'ye bakıldığında, azeotrope karışımlar içerisinde R 500, R 502 R503 gibi CFC ve HFC türü soğutuculardan oluşan karışımların ODP değerlerinin saf CFC türü soğutucuların ODP değerlerinden genellikle düşük olduğu görülmektedir. Fakat bu karışımların içeriğinde CFC türü soğutucu bulunmasından dolayı ozon tüketim potansiyelleri HCFC ve HFC türü soğutucuların potansi-

yellerinden yüksektir. Tablo 2’de görülmektedir ki, karışımı oluşturan CFC türü soğutkanın yüzdesel olarak kütlelerinin artışı sonucu karışımın ODP değeri artma eğiliminde olmaktadır. Azeotrope karışımlardan R 507A gibi tamamen HFC türü soğutkanlardan oluşan karışımların ODP değerleri sıfıra eşittir (Tablo 2).

### 3.2 Sera Gazı Etkileri

Soğutucu akışkanların çevreye olan etkisinin dikkate alınması hususunda bir diğer bakış açısı da sera etkisidir. Halokarbon türü akışkanlar ve başta karbondioksit ve karbonmonoksit olmak üzere çeşitli gazlar, atmosferin üst kısmında birikmekte, burada sera gazı etkisi (Green House Effect) meydana getirmekte ve yerkürenin daha fazla ısınmasına sebep olmaktadır.

Sanayi devriminden beri, özellikle fosil yakıtların yakılması, ormansızlaşma ve sanayi süreçleri gibi çeşitli insan etkinlikleri ile atmosfere salınan sera gazlarının atmosferdeki birikimindeki hızlı artışa bağlı olarak, şehirleşmenin de katkısıyla, doğal sera etkisinin kuvvetlenmesi sonucunda, yeryüzündeki ve atmosferin alt bölümlerindeki (alt troposfer) sıcaklık artışına “Küresel Isınma” adı verilmektedir [26]. Diğer bir tanımlamayla; insanların çeşitli aktiviteleri sonucunda meydana gelen "sera gazları" olarak nitelendirilen (karbondioksit, diazotmonoksit, metan, su buharı, kloroflorokarbon gibi) gazların miktarlarının atmosferdeki konsantrasyonlarının artması sonucunda yeryüzüne yakın atmosfer tabakaları ve katı yeryüzü sıcaklığının yapay olarak yükselmesi “Küresel Isınma” olarak adlandırılmaktadır. İklim sisteminde vazgeçilmez bir yere sahip olan sera gazları, güneş ve yer radyasyonunu tutarak, atmosferin ısınmasında başlıca etken maddelerdir [26]. 1860’tan günümüze kadar tutulan kayıtlar, ortalama küresel sıcaklığın 0,5 ila 0,8 derece kadar arttığını göstermektedir. Küresel sıcaklığın yıllara göre değişimi Şekil 3’te görülmektedir [27].



Şekil 3. Yıllara Göre Küresel Sıcaklıktaki Değişimi [26]

### Soğutkanların Küresel Isınma Potansiyelleri (GWP)

Bir sera gazının Küresel Isınma Potansiyeli (GWP), çok uzun bir atmosferik ömre sahip olan karbondioksitin radyant ışınları

tutma kabiliyetine kıyasla tanımlanan bir indekstir. Küresel Isınma Potansiyeli (GWP), herhangi bir özel ufuk biriktirme zamanı (Integrating Time Horizon-ITH) için hesaplanabilir. Düzenleyici kararlar için, genellikle bir 100 yıl ufuk biriktirme zamanı (ITH) kullanılır ve GWP<sub>100</sub> olarak belirtilebilir [24].

Amonyak, hidrokarbonlar, HCFC’ler ve HFC’lerin birçoğu CFC’lerden daha az bir atmosferik ömre sahiptirler. Çünkü onların çoğu atmosferin daha alt tabakalarında OH radikalleriyle reaksiyona girerek yok olurlar. Kısa bir atmosferik ömre sahip olmak daha düşük ODP ve GWP<sub>100</sub> değerleri sonucunu doğurmaktadır [24].

Tablo 1’de saf soğutkanların Tablo 2’de ise soğutkan karışımlarının GWP değerleri görülmektedir. Bu tabloya göre, dayanımlarının yüksek olmaları sebebiyle atmosferik ömürleri yüksek olan CFC türü soğutkanların genel anlamda GWP değerleri yüksektir. Tabloda verilen halokarbon soğutkanların küresel ısınma potansiyelleri (GWP) düşük değerler değildir ve küresel ısınmaya katkıları söz konusudur. Bu nedenle halokarbon soğutkanların GWP değerlerinin dikkate alınmasında fayda vardır. Kıyaslamak gerekirse, hidrokarbon türü soğutkanlardan R 290, R 600, R 600a, R 601a gibi soğutkanların GWP değerleri yaklaşık olarak 20 seviyelerinde iken halokarbon soğutkanların küresel ısınma potansiyelleri bu değerlerin çok üstündedir.

Tablo 2’de verilen karışımların GWP değerlerine bakıldığında ise karışımların genellikle CFC’lerden düşük bir küresel ısınma potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Bu çizelgeye göre soğutucu akışkan karışımlarının küresel ısınmaya katkıda bulunduğu söylenebilir. Fakat soğutucu akışkan karışımları ile saf soğutkanların yanıcılık ve/veya zehirleyicilik gibi istenmeyen olumsuz özelliklerinin azaltılmasından dolayı soğutucu akışkan karışımları önemini korumaktadır.

## 4. ALINAN ÖNLEMLER

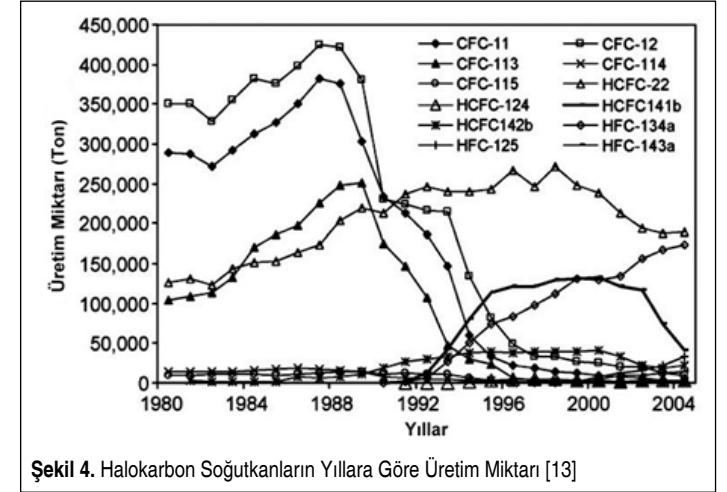
Ozon tabakasının delinmesi, küresel ısınma gibi çevresel sorunlardan dolayı yeryüzündeki yaşam kalitesi hızla düşmektedir. Halokarbon türü soğutkanların yaygın kullanımları, bu tür çevresel sorunlara büyük katkı sağlamaktadır. Uzun vadede dünyamıza büyük zararları olacak bu soğutkanların kullanımlarını azaltmak ve alternatiflerinin bulunması için başta gelişmiş ülkeler olmak üzere birçok ülke bir araya gelmiş ve çeşitli kararlar almışlardır. Uluslararası platformda ozon tabakasının korunması için Montreal Protokolü, küresel ısınma konusunda da Kyoto Protokolü imzalanmıştır.

### 4.1 Montreal Protokolü

Önemi bu kadar açık olan ozon tabakasının korunması ve bu tabakayı etkileyen faaliyetlerin kontrolü, sınırlandırılması, azaltılması ya da engellenmesini sağlamak amacıyla yapılan işbirliği sonucunda Montreal Protokolü imzalanmıştır. Montreal Proto-

kolü ozon tabakasının tükenmesine neden olan CFC ve HCFC türü maddelerin üretimi ve kullanımı konusunda ciddi bir şekilde vurgu yapan bir protokoldür [28]. İlk olarak 1976 yılında Avrupa Topluluğu ülkeleri, CFC’li gazların kullanımını % 30 oranında azaltmayı hedef alan bir kampanya başlatmıştır. Daha sonra 1980 yılında Amerika’daki Çevre Koruma Teşkilatı da benzer bir karar almıştır [17]. 1985 yılının Mart ayında Avusturya’nın Viyana şehrinde UNEP (Birleşmiş Milletler Çevre Programı) öncülük ettiği bir toplantı düzenlenmiş ve Viyana sözleşmesi imzalanmıştır. İlk uluslararası sözleşme olan Viyana sözleşmesi katılımcı ülkelere ozon tabakasının önemini gündemde tutmaları konusunda tavsiyeler vermiştir. Bu sözleşme kapsamında taraf ülkelere herhangi bir yükümlülük verilmemiş; ülkelerden, insan ve çevre sağlığını korumak amacıyla çeşitli insan faaliyetlerinden kaynaklanan ve ozon tabakasının delinmesiyle ortaya çıkabilecek problemleri incelemek üzere iş birliği yapmaları istenmiştir [17,12]. Bundan 2 yıl sonra birçok görüşme ve tartışmanın ardından, 1987 Eylül ayı başında Montreal’de 30 ülkenin katıldığı büyük bir konferansta uluslararası bir protokol imzalanmıştır [17, 29]. Son olarak, 40 ülke tarafından imzalanan ve 1990’a kadar CFC’nin % 50 azaltılmasını öngören Montreal Protokolü yeterli görülmediğinden, 4-8 Mart 1989 tarihleri arasında Londra’da "Uluslararası Ozon Konferansı" düzenlenmiştir. Konferansa 121 ülkeden önemli temsilciler katılmıştır [17]. 1992’de ise Kopenhag görüşmelerinde ozon tüketimine neden olan maddeler tartışılmaya devam edilmiştir.

Konferansta CFC içeren bileşiklerin üretimini en kısa sürede durdurulması ve sanayide CFC yerine "daha az zararlı" bileşiklerin kullanılması tavsiye edilmiştir. Buna karşın, kimyasal maddelerin bugün yasaklanması durumunda bile hemen sonuç alınmayacağı ve atmosferdeki mevcut konsantrasyonların etkilerini yıllarca sürdüreceği vurgulanmıştır. Bu konuda Avrupa Topluluğu ve Amerikan Yönetimi bu gazların en geç 2000 yılına kadar kullanımının durdurulmasını öngörürken, Çin ve Hindistan ise uluslararası bir fon oluşturulmasını istemişlerdir. CFC'lere alternatif bulmak amacıyla, dünyanın büyük kimya araştırma grupları, "Zararlı Flouorokarbonlara Alternatif Bulma Programı (Program For Alternative Flouorocarbon Toxicity Testing)" adlı bir çalışma başlatmışlardır. Ancak bulunan bu yeni ürünler (HFC) şimdi kullanılmakta olan CFC'lerden 5-7 kat pahalıdır. Aradaki bu önemli fiyat farkı özellikle üçüncü dünya ülkelerini endişelendirmiştir. 40 ülke temsilcisi CFC kullanımına son veremeyeceklerini, ancak 2000 yılına kadar kullanımını %50 oranında azaltabileceklerini bildirmişlerdir. Bu konuda gelişmiş ülkeler, CFC üzerine teknoloji kurmuş üçüncü dünya ülkelerine yardımcı olacaklarını bildirmişlerdir [17]. CFC ve HCFC içeren soğutucu akışkanlarının yıllara göre üretim miktarları Şekil 4’te gösterilmektedir. Şekil 4’e bakıldığında; ozona en fazla zararı olan CFC 12, CFC 11 ve CFC 113 gibi soğutkanların 1987’den sonra üretimlerinde önemli bir azalma olduğu, ozona daha az zarar veren HCFC 124 gibi HCFC türü soğutkan üretimine devam edildiği gözlenmektedir [13]. Fakat bu soğutkanların da üretimi 2000 yılından itibaren azaltılmış;



Şekil 4. Halokarbon Soğutkanların Yıllara Göre Üretim Miktarı [13]

ozona zarar vermeyen HFC-134a gibi HFC türü soğutkan üretimine yönelmiştir [13].

Türkiyede konu, gündemde olmasına karşın henüz somut bir adım atılmamıştır. Yalnızca Londra’daki konferansa elçilik düzeyinde katılmıştır. Konferansın son gününde Türkiye de Montreal Protokolü’nü imzalayacağını bildirmiş; ancak bunun teknoloji transferi gerektireceğini de belirtmiştir [17,24].

### 4.2 Kyoto Protokolü

Kyoto Protokolü, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (United Nations Framework Convention on Climate Change -UNFCCC) dahilinde imzalanan Küresel ısınma ve iklim değişikliği konusunda mücadeleyi sağlamaya yönelik uluslararası bir protokoldür [30]. Kyoto Protokolü, daha önce iklim değişikliği konusunda yapılan görüşmelerin aksine ülkelerin kendi sera gazı salınımlarını gönüllü olarak azaltmalarını ortaya koyan ve kabul eden ülkeler için somut amaçlar içeren bir protokol olması nedeniyle büyük öneme sahiptir [31]. Kyoto Protokolündeki amaç: “Atmosferdeki sera gazı yoğunluğunun, iklime tehlikeli etki yapmayacak seviyelerde dengede kalmasını sağlamaktır,” Kyoto Protokolü görüşmelerinde, Ek I (Annex I) ülkeleri diye nitelendirilen OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development- Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü) üyesi gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler, toplu olarak sera gazı (başlıca karbondioksit, metan, nitroz oksit, kükürt heksaflorür ve HFC’ler olmak üzere) yıllık salınımlarını 2008-2012 yılları arasındaki dönem için 1990 yılındaki salınım seviyelerinin %5.2 altına düşürmeyi kabul etmişlerdir [32]. Bu protokolü imzalayan ülkeler, karbondioksit ve sera etkisine neden olan diğer beş gazın salınımını azaltmaya veya bunu yapamıyorlarsa salınım ticareti yoluyla haklarını arttırmaya söz vermişlerdir.

Anlaşma, Aralık 1997’de Japonya’nın Kyoto şehrinde görüşülmüş, 16 Mart 1998’de imzaya açılmış ve 15 Mart 1999’da son halini almıştır. Rusya’nın 18 Kasım 2004’te katılımıyla 90 gün

sonra 16 Şubat 2005 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Aralık 2006 tarihinde toplam 169 ülke ve devlete bağlı örgütler anlaşmaya imza atmışlardır. 2011'in Eylül ayı itibarıyla 191 ülke protokolü kabul etmiş ve imzalamıştır. İmza atmayan önemli ülkeler arasında; ABD ve Avustralya gibi gelişmiş ülkeler bulunmaktadır. Kanada ise 2011 yılında protokolden çekilmiştir. Afganistan, Andora ve Güney Sudan gibi diğer Birleşmiş Milletler üyesi ülkeler protokolü kabul etmemişlerdir [32].

Sözleşmeye göre;

- Atmosfere salınan sera gazı miktarı %5'e çekilecek,
- Endüstriden, motorlu taşıtlardan, ısıtmadan kaynaklanan sera gazı miktarını azaltmaya yönelik mevzuat yeniden düzenlenecek,
- Daha az enerjiyle ısınma, daha az enerji tüketen araçlarla uzun yol alma, daha az enerji tüketen teknoloji sistemlerini endüstriye yerleştirme sağlanacak, ulaşımında, çöp depolamada çevrecilik temel ilke olacak,
- Atmosfere bırakılan metan ve karbondioksit oranının düşürülmesi için alternatif enerji kaynaklarına yönelinecek,
- Fosil yakıtlar yerine, örneğin; bio-dizel yakıt kullanılacak, çimento, demir-çelik ve kireç fabrikaları gibi yüksek enerji tüketen işletmelerde atık işlemleri yeniden düzenlenecek,
- Termik santrallerde daha az karbon çıkartan sistemler, teknolojiler, devreye sokulacak,
- Güneş enerjisinin önü açılacak, nükleer enerjide karbon sıfır olduğu için dünyada bu enerji ön plana çıkarılacak,
- Fazla yakıt tüketen ve fazla karbon üreten daha fazla vergi alınacaktır [30].

Türkiye'nin, Kyoto Protokolü'ne katılmasının uygun bulunduğu na ilişkin kanun tasarısı, TBMM Genel Kurulunda kabul edilerek yasalaşmıştır (05.02.2009). Protokole taraf bir Türkiye'nin, hemen hepsi Protokole taraf olan ülkeler nezdinde itibarı ve 2012 sonrasında ilişkin müzakerelerde ağırlığının artacağı, iklim değişikliğiyle mücadele konusunda 2012 sonrasında şekillenmesinde, ülkemizin, kendi özgün koşullarını daha iyi müzakere edebileceği düşünülmekteydi [23].

2012'de Katar'ın başkenti Doha'da gerçekleştirilen Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Konferansı'nda, Kyoto Protokolü'ne katılan partiler, 2012'de sona eren birinci taahhüt döneminden sonra 1 Ocak 2013 ile 31 Aralık 2020 tarihleri arasında geçerli olacak ikinci bir salınım azaltma taahhüt dönemini kabul etmişlerdir. Bu ülkeler 2013-2020 yılları arasındaki dönemde salınımlarını 1990 yılı seviyesinin %18 altına çekmeyi kabul etmişlerdir. Fakat günümüzde Türkiye'nin hangi pozisyonda yer alacağı soru işaretidir. Çerçeve sözleşmesinde Ek I listesindedir [33]; ancak Ek I listesinde yer alan diğer gelişmiş ülkeler gibi salınım azaltma sözü vermeyen tek ülkedir [34]. Türkiye

salınım azaltmanın aksine salınımı arttıran bir ülke durumundadır; çünkü Türkiye atmosfere en çok sera gazı salan OECD üyesidir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bir soğutucu akışkan birçok özelliği sağlamalıdır ve bunların bazıları soğutkanların ısıyı transfer etme yeteneklerine doğrudan bağlı değildir. Bu gerekliliklerden biri soğutkanın çevreye zararlı etkilerinin bulunmamasıdır. Bir soğutkandan, iyi bir termodinamik özelliğe sahip olmasının yanında çevreye olumsuz etki yapmaması beklenmektedir. Soğutucu akışkan seçilirken onun çevresel etkilerinin göz önünde bulundurulması önemli bir unsurdur. Halokarbon soğutkanlar zehirleyici olan amonyağa alternatif olarak geliştirilmiş ve uzun yıllar yaygın olarak kullanılmıştır. Fakat halokarbon soğutkanların kimyasal yapılarından dolayı ozon tabakasına zarar verdiği ve küresel ısınmaya neden olduğu belirlenmiştir. Halokarbonların çevreye olan bu olumsuz etkileri dünyanın yaşam kalitesini düşürmekte ve tüm canlılara zarar vermektedir. Dünya üzerindeki gelişmiş ülkeler önemi bu kadar açık olan soğutkanların zararlı etkilerine oldukça hassas yaklaşmakta ve büyük önem vermektedir. Son yıllarda çevreye zararlı soğutkanların azaltılması ve yerlerine alternatiflerinin bulunması konusunda protokoller imzalanmış ve başlanmıştır. Bu kapsamda uluslararası düzeyde Montreal ve Kyoto Protokolleri imzalanmıştır. Bu uluslararası anlaşmalar kapsamında, endüstrileşmiş ülkelerdeki CFC üretimi 1 Ocak 1996 tarihinde tamamen sonlandırılmıştır. Gelişmekte olan ülkelere ise üretimleri 2010 yılına kadar sonlandırmaları talep edilmiştir. HCFC'ler için ise aşamalı olarak üretimlerini azaltma kararı alınmış ve uygulamaya başlanmıştır. Bu anlaşmalara göre, 1 Ocak 2020 tarihine kadar HCFC'lerin üretimine tamamen son verilecektir. HFC'lerin üretimi ve kullanımı için herhangi bir sonlandırma kararı alınmamış fakat sera gazı etkisi yaptıkları ve küresel ısınmaya neden oldukları için atmosfere salınımlarının azaltılması gerektiği vurgulanmıştır.

## KAYNAKÇA

1. **Radermacher, R., Hwang, Y.** 2005. Vapor Compression Heat Pumps with Refrigerant Mixtures, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton.
2. **Çengel, Y.A., Boles, M. A.** 1996. Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik, ( T. Derbentli, Çev.), İstanbul :Literatür Yayıncılık.(Orijinal çalışma basım tarihi: 1994).
3. **McCulloch, A.** 1999. "CFC and Halon Replacements in the Environment," Journal of Fluorine Chemistry, 100 (1-2), 163-173.
4. **Riffat, S.B., Afonso, C.F., Oliveirat, A.C., Reay, D.A.** 1996. "Natural Refrigerants for Refrigeration and Air-conditioning Systems," Applied Thermal Engineering, 17 (1), p.3342.

5. **Bolaji, B.O., Huan, Z.** 2013. "Ozone Depletion and Global Warming:Case for the Use of Natural Refrigerant a Review," Renewable and Sustainable Energy Reviews, 18, p. 49-54.
6. **Li, J., Pei, G., Li, Y., Wang, D., Ji, J.** 2012. "Energetic and Exergetic Investigation of an Organic Rankine Cycle at Different Heat Source Temperatures," Energy, 38, p. 85-95.
7. **Stoecker, W.F.** 1998. Industrial Refrigeration Handbook, McGraw-Hill.
8. **ASHRAE.** 2010. ASHRAE Handbook Refrigeration ASHRAE Inc, Atlanta, USA.
9. **Kim, H., Shon, Z., Nguyen., H., Jeon., E.** 2011. "A Review of Major Chlorofluorocarbons and Their Halocarbon Alternatives in the Air," Atmospheric Environment, 45(7), p. 1369-1382.
10. **AFEAS (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study),** 2006. Research and Assessment Program, <http://www.afeas.org/about.html>, son erişim tarihi: 30 Nisan 2013.
11. **Montzka, S.A., Hall, B.D., Elkins, J.W.** 2009. "Accelerated Increases Observed for Hydrochlorofluorocarbons Since 2004 in the Global Atmosphere," Geophys. Res. Lett., 36, L03804. doi:10.1029/2008GL036475.
12. **Bulgurcu, H., Şimşek, E.** 2007. Soğutucu Akışkanlar, Deneysan Ders Notları.
13. **Mohanraj, M., Jayaraj, S., Muraleedharan, C.** 2009. "Environment Friendly Alternatives to Halogenated Refrigerants-a Review," International Journal of Greenhouse Gas Control, 3 (1), p. 108 - 119.
14. **Bulgurcu, H.** 1998. "Alternatif Soğutkan Karışımlarının İncelenmesi," 5. Ulusal Soğutma ve İklimlendirme Tekniği Kongresi, Adana, s. 1-10.
15. **Hwang, Y., Judge, J., Radermacher, R.** 1997. "Experience with Refrigerant Mixtures," ASHRAE Transaction: Symposia, PH-97-9-3.
16. **Radermacher, R., Hwang, Y.** 2005. Vapor Compression Heat Pumps with Refrigerant Mixtures, Taylor & Francis Group, LLC.
17. **Ersoy, D., Sanver, S.** 1994. "Ozon Tabakasının Yırtılması ve Dünya İçin Önemi," Ekoloji, Ocak-Şubat- Mart, sayı 10, s. 4-8.
18. **Molina, M.J., Rowland, F. S.** 1974. "Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone," Nature, 249, p. 810-812.
19. "Ozone Depletion," <http://www.answers.com/topic/ozone-depletion>, son erişim tarihi: 13 Nisan 2013.

20. **Nash, E., Newman, P.** 2011. "NASA Confirms Arctic Ozone Depletion Trigger (September 19, 2001)" Image of the Day. NASA. <http://earthobservatory.nasa.gov/IOTD/view.php?id=1771>, son erişim tarihi: 14 Nisan 2013.
21. **Saleh, B., Wendland, M.** 2006. "Screening of Pure Fluids as Alternative Refrigerants," International Journal of Refrigeration, 29(2), p. 260-269.
22. "Montreal Protokolü Kapsamında Yürütülen Çalışmalar," <http://www.otoklima.net/index.php?pid=155>, son erişim tarihi: 14 Nisan 2013.
23. TÜKÇEV, "Türkiye ve Kyoto Protokolü," <http://www.cevreonline.com/Avrupa/TRkyoto.htm>, son erişim tarihi: 16 Nisan 2013.
24. **ASHRAE.** 2009. ASHRAE Handbook-Fundamentals ASHRAE Inc, Atlanta, USA.
25. **Kim, K.H., Shon, Z.H., Nguyen, H.T., Jeon, E.C.** 2011. "A Review of Major Chlorofluorocarbons and Their Halocarbon Alternatives in the Air," Atmospheric Environment, 45, p. 1369-1382.
26. [cevreonline.com, "Küresel Isınma Nedir?"](http://www.cevreonline.com/kuresel/kuresel%20isinma%20nedir.htm) <http://www.cevreonline.com/kuresel/kuresel%20isinma%20nedir.htm>, son erişim tarihi: 16 Nisan 2013.
27. 2007. "Küresel Isınma Nedir, Küresel Isınmanın Sebepleri Nelerdir?," <http://www.kuresel-isinma.org/kuresel-isinma/kuresel-isinma-nedir-kuresel-isinmanin-sebepleri-nelerdir.html>, son erişim tarihi: 16 Nisan 2013.
28. **Aljundi, I.H.** 2011. " Effect of Dry Hydrocarbons and Critical Point Temperature on the Efficiencies of Organic Rankine Cycle," Renewable Energy, 36 (4), p. 1196-1202.
29. **Hundy, G.F., Trott, A.R., Welch, T.C.** 2008. "Refrigeration and Air Conditioning (4th Ed.)" Elsevier Ltd., Great Britain.
30. "Kyoto Protokolü," [http://tr.wikipedia.org/wiki/Kyoto\\_protokol%C3%BC](http://tr.wikipedia.org/wiki/Kyoto_protokol%C3%BC), son erişim tarihi: 17 Nisan 2013.
31. "The Kyoto Protocol," <http://www.mtholyoke.edu/~danov20d/site/home.htm>, son erişim tarihi: 17 Nisan 2013.
32. "The Kyoto Protocol," [http://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto\\_Protocol](http://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protocol), son erişim tarihi: 17 Nisan 2013.
33. United Nations Framework Convention on Climate Change, [http://unfccc.int/parties\\_and\\_observers/parties/annex\\_i/items/2774.php](http://unfccc.int/parties_and_observers/parties/annex_i/items/2774.php), son erişim tarihi: 17 Nisan 2013.
34. **Tokat, S.** 2007. "Kyoto'nun Çemberi Genişliyor," <http://www.globalenerji.com.tr/hab-23000205-101,37@2300.html>, son erişim tarihi: 17 Nisan 2013.