

SF₆ – TEHNIČKA SVOJSTVA I UTICAJ NA OKOLINU

SF₆ – TECHNICAL CHARACTERISTICS AND ENVIRONMENT IMPACT

B. PETROVIĆ¹, J.P. EPS – ODS EPS Distribucija – Ogranak ED Subotica, Srbija
S. SPREMIĆ², J.P. EPS – Tehnički centar Novi Sad - Sektor održavanja EEO VN i MM, Srbija

KRATAK SADRŽAJ:

Sumpor heksafluorid (SF₆) je gas koji je od 1960-ih godina našao primenu u elektrotehnici za izolaciju i gašenje luka prvenstveno zahvaljujući izuzetnim izolacionim svojstvima i toplotnoj provodljivosti. Najviše se primenjuje u gasom izolovanim postrojenjima i prekidačima visokog napona gde se koristi i za izolaciju i za gašenje luka. Česta je primena u sredjenaponskim postrojenjima gde se zbog potrebe smanjenja veličine postrojenja koristi samo za izolaciju dok se za gašenje luka koristi vakuum. Prikazana su fizička, hemijska i električna svojstva SF₆ gasa. Razlaganjem gasa prilikom gašenja luka reaguje sa prisutnim metalom, ugljenikom, kiseonikom i vodom stvarajući kiseline i jedinjenja koja mogu biti otrovna. Zbog toga se prilikom rada u postrojenjima ili na uređajima koji sadrže SF₆ treba pridržavati mera zaštite na radu koje se odnose na SF₆ i jedinjenja nastala razlaganjem. SF₆ ne utiče na ozonski omotač. Kyoto protokol određuje SF₆ gasom koji utiče na globalno zagrevanje i koji ima globalni potencijal zagrevanja 22800 puta veći od ugljen dioksida. Prikazane su važne stavke standarda koji određuju svojstva novog SF₆ gasa i opreme koja ga sadrži, a takođe određuju način rukovanja kao i proveru i tretman SF₆ gasa uzetog iz električne opreme. Posebna pažnja se posvećuje rukovanju SF₆ gasom kako bi se što manja količina ispuštala u okolinu. Korišćenjem različitih uređaja su moguća ispitivanja na terenu pojedinačnih ili sva tri svojstva novog ili korišćenog SF₆. Takođe je moguće i laboratorijsko ispitivanje. Zbog uticaja SF₆ na globalno zagrevanje vrše se istraživanja novih materijala koji neće imati uticaj na globalno zagrevanje. Za praćenje jednog od svojstava SF₆ gasa napravljeni su i uređaji za on line praćenje tačke rose (dew point). Provera curenja se može vršiti posebnim uređajima koji otkrivaju prisustvo SF₆ gasa. Signalizacija curenja se može vršiti meračima pritiska (manometrima) koji imaju kontakte za daljinsku signalizaciju i koji pored toga mogu imati i skalu za vidnu proveru vrednosti pritiska na licu mesta.

KLJUČNE REČI: SF₆, izolacija, gašenje luka, globalno zagrevanje, razlaganje

SUMMARY

Since 1960's Sulphur hexafluoride (SF₆) found application in electrotechnic for insulation purposes and arc quenching primarily due to exceptionally insulation property and thermal conductivity. It is most commonly used in Gas Insulated Substations (GIS) and High Voltage (HV) circuit breakers where it is used as insulator and for arc quenching. Frequently it is used in Middle Voltage (MV) installations in cases with need to reduce size of installation or device where it is used as insulator while vacuum is used for arc quenching. Physical, chemical and electrical properties of SF₆ are showed. Gas decomposition during arc quenching react with present metal, carbon, oxygen and water thus creating acidly products and products which may be toxic. This is the reason to use working safety measures related to SF₆ and decomposition products when working on installations and devices which contain SF₆. SF₆ is not impacting the Ozone. Kyoto protocol defines SF₆ as gas which has influence on global warming and which has Global Warming Potential (GWP) 22800 times higher than carbon dioxide. Important items of standards which define properties of new SF₆ and equipment which contain SF₆ and also define SF₆ handling, checking and treatment of SF₆ taken from electrical equipment are shown. Special attention is dedicated to SF₆ handling in order to minimize releasing of SF₆ in environment. On-site testing of single property or all three properties of new and used SF₆ using devices is possible. Laboratory testing is possible, too. Because of SF₆ influence on global warming researches of new materials with no influence on global warming are being carried out. In order to check one of SF₆ properties devices for on-line monitoring of dew point were made. Leakage remote control is possible with pressure gauges which have contacts for remote signaling and which could have scale for on-site visual control of pressure value.

KEY WORDS: SF₆, insulation, arc quenching, global warming, decomposition

¹ Bogdan Petrović, ODS EPS Distribucija – Ogranak ED Subotica, Srbija, Segedinski put 22-24, 24000 Subotica (bogdan.petrovic@epsdistribucija.rs)

² Siniša Spremić, J.P. EPS – Tehnički centar Novi Sad – Sektor održavanja EEO VN i MM, Bulevar oslobođenja 100, 21000 Novi Sad (sinisa.spremic@eps.rs)

UVOD

Sumpor heksafluorid (SF_6) je gas koji je od 1960-ih godina našao primenu u elektrotehnici za izolaciju i gašenje luka prvenstveno zahvaljujući izuzetnim izolacionim svojstvima i toplotnoj provodljivosti. Česta je primena u sredjenaponskim postrojenjima gde se zbog potrebe smanjenja veličine postrojenja koristi samo za izolaciju dok se za gašenje luka koristi vakuum. Razlaganjem gasa prilikom gašenja luka reaguje sa prisutnim metalom, ugljenikom, kiseonikom i vodom stvarajući kiseline i jedinjenja koja mogu biti otrovna. Zbog toga se prilikom rada u postrojenjima ili na uređajima koji sadrže SF_6 treba pridržavati mera zaštite na radu koje se odnose na SF_6 i jedinjenja nastala razlaganjem. SF_6 ne utiče na ozonski omotač. Kyoto protokol određuje SF_6 gasom koji utiče na globalno zagrevanje. Posebna pažnja se posvećuje rukovanju SF_6 gasom kako bi se što manja količina ispuštala u okolinu. Korišćenjem različitih uređaja su moguća ispitivanja na terenu pojedinačnih ili više svojstava novog ili korišćenog SF_6 . Takođe je moguće i laboratorijsko ispitivanje. Zbog uticaja SF_6 na globalno zagrevanje vrše se istraživanja novih materijala koji neće imati uticaj na globalno zagrevanje. Za praćenje jednog od svojstava SF_6 gasa napravljeni su i uređaji za on line praćenje tačke rose (dew point). Provera curenja se može vršiti posebnim uređajima koji otkrivaju prisustvo SF_6 gasa. Signalizacija curenja se može vršiti meračima pritiska (manometrima).

TEHNIČKA SVOJSTVA SUMPOR HEKSAFLUORIDA (SF_6)

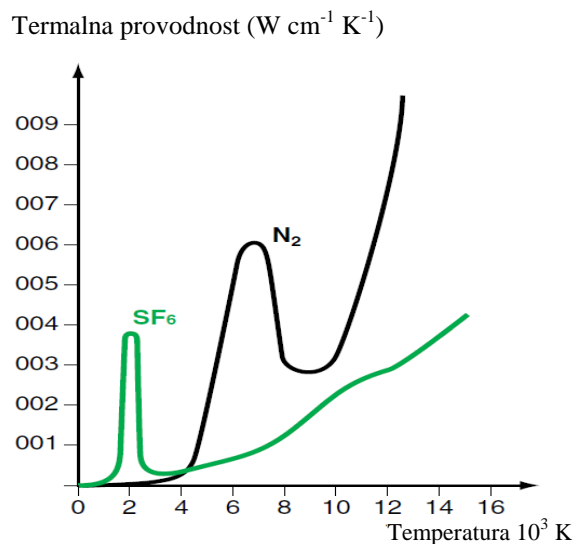
Sumpor heksafluorid SF_6 je gas koji je našao široku primenu posebno u elektrotehnici, ali i u drugim delatnostima. Veći deo proizvedenog SF_6 se koristi za primenu u elektrotehnici za izolaciju i gašenje luka sa najvećim količinama korišćenim u gasom izolovanim postrojenjima i prekidačima visokog napona. Manji deo se koristi ili se koristio pre zabrane korišćenja kao gas tragač u ispitivanju efikasnosti ventilacije, ispitivanju brzine širenja otrovnih gasova, u poluprovodničkoj industriji za nagrizanje površina pomoću fluorne plazme, kao inertan gas za punjenje kalupa za livenje, izolovanje pod pritiskom talasovoda u mikrotalasnim sistemima čime se izbegava unutrašnje pražnjenje, elektrostatičkim zvučnicima, za gasne jastuke u Nike Air patikama do 2006. godine,... SF_6 gas ne utiče na ozonski omotač. SF_6 gas je Kyoto protokolom određen za gas koji utiče na globalno zagrevanje sa globalnim potencijalom zagrevanja 22800 puta većim od ugljen dioksida.

Fizičke karakteristike

Toplotna provodljivost je jedna od posebnih kvaliteta SF_6 gasa. Kriva prikazana na slici 1 [1] pokazuje da prilikom gašenja električnog luka dolazi do raspadanja molekula SF_6 na temperaturama od 2100 °C do 2500 °C. Raspadanjem molekula SF_6 se velika količina topline koja se otpusti na vanjskim delovima luka apsorbuje prilikom rekombinacije molekula SF_6 čime se toplota brzo razmenjuje između vrelih i hladnijih područja.

Promena pritiska u zavisnosti od temperature je linearna i relativno mala za opseg radnih temperatura.

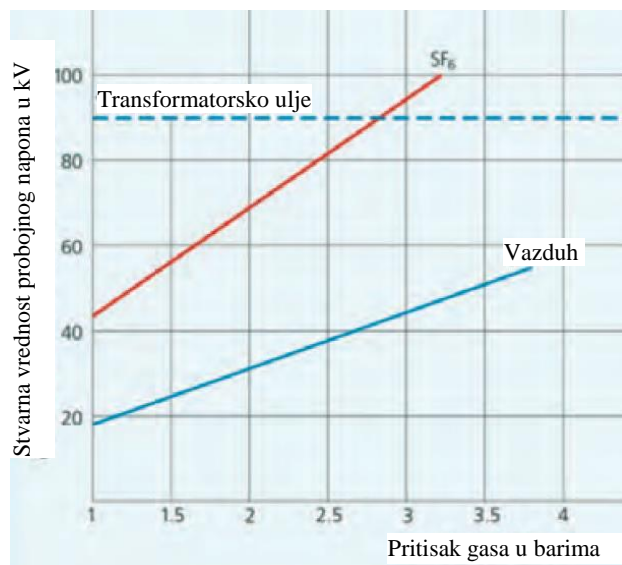
SF_6 je jedan od najtežih gasova sa gustinom od 6,139 kg/m³ na 20 °C i 0,1 MPa što je skoro pet puta više od vazduha.



Slika 1. – Toplotna provodljivost u ovisnosti od temperature

Električna svojstva

Elektronegativnost molekula SF₆ je razlog izuzetnih dielektričnih svojstava. SF₆ ima izraženu težnju da hvata slobodne elektrone stvarajući teške ione slabe pokretljivosti otežavajući razvoj elektronske lavine. Dielektrična čvrstoća SF₆ je oko 2,5 puta veća od vazduha u istim uslovima. Zbog niske temperature raspadanja i visoke energije raspadanja SF₆ je izuzetan gas za gašenje električnog luka. Kad se električni luk gasi u SF₆ on ostaje provodan sve do niskih temperatura čime minimizuje struju sečenja pre nulte struje čime se izbegavaju visoki prenaponi. Na slici 2 [2] je prikazano poređenje dielektrične čvrstoće u odnosu na pritisak transformatorskog ulja SF₆ gasa i vazduha.



Slika 2. – Dielektrična čvrstoća u zavisnosti o pritisku

Hemijska svojstva

Hemijska svojstva SF₆ gasa su:

- SF₆ se može zagrevati do 500 °C bez raspadanja u odsustvu katalitičkih metala.
- SF₆ je nezapaljiv.
- Na SF₆ nemaju uticaja hlor, vodonik i kiseonik.
- SF₆ je nerastvoriv u vodi.
- SF₆ u čistom stanju nije otrovan.

UTICAJ

Iako je SF₆ gas neotrovan Kyoto protokol ga određuje gasom koji utiče na globalno zagrevanje sa potencijalom globalnog zagrevanja koje je 22800 puta veće nego kod ugljendioksida.

Kod pojave električnog luka pojavljuju se veoma visoke temperature koje utiču da dođe do razlaganja male količine SF₆ gasa. Proizvodi razlaganja se stvaraju kod električnog luka u prisustvu:

- legura metala sa kontakata kao što su bakar, tungsten i nikal,
- nečistoća kao što su vazduh, vodena isparenja i CF₄,
- izolacionih materijala kao što su plastika sa ugljenikom, vodonikom i silikatima
- i drugih metalnih i nemetalnih materijala od kojih je sačinjena oprema.

Laboratorijskim ispitivanjima su pronađeni glavni gasoviti proizvodi razlaganja:

- Fluorovodonična kiselina HF,
- Ugljendioksid CO₂,
- Sumopordioksid SO₂,
- Tetrafluorometan CF₄,
- Silicijum tetrafluorid SiF₄,
- Tionil fluorid SOF₂,
- Sulfurilfluorid SO₂F₂,
- Sumpor tetrafluorid SF₄ i
- Disumpor dekafluorid S₂F₁₀.

Neki od ovih proizvoda mogu biti otrovni, ali se veći deo može apsorbovati koristeći materijale kao što su aktivirana glinica i molekularna sita.

Zbog svojih karakteristika neophodno je pridržavati se mera zaštite na radu prilikom radova na opremi koja sadrži SF₆ gas, ali i u toku boravka u postrojenjima čiji uređaji sadrže SF₆. Zbog mogućeg curenja SF₆ gasa i njegove gustine prilikom radova u zatvorenim postrojenjima moguće je nakupljanje istog u nižim delovima tako da može doći do gušenja. Na otvorenom prostoru ta je opasnost daleko manja. Zbog moguće otrovnosti proizvoda razlaganja SF₆ gasa kao i kiselinskih nusproizvoda koji se mogu pojaviti u dodiru sa vazduhom i

vlagom neophodno je pridržavati se mera zaštite na radu korišćenjem odgovarajućeg odela, zaštitne maske i zaštitnih rukavica. Na ulazu u postrojenja trebalo bi da se postave tablice sa upozorenjem da oprema sadrži SF₆ gas, a zaposleni treba da prođu kratku obuku za upoznavanje sa osnovnim podacima o SF₆ gasu i potrebnim merama kojih se trebaju pridržavati prilikom ulaska i radova u postrojenju.

Već duži niz godina se vrše ispitivanja novih gasova koji bi trebalo da zamene SF₆. Važni zahtevi koje bi alternativni gaovi trebalo da zadovolje su: mali potencijal globalnog zagrevanja bez uticaja na ozonski omotač, nezapaljivost, mala otrovnost, visoka dielektrična čvrstoća, mogućnost gašenja luka, svojstvo oslobađanja toplote, stabilnost, kompatibilnost materijala i pristupačnost na tržištu.

Sledeći gasovi prema dosadašnjim ispitivanjima najviše obećavaju: CO₂, CF₃I, perfluoroketoni i perfluoronitrili.

STANDARDI I PROPISI ZA SF₆ GAS I OPREMU KOJA GA SADRŽI

U cilju što boljeg korišćenja SF₆ gasa, a na osnovu iskustava u korišćenju i novih saznanja, napravljeni su i unapređivani standardi koji određuju specifikacije novog i korišćenog SF₆ gasa i opreme u kojoj se koristi. Standardima je određen način korišćenja i rukovanja kao i provera i tretman SF₆ gasa uzetog iz električne opreme. Pored standarda evropska unija je donela nekoliko propisa. U nastavku teksta su prikazane važnije stavke standarda i propisa.

Standard IEC 60376:2005 [3] određuje tehnički kvalitet SF₆ gasa. U tabeli 1 se vidi koja svojstva mora da ima novi neupotrebljeni SF₆ gas.

TABELA 1 – Tražena svojstva novog neupotrebljenog SF₆ gasa

Nečistoća	Najveći dozvoljeni sadržaj
Vazduh	1 vol. %
CF ₄	2400 ppm _w
H ₂ O (tačka smrzavanja pri 1 baru)	-36 °C
Mineralno ulje	10 mg/kg
Reaktivni gasoviti proizvodi razlaganja (izraženi u HF ekvivalentu)	7,3 ppm _v HF

Standard IEC 60480:2004 [4] određuje svojstva koja mora da zadovolji SF₆ gas za ponovnu upotrebu. U tabeli 2 su prikazani najveći dozvoljeni sadržaji nečistoća.

TABELA 2 – Tražena svojstva SF₆ gasa za ponovnu upotrebu

Nečistoća	Najveći dozvoljeni sadržaj	
	Apsolutni nominalni pritisak < 2 bar	Apsolutni nominalni pritisak > 2 bar
Vazduh i/ili CF ₄	3 vol. %	3 vol. %
H ₂ O (tačka smrzavanja pri 1 baru)	-23 °C	-36 °C
Mineralno ulje	10 mg/kg	10 mg/kg
Reaktivni gasoviti proizvodi razlaganja (izraženi u HF ekvivalentu)	50 ppm _v total or 12 ppm _v for (SO ₂ + SOF ₂) or 25 ppm _v HF	

Standard IEC 62271-4:2013 [5] određuje postupke rukovanja sa SF₆ i njegovih mešavina. U tabeli 3 su dati podaci o maksimalno dozvoljenim količinama nečistoća. Ukoliko se količine nečistoća nalaze ispod navedenih granica moguće je obaviti regeneraciju SF₆ gasa. U drugom slučaju gas se treba uništiti u odgovarajućim uslovima.

TABELA 3 – Tražena svojstva SF₆ gasa za mogućnost regeneracije

Nečistoća	Najveći dozvoljeni sadržaj (ppm _w)
Vazduh	60000
CF ₄	30000
H ₂ O (tačka smrzavanja pri 1 baru)	1000
Mineralno ulje	1000
Reaktivni gasoviti proizvodi razlaganja (izraženi u HF ekvivalentu)	1000

Ovaj standard određuje i minimalne nivoe vakuumiranja za postupke evakuacije vazduha iz opreme i uređaja i vađenja radi ponovnog korišćenja ili uništavanja SF₆ gasa. Isto je prikazano u tabeli 4.

TABELA 4 – Traženi nivo vakuumiranja za različite postupke

Postupak	Nivo vakuuma
Evakuacija vazduha ili punjenje za transport	< 20 mbar
Vađenje SF ₆ gasa	< 20 mbar

Propis Evropske unije 517/2014 [6] se odnosi na fluoridne gasove koji izazivaju efekat staklene bašte. Glavni cilj ovog propisa je da se smanji oslobađanje fluoridnih gasova koji imaju veliki globalni potencijal zagrevanja i time zaštititi životna sredina. Ovaj propis važi za zemlje Evropske unije, ali propis obuhvata uvoz proizvoda, opreme i usluga u Evropsku uniju. Član 3 obavezuje da se utvrđena curenja moraju popraviti bez odlaganja. Član 4 obavezuje da se mora proveriti zaptivenost osim za srednji napon kod već utvrđenog curenja manjeg od 0,1 % godišnje ili sadržaja SF₆ gasa manjeg od 6 kg (za pojedini sud uređaja), a za visoki napon ukoliko poseduje uređaje za praćenje (monitoring) pritiska ili gustine. Član 5 određuje obavezu ugradnje sistema za utvrđivanje curenja SF₆ gasa za trafostanice u kojima je ukupno više od 22 kg SF₆ gasa. Ispravnost rada sistema za utvrđivanje curenja se proverava svakih 6 godina. Član 10 daje smernice za obuku i izdavanje uverenja za lica koja rukuju SF₆ gasom.

ISPITIVANJE SVOJSTAVA SF₆ GASA

Ispitivanjem svojstava SF₆ gasa se određuje kvalitet u opremi punjenoj SF₆ gasom prema naznačenom u standardima. Svojstva koja se ispituju su: tačka rose (dew point), vazduh i CF₄ indirektno određeni iz čistoće (procenat SF₆), proizvodi razlaganja i uljna isparenja.

Tačka rose se može odrediti hladnim ogledalom tako da se vlaga kondenzuje kada temperatura padne ispod tačke rose (smrzavanja). Kondenzacija se može videti. Pored ovog načina koriste se i kapacitivni senzori. Upijanjem (apsorpcijom) vlage u dielektik (keramika, aluminijum oksid ili polimer) kondenzatora dolazi do promene kapacitivnosti. Promena kapacitivnosti je u direktnoj vezi sa sadržajem vlage. Napravljene su uređaji koji mogu pratiti ovo svojstvo (monitoring).

Čistoća SF₆ gasa u % ili određivanje sadržaja primesa (vazduh i CF₄) se može ispitati merenjem brzine zvuka. Brzina zvuka u vazduhu je 330 m/s, a u čistom SF₆ gasu je 130 m/s. Pored ove metode postoji mogućnost merenja apsorpcije infracrvenog svetla, kristalizacija SF₆ gasa na niskim temperaturama (hladno ogledalo) ili određivanjem termalne provodnosti.

Sadržaj proizvoda razlaganja se utvrđuje merenjem sadržaja SO₂ koji je jedini proizvod razlaganja koji je dugoročno stabilan. Na osnovu ispitivanja može se uzeti da je odnos između sadržaja SO₂ i ukupnog sadržaja proizvoda razlaganja 1:4. HF je stabilan u gasnom obliku ali reaguje sa svim vrstama površina tako da se dugoročno ne može otkriti. Gotovo svi proizvodi razlaganja imaju miris tako da se curenje SF₆ gasa koji ima veću količinu proizvoda razlaganja može potvrditi mirisom. Ispitivanje se radi test tubama ili elektrohemijским senzorima. Ispitivanje test tubama je neprecizno i može da se koristi u slučaju većeg sadržaja proizvoda razlaganja. Elektrohemijski senzori su pouzdani i precizni. Elektrohemijski merni postupak se sastoji od tri pozlaćene elektrode i kiselog elektrolita na bazi vode. Promena u struji stvorena od otpuštenih elektrona se očitava u elektroničkom sistemu uključujući temperaturnu kompenzaciju i kalibraciju i prenosi u signal koji se pretvara u ppm_v vrednost. Na isti način se mogu odrediti i drugi proizvodi razlaganja s tim da senzori imaju druge vrste elektrolita.

Za laboratorijsko određivanje pojedinačnih proizvoda razlaganja može se koristiti infracrveni spektrometar i gasna hromatografija. To su najpreciznije metode.

Postoje uređaji za merenje samo jednog od svojstava, a i uređaji koji ispituju više svojstava i isti su prikazani na slici 3.

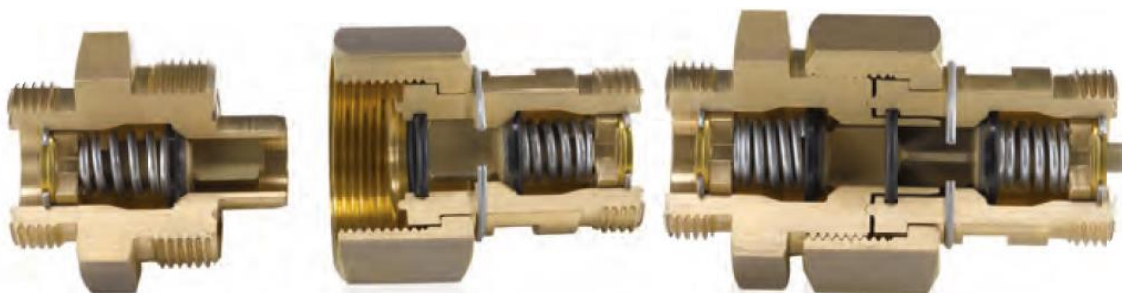
Prilikom ispitivanja ne treba koristiti gumena creva zbog desorpcije materijala sa površine, nemetalne dijafragme u reduktorima pritiska i preterano duga creva. Koriste se creva sa priključcima za brzo spajanje i odvajanje.



Slika 3 – Uređaji za ispitivanje više svojstava SF₆ gasa različitih proizvođača

OPREMA I UREĐAJI ZA RUKOVANJE I PROVERU CURENJA SF₆ GASA

Postoji nekoliko proizvođača koji proizvode opremu za rukovanje SF₆ gasom u smislu da se minimalna količina SF₆ gasa ispusti u atmosferu. Zbog izbegavanja ispuštanja SF₆ u atmosferu neophodno je kristiti creva sa priključcima sa nepovratnim ventilom koji mogu biti različitih izvedbi, a jedna primer je prikazan na slici 4. Levo se nalazi otvoreni priključak (razdvojeni delovi), a desno se vidi zatvoreni priključak (spojeni delovi).



Slika 4 – Priključak sa nepovratnim ventilom

Na slici 5 se vidi jedan primer izvedbe creva koje sa leve strane ima priključak sa nepovratnim ventilom, a sa desne strane ventil sa priključkom za bocu.



Slika 5 – Primer izvedbe creva

Na slici 6 su prikazani uređaji za rukovanje SF₆ gasom. Zavisno od veličine postrojenja, tj. potreba korisnika postoje složenije i jednostavnije izvedbe mašina za rukovanje SF₆ gasom. Levo i u sredini se vide složenije

mašine koje imaju ugrađene boce za smeštaj gasa, a izvedba uređaja desno nema bocu za smeštaj gasa, ali se mogu koristiti manje prenosive boce.



Slika 6 – Uređaji za rekuperaciju gasa i punjenje gasom (levo i u sredini složeniji, desno jednostavniji)

ZAKLJUČAK

Potreba za korišćenjem SF₆ gasa u elektrotehnici postoji sve dok se ne pronađu gasovi koji će imati slična svojstva. S obzirom na veliki potencijal globalnog zagrevanja SF₆ gasa, a u cilju minimizacije ispuštanja SF₆ gasa u okolinu proizvedene su mašine i uređaji koji obezbeđuju da se neznatna količina prilikom rukovanja SF₆ gasom ispusti u okolinu.

Standardi obavezuju i proizvođače i korisnike uređaja sa SF₆ gasom da vrše nadzor nad uređajima i u slučaju curenja da otklone nedostatke.

Zbog stvaranja otrovnih jedinjenja razlaganjem SF₆ gasa prilikom gašenja električnog luka uz prisustvo različitih materijala radove na uređajima koji sadrže SF₆ gas treba da rade obučeni zaposleni opremljeni odgovarajućom zaštitnom opremom. Svi zaposleni koji dolaze u postrojenja koja sadrže uređaje sa SF₆ gasom treba prođu osnovnu obuku kako bi bili upoznati sa osnovnim opasnostima u dodiru sa istim i proizvodima razlaganja.

LITERATURA

1. D. Koch, SF₆ properties and use in MV and HV switchgear, Schneider Electric, Cahier technique no. 188, 2003
2. Peter Glaubitz, Silvio Stangherlin, Jean-Marc BIASSE, Falko Meyer, Mathieu Dallet, Mario Prüfert, Roland Kurte, Toshiyuki Saida, Kyoichi Uehara, Pascale Prieur, H. Ito, E. Kynast, A. Janssen, R. Smeets, D. Dufournet, CIGRE Position Paper on the Application of SF₆ in Transmission and Distribution Networks, 2014
3. IEC 60376:2005 Specification of technical grade sulfur hexafluoride (SF₆) for use in electrical equipment, 2005
4. IEC 60480:2004 Guidelines for the checking and treatment of sulfur hexafluoride (SF₆) taken from electrical equipment and specification for its re-use, 2004
5. IEC 62271-4:2013 High-voltage switchgear and controlgear – Part 4: Handling procedures for sulphur hexafluoride (SF₆) and its mixtures, 2013
6. REGULATION (EU) No 517/2014 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006