

# *Нове покоління холодоагентів: історія, аналіз, перспективи*

*Джеймс М. Калм, технічний консультант*

*Переклад зробив Віктор Мазур, д. т. н.,  
професор Одеської державної академії холоду*

This article was originally published as: J. M. Calm, "The Next Generation of Refrigerants – Historical Review, Considerations, and Outlook," *International Journal of Refrigeration*, 2008(7):1123-1133, 2008, as a requested expansion and update to "The Next Generation of Refrigerants," paper ICR07-B2-534, *Refrigeration Creates the Future* (proceedings of the 22nd International Congress of Refrigeration, Beijing, People's Republic of China, 21-26 August 2007), Chinese Association of Refrigeration (CAR), Beijing, PRC, and International Institute of Refrigeration (IIR), Paris, France, 2007.

Prof. Dr. Victor Mazur, Head of Thermodynamics, Thermophysical Engineering Department, Odessa State Academy of Refrigeration, Odessa, Ukraine, kindly prepared the translation to Ukrainian for *Holod* [Journal of Refrigeration], Ukraine, 2009(1):10-15 and 2009(2):20-23, 2009.

# Нове покоління холодоагентів: історія, аналіз, перспективи

Світові холодильна й кліматична галузі цілком залежать від рішень світової спільноти щодо холодоагентів. За останні десятиріччя вже змінилися кілька поколінь холодоагентів. Деякі речовини, які донедавна вважалися новітніми та екологічно безпечними, сьогодні виводяться з використання. Пропонуємо першу частину оглядової статті про стан справ та напрямки розвитку у сфері виробництва та застосування холодоагентів

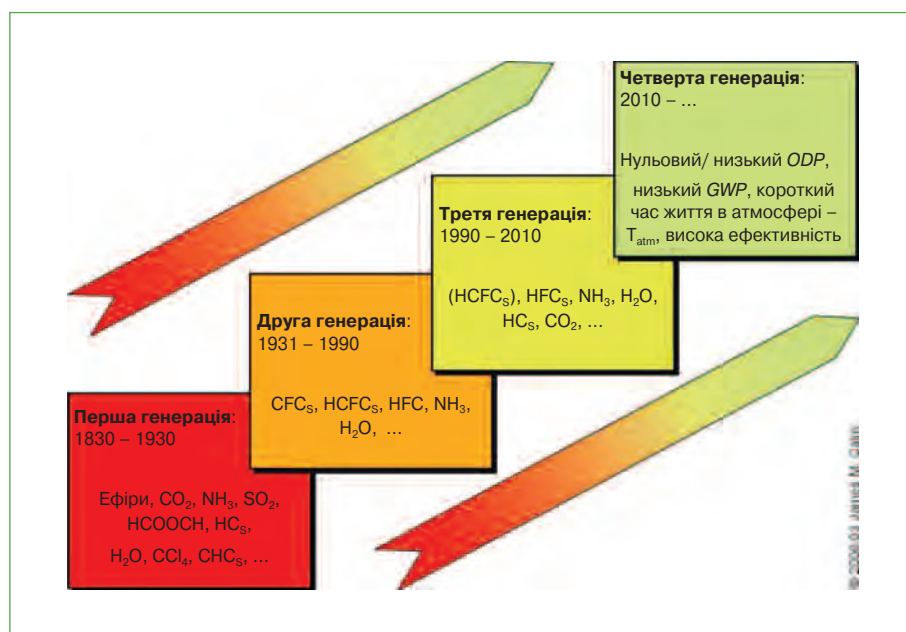


Рис. 1. Еволюція холодоагентів

ваний на практиці, ці ідеї, очевидно, вплинули як на Якоба Перкінса, так і на Річарда Тревітика. Останній запропонував у 1828 році повітряний цикл для отримання холоду, але так і не побудував машину, яка б реально діяла. Нарешті, в 1830 році Перкінс створив парокompресійну холодильну машину і ввів поняття холодоагенту, яке збереглося дотепер. В його патенті описується цикл, в якому використовується «летка рідина для охолодження і заморожування, яка після конденсації повертається в оборот без відходів». Більшість експертів вважають механічну парокompресійну машину переломною віхою в холодильній техніці, а внесок винахідника увічніли, назвавши його циклом Перкінса. І хоча цикл був спроектований для сірчаного (етилового) ефіру як холодоагенту, перші експерименти проводили на так званому каучукіні — *caoutchoucine* — промислового розчиннику, яким Перкінс користувався в своєму друкарському бізнесі.

На рис. 1 зображена еволюція розвитку холодоагентів, починаючи від їх першого з'явлення аж до четвертого покоління.

## Перше покоління: все, що працювало

Протягом перших ста років застосування холодоагентами найчастіше були звичайні розчинники та інші леткі рідини; фактично в перше покоління холодоагентів входило все, що працювало і було під руками. Майже всі перші холодоагенти були вогнебезпечні, токсичні, а деякі — хімічно активні. Звичайним явищем під час експлуатації холодильного обладнання були аварії. Деякі компанії посилено просували пропан (R290), протиставляючи цей «безпечний холодоагент без запаху» аміаку (R717). Ефектна реклама, яка вже стала надбанням історії, оголошувала пропан «хімічно нейтральним, а тому таким, що не заподіє корозії», до того ж «нешкідливим і таким, що не викликає огиди: якщо ситуація потребує, то персонал може працювати в його парах без особливих незручностей». Перевага, яку дотепер віддають аміаку перед вуглеводнями у промисловому застосуванні, пов'язана з тим, що в другому випадку чим більша система, тим вищий ризик виникнення пожежі.

## Еволюція холодоагентів

Історія штучного холоду розпочалася ще в античні часи, коли для охолодження використовували запасений лід, процеси випаровування води або інших речовин. У XVI–XVII століттях багато дослідників у різних країнах вивчали фізику фазових переходів. Їх фундаментальні дослідження заклали основи штучного (тобто зробленого руками людини) охолодження. Олівер Еванс був першим, хто запропонував використовувати леткі рідини в замкнутому циклі перетворення води в лід. Він описав систему, що виробляла холод випаровуванням ефіру у вакуум, пари якого потім перекачували у водоохолоджуваний теплообмінник, де вони конденсувалися для подальшого використання. І хоча немає свідчень про те, що такий цикл був реалізо-

Перше документально зафіксоване систематичне дослідження, що оцінювало холодоагент з погляду практичності й поліпшення енергетичної ефективності, було зроблено у 20-ті роки та стосувалося чилерів. У.Х. Керрієр, відомий своїми роботами у сфері психометрії та кондиціонування повітря, і Р.У. Уотерфілл розглядали застосовність різних холодоагентів у холодильних системах на об'ємних і відцентрових компресорах. Не вдаючись до аналізу надкритичних циклів, вони дійшли висновку, що ефективність циклу на CO<sub>2</sub> (R744) залежатиме від схеми циклу і міри переохолодження рідини, але у будь-якому випадку виявляється нижчою, ніж у інших «кандидатів» у холодоагенти. Вони також відзначали, що аміак і вода (R718) потребують додаткових ступенів відцентрового компресора для заданих умов, але водяний цикл має найнижчу ефективність. Вони відкинули діоксид сірки (R764) з міркувань безпеки, а чотирихлористий вуглець (R10) — внаслідок несумісності з матеріалами, особливо у

присутності води. Врешті-решт, для першої відцентрової машини вони вибрали дієлен (1,2-діхлоретилен, R430).

### ***Друге покоління: безпечність і довговічність***

Друге покоління ознаменувалося переходом до сполук фтору, щоб збільшити безпечність і термін служби холодильних систем. До цього ранні спроби замінити домашні «льодовики» холодильниками, в яких як холодоагент використовувався або метилоформат (R611), або діоксид сірки (R764), виявилися невдалими: неможливо було усунути витоки токсичних речовин. Під гаслом «Холодильній промисловості потрібен новий холодоагент, якщо вона сподівається використовувати його скрізь», Томас Міджлей-молодший і його співробітники Альберт Л. Хенн і Роберт Р. МакНері склали обширні таблиці, щоб вибрати хімічні речовини з необхідною точкою кипіння. В той же час вони обмежили область пошуку стабільними, нетоксичними і

пожежобезпечними сполуками. Опубліковане значення точки кипіння чотирифтористого вуглецю (R140) привернуло увагу до органічних фторсполук, але дослідники справедливо запідозрили, що дійсна температура кипіння має бути набагато нижча. Звернувшись до елементів періодичної системи, Т. Міджлей швидко виявив ті з них, які не мають необхідної леткості. Потім він відкинув ті, що утворюють нестабільні й токсичні сполуки, а також інертні гази з їх низькими точками кипіння. У результаті залишилося всього вісім елементів, а саме: вуглець, азот, кисень, сірка, водень, фтор, хлор і бром. У перші три дні з початку робіт в 1928 році Т. Міджлей і його колеги зробили важливі спостереження, що стосуються займистості і токсичності молекулярних сполук, до яких входили й зазначені компоненти. В той же час вони помітили, що всі відомі на той період холодоагенти містили сім з цих елементів, окрім фтору. Їх перша публікація щодо фторвмісних холодоагентів показує, як зміна ступеня хлоруван-

ня і фторування вуглеводнів впливає на точку кипіння, займистість і токсичність.

Промислове виробництво R12 почалося в 1931 році, R11 — у 1932-му. Хлорфторвуглеці (ХФВ), а пізніше й гідрохлорфторвуглеці (ГХФВ), домінували в другому поколінні холодоагентів, особливо з 1950-х років, у домашніх і малих промислових кондиціонерах повітря і теплових насосах. Найпопулярнішим холодоагентом у великих промислових системах, особливо у сфері виробництва та зберігання продуктів і напоїв, був і залишається дотепер аміак.

### Третє покоління: захист озонового шару

Виявлення зв'язку між витоками в атмосфері ХФВ, зокрема холодоагентів, і руйнуванням захисного шару озону викликало появу третього покоління холодоагентів. Віденська конвенція і Монреальський протокол, що вийшов за нею, проголосили заборону озоноруйнівних речовин (ОРР). В центрі уваги продовжували залишатися фторсполуки: ГХФВ розглядалися як варіант для тимчасового (перехідного) використання, а гідрофторвуглеці (ГФВ) — для довготривалого. Повернувся інтерес до природних холодоагентів, особливо до аміаку, діоксиду вуглецю, вуглеводнів і води, а також до альтернативних підходів, наприклад абсорбційних, тобто таких, що не використовують компресійні цикли на фторвмісних речовинах. Ряд державних та приватних програм, присвячених дослідженням нових холодоагентів серед речовин, що не містять фтору, і гідрофторофторидів (ГФЕ), дали зовсім небагато перспективних варіантів.

Промисловий випуск перших альтернативних холодоагентів почався в кінці 1989 року, і протягом десятиліття на ринку з'явилася заміна більшості озоноруйнівних робочих тіл. Відповідно до вимог Монреальського протоколу (1987), країни розділені на дві групи. Група, до якої входять в основному розвинені країни (так звані країни статті 2), припинила використання холодоагентів класу ХФВ у 1996 році. Країни статті 5 зроблять це до 2010 року, а деякі (наприклад, Китай) навіть раніше. Вхідження або невхідження в ту або іншу групу визначається рівнем попереднього використання озоноруйнівних речовин. Можливість же продовження використання ХФВ у наявному обладнанні визначається національними обмеженнями.



**Рис. 2. Розвиток озонової діри за даними NASA [Newman, 2007]: концентрація озону знижувалася, а озонова діра зростала до 1998 року (для визначення меж озонової діри вибраний рівень 220 одиниць Добсона. Одна одиниця Добсона відповідає шару озону в 10 мкм за стандартних температури й тиску). Обидва параметри стабілізуються або навіть поліпшуються з 1998 року, але зберігається тенденція до щорічних коливань, особливо помітна у 2002-му і менш помітна у 2006 році. У 1995 році вимірюванням помішав вихід з ладу приладу на орбітальній станції**

Продовжується і процес заміни ГХФВ. Монреальський протокол передбачає поетапне скорочення їх виробництва у 1996 (заморожена верхня межа), 2004 (65%), 2010 (25%), 2015 (10%) і 2020 (0,5% від верхньої межі) роках та повне припинення до 2030 року в розвинених країнах [UNEP, 2007a]. У різних країнах ухвалені різні рішення щодо цього процесу. Більшість країн Західної та Центральної Європи прискорили процес відмови від ГХФВ. У багатьох інших розвинених країнах встановлені нормативи ранньої відмови від використання цих речовин як пропелентів, наприклад розпилювачів у балончиках (в першу чергу мається на увазі R141в). До 2010 року має бути припинено використання R22 (найбільш поширеного на сьогодні холодоагенту) у новому обладнанні, до того ж застосування будь-яких ГХФВ у цьому обладнанні має повністю припинитися до 2020 року. Для країн статті 5 графік передбачає заморожування рівня виробництва та споживання ГХФВ, що був зафіксований у 2009—2010 рр., до 2013 року й повну відмову — до 2040 року з наступним розподілом по роках – 2015 (90%), 2020 (65%), 2025 (32,5%) і 2030 (2,5%). Що ж до наявного обладнання, де використовуються ГХФВ, то навіть після 2040 року воно може використовуватися і обслуговуватися до списання, якщо тільки інше не встановлене національними правилами (*Montreal Proto-*

*col*, 1987; UNEP, 2007). Експорт з країн статті 5 до розвинених країн строго обмежується відповідно до жорсткого розпорядку, прийнятого для розвинених країн. Фактично, щоб уникнути розділення на продукти для експорту і для внутрішнього споживання і мати можливість користуватися новітніми технологіями спільних підприємств і ліцензійних угод, виявляється, що ряд продуктів у країнах статті 5 слід замінити раніше, ніж це було потрібно спочатку.

Слід звернути увагу на три обставини. По-перше, холодоагенти історично становили лише невелику частку від сумарної кількості речовин, що руйнують озоновий шар, до того ж ХФВ і деякі ГХФВ, що широко застосовувалися як холодоагенти, використовувалися також як витіснювачі аерозолів, піноутворювачів і розчинників, викид яких у атмосферу був набагато більший. По-друге, екологічні міркування потребували не тільки заміни холодоагентів, але й істотних змін конструктивних рішень, виробничих технологій, монтажу, обслуговування і, нарешті, процедур знищення — тільки так можна було сподіватися зменшити попадання шкідливих речовин у атмосферу. По-третє, озоновий шар поступово відновлюється, незважаючи на епізодичні повідомлення про рекордну величину озонових дір в Антарктиді [WMO, 2006]. Середньорічний розмір Антарктичної діри за-

лежить від ряду чинників, наприклад від значення і коливання вітрів поблизу Південного полюсу, що спричиняють формування полярного вихору, а також рівня зимових температур, що впливають на руйнування і відновлення озону. Результати міжнародних досліджень свідчать, що в цілому спостерігається зниження як нових викидів ОРР, так і скорочення викидів від залишків попередніх періодів.

Учені розглядають (рис. 2) вимірювання мінімальної концентрації озону і мінімальної площі озону як свідчення картини стабілізації за останні роки і початок відновлення, оскільки обидва параметри досягли якнайгірших значень у 1998 році. Процес відновлення озонового шару стає ще очевиднішим, якщо виходити з середньої величини глобальної кількості озону, а не з даних щодо озону в ізольованому антарктичному вихорі.

Зростання викидів ОРР здатне легко інтенсифікувати руйнування озону і затягнути або взагалі унеможливити відновлення шару, а можливості істотно прискорити відновлення дуже обмежені. Особливо зважаючи на те, скільки було раніше випущено ХФУ, галонів і інших ОРР з великою тривалістю існування в атмосфері. Ця обставина робить час тривалості існування в атмосфері ( $T_{\text{атм}}$ ) одним з важливих критеріїв під час вибору альтернативних холодоагентів. Незважаючи на те, що найбільш бажані короткотермінові значення  $T_{\text{атм}}$  (ідеально — менш ніж один рік), занадто малі часи (дні чи тижні) існування речовин в атмосфері погіршують якість повітря, зокрема внаслідок збільшення смогу. Також слід взяти до уваги безпечність та вплив на навколишнє середовище продуктів розпаду.

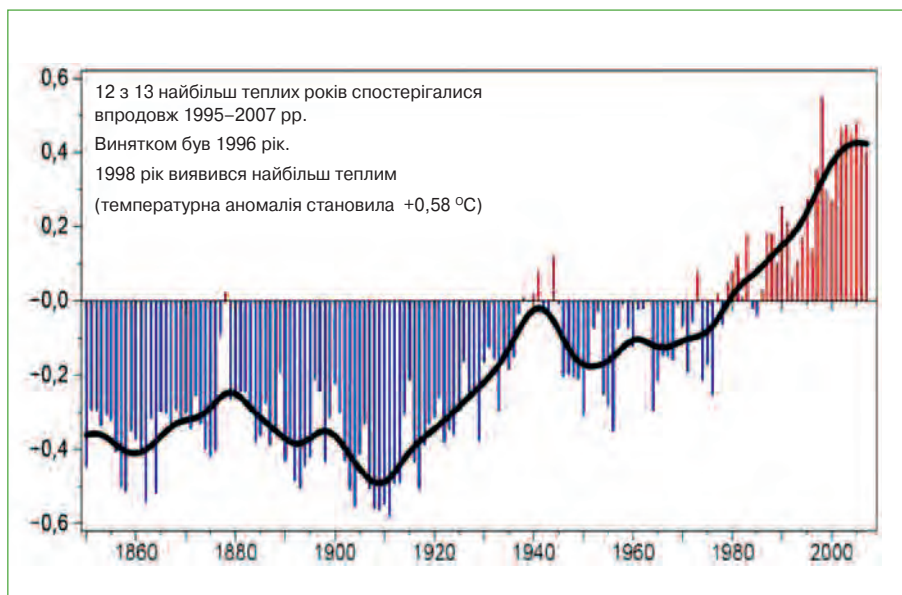


Рис. 3. Глобальне підвищення температури

#### Четверте покоління: протидія глобальному потепленню

Тенденція відновлення озонового шару прямо протилежна ситуації зі зміною клімату (рис. 3), яка погіршується. Нові дані щодо глобального потеплення і їх політичні наслідки стали предметом широкого обговорення, особливо останнім часом. Четвертий звіт Міжурядової ради із зміни клімату виражає єдину позицію наукового співтовариства: «...потеплення клімату є безперечним, це очевидно внаслідок спостереження підвищення середньосвітової температури повітря і океану, розширення меж танення снігу і льоду й підвищення рівня світового океану». Згідно з оцінкою вчених, «...найімовірніше, що спостережуване з середини ХХ століття глобальне потепління визначається зростанням вмісту антропогенних парникових газів... помітний вплив людської діяльності сьогодні

розповсюджується на інші аспекти зміни клімату, зокрема на нагрівання океану, підвищення середньоконтинентальних температур і зміну напрямку вітрів» [IPCC, 2007].

Аналіз річних кілець дерев, коралових рифів, проб антарктичного льоду і інших індикаторів показує, що 90-і роки були найтеплішим десятиліттям в останньому тисячолітті, а ХХ століття виявилось найтеплішим століттям.

Київський протокол, відповідно до Міжнародної рамкової угоди щодо зміни клімату, встановлює певні орієнтири щодо викидів парникових газів (ПГ), що ґрунтуються на розрахункових еквівалентах діоксиду вуглецю, метану, оксидів азоту, ГФВ, перфторвуглеців (ПФВ) і гексафториду сірки. Він не стосується ОРР (ними займається Монреальський протокол), хоча деякі з них є вельми потужними ПГ.

Національні закони й норми із застосування Кіотського протоколу розрізняються, але в цілому вони забороняють викиди холодоагентів типу ГФВ і ПФВ, яких можна уникнути, а в деяких країнах регулюють їх використання або оподатковують його. Пізніші заходи (або прийняті, або запропоновані) на регіональному, національному, державному і муніципальному рівнях є жорсткішими. Ці обмеження знаменують перехід до четвертого покоління холодоагентів в межах боротьби з глобальним потеплінням.

Європейський парламент встановив графік, що передбачає заборону з 2011 року на застосування фторвмісних холодоагентів (Ф-газів) з коефіцієнтом GWP більше 150 з розрахунку на 100 років у кондиціонерах для нових моделей автомобілів і з 2017 року — для всіх нових автомобілів. Окрім цього, нові правила потребують періодичної інспекції стаціонарних систем, де використовуються ГФВ. Європарламент відкинув рекомендацію, відповідно до якої передбачалося заборонити до 2006 року використання ГФВ в аерозолях, до 2009 року — для піноутворення і до 2010 року — у стаціонарних кондиціонерах і холодильних установках. Результати голосування — 262 «за» і 368 «проти». Досить міцна підтримка дає змогу прогнозувати перегляд умов у майбутньому, особливо зважаючи на недавні наукові відкриття, що свідчать про прискорення змін клімату. Безпосереднім результатом була заборона на використання R134a у транспортних кондиціонерах — його найбільшій сфері застосування, до того ж, якщо говорити про холодильну техніку, пов'язану з найбільшими викидами в атмосферу. Прийнятий низький рівень GWP свідомо дає змогу використовувати такий ГФВ, як R152a, незважаючи на його займистість. Рішення по Ф-газах санкціонують також жорсткіші національні правила; деякі з яких забороняють використання ГФВ у великих системах і чилерах, а також вводять диференційоване оподаткування ГФВ залежно від їх GWP. Ряд європейських асоціацій любіє введення жорсткіших заходів зі скорочення викидів парникових газів. На таких обмеженнях у місцевому і регіональному масштабах наполягає також ряд штатів і міст США, хоча ще не до кінця зрозуміло, який внесок у парниковий ефект вносять окремі ГФВ. Каліфорнія, найбільший штат за кількістю населення, часто виступає з різними ініціативами. В кінці 2006 року вона прийняла закон, що вперше в США вводить обмеження на

діяльність виробничих, перероблювальних і побутових підприємств, щоб до 2020 року повернутися до обсягу викидів парникових газів на рівні 1990 року. Закон вимагає від властей штату затвердити конкретні контрольні цифри, зокрема для холодильних установок і автомобільних кондиціонерів. Як мінімум вісім штатів готові слідувати за ініціативою Каліфорнії, що обмежує застосування і викиди ГФВ. Ряд штатів північно-східного регіону і атлантичного побережжя уклав у 2007 році договір, що обмежує викиди електростанцій і підтримує торгівлю квотами між підприємцями, а губернатори п'яти штатів виступили в тому ж році з ініціативою протидії змінам клімату для західного регіону.

### Нове покоління холодоагентів

Виробники холодоагентів швидко відгукнулися на директиву щодо Ф-газів, оголосивши про нові холодоагенти. Принаймні три виробники — *DuPont*, *Honeywell*, *Ineos Fluor* — у 2006 році оголосили про власні розробки у сфері нових робочих тіл, які відповідають вимозі  $GWP < 150$ . Оскільки ринок холодоагентів для автомобільних кондиціонерів вельми великий, не доводиться дивуватися з того, що більшість компаній, що їх виробляють, шукають свої рішення, особливо тепер, коли найбільші компанії розраховують, що зможуть відповідати вимогам щодо Ф-газів. Про це свідчить інформація від ряду виробників.

Ці компанії опублікували попередні дані щодо безпечності та ефективності розроблених ними холодоагентів, але з конкурентних міркувань вони не розкривають

повністю їх склад. Втім, іноді їх властивості до кінця не відомі. Деяка інформація як про однокомпонентні, так і про сумішеві холодоагенти міститься в патентах. Нижче представлений перелік холодоагентів, що, на думку автора, можуть ввійти до наступного покоління. Для реального використання ряду холодоагентів буде потрібно речовини, що забезпечують їх сумісність із системою (наприклад, антиспінювачі, дезактиватори металевих поверхонь, стабілізатори, інгібітори, домішки тощо).

Багато виробників, якщо не всі, припускають, що рішення, в яких взято до уваги вимоги до Ф-газів, можуть знайти додаткове застосування. Так, *DuPont*, *Miurental* і *Singh* спеціально обумовлюють можливість багатоваріантного застосування як холодоагентів для кондиціонерів і холодильних установок, так і піноутворювачів і полум'ягасників, до того ж не жертвуючи безпекою, стійкістю і ефективністю. За видимою легкістю цього твердження стоять величезні інвестиції в розроблення третього покоління холодоагентів і відповідних змащувальних мастил, в оптимізацію виготовлення виробничих установок, в доопрацювання і пристосування обладнання і окремих його компонентів, а також у навчання фахівців з монтажу, експлуатації та сервісу. Швидка відповідь на обмеження GWP для Ф-газів, призначених для транспортних кондиціонерів, що покладає початок новому поколінню, дає підставу сподіватися на існування холодоагентів, розрахованих на більш довгострокову перспективу, ніж та, яка відповідає Кіотському й Монреальському протоколам.

Водночас необхідно брати до уваги чотири вельми важливі міркування.

**Таблиця 1. Чисті речовини й компоненти сумішей — можливі холодоагенти з низьким потенціалом глобального потепління**

Холодоагенти	Плюси й мінуси
Природні холодоагенти: NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , HC <sub>s</sub> , H <sub>2</sub> O, повітря	Ефективні, проте NH <sub>3</sub> і HC <sub>s</sub> займисті
HFCs з низьким значенням GWP: R32, R152a, R161...	Займистість; більшість негорючих сполук мають високий GWP
Гідрофтороєфіри HFE <sub>s</sub>	Дотепер розчаровують
Вуглеводні й гідроєфіри HC <sub>s</sub> , HE <sub>s</sub> : R290, R600, RE170	Займистість
Ненасичені сполуки (олефіни): R1234yf...	Короткий час життя в атмосфері, відповідно, низький GWP. Займистість, токсичність, сумісність з матеріалами майже не вивчені
Гідрофторидодвуглеці, фторидодвуглеці HFIC <sub>s</sub> , FIC <sub>s</sub> : R3111 (CH <sub>2</sub> FI), R1311 (CF <sub>3</sub> I)...	Висока ціна; ODP > 0, проте їх допускає Монреальський протокол. Деякі речовини токсичні
Фторовані спирти (-OH) Фторовані кетони (-C(=O)-)	Ефективність, займистість, токсичність, сумісність ще не вивчені
Інші сполуки	Ідеальних холодоагентів немає

© 2006.10 James M. Calm

По-перше, раніше виробники вже займалися дослідженням ряду серйозних можливих холодоагентів-замінників. Так, відомо, що дані щодо холодоагентів, що не руйнують озон і призначені для заміни ХФВ, наприклад щодо R134a у домашніх холодильниках, були відомі ще раніше ніж за 10 років до Монреальського протоколу. За винятком компонентів сумішей (наприклад, R152a в R500 і R23 в R503), промисловість уникала компонентів класу ГФВ з причини проблем, пов'язаних із мастилом, ще до того, як стали відмовлятися від ОРР, хоча ГФВ розглядалися як можливі робочі тіла ще з 1928 року.

По-друге, альтернативні холодоагенти зазвичай менш енергоефективні, ніж їх попередники. За рідкісним винятком, вираш в ефективності обладнання на альтернативних холодоагентах залежить не від властивостей нового робочого тіла, а від конструктивного вдосконалення обладнання. Просто кажучи, оптимізація обладнання на старих холодоагентах у багатьох випадках забезпечує вищу ефективність, а альтернативні речовини звужують можливості подальшого її зростання.

По-третє, ні один з наявних і перспективних альтернативних холодоагентів не є ідеальним, і відкриття таких маловірогідне і в майбутньому. Обмеження, що посилюються, приводять до нових компромісів між екологічними характеристиками, безпечністю, вартістю й іншими параметрами. Фактично вони звужують кількість наявних варіантів.

*Джеймс М. Калм, технічний консультант*



*Переклад зробив Віктор Мазур, д. т. н.,  
професор Одеської державної академії холоду*

*(Продовження у наступному номері)*

*Copyright © 2007 James M. Calm  
and 2008 Elsevier Ltd and IIR —  
надруковано з дозволу автора*

---

*Література*

- 1. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2007: The Physical Science Basis — Summary for Policymakers, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report, World Meteorological Organization (WMO) and United Nations Environment Programme (UNEP), IPCC Secretariat, Geneva, Switzerland, 2007*
- 2. Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer, United Nations (UN), New York, NY, USA, 1987 with subsequent amendments*
- 3. P.A. Newman, private communication, Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch, Goddard Space Flight Center, National Aeronautics and Space Administration (NASA), Greenbelt, MD, USA, 2007*
- 4. United Nations Environment Programme (UNEP), 2006 Assessment Report of the Technology and Economic Assessment Panel, UNEP Ozone Secretariat, Nairobi, Kenya, 2007*
- 5. World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, report 50, WMO Global Ozone and Research Monitoring Project, Geneva, Switzerland; United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, Kenya; National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Washington, DC, USA; National Aeronautics and Space Administration (NASA) Office of Earth Science, Washington, DC, USA; and the European Commission, Research Directorate General, Brussels, Belgium, 2006*

# Нове покоління холодоагентів: історія, аналіз, перспективи

Пропонуємо другу частину оглядової статті (початок див. Холод 1'2009) про стан справ та напрямки розвитку у сфері виробництва та застосування холодоагентів

## Баланс між екологічними критеріями

У зв'язку зі з'явленням нових холодоагентів виникають цікаві питання про компроміс між екологічними цілями, що суперечать одна одній, а також між екологією, безпечністю й сумісністю матеріалів. Відмова від *OPP* зменшує можливості боротьби зі зміною клімату від прямих або непрямих наслідків, наприклад викидів, пов'язаних з енергетикою.

Як приклад цілей, що взаємно суперечать, розглянемо ситуацію з R1<sub>3</sub>I1 (CF3I — фторйодвуглець, ФЙВ) — потенційним компонентом для автомобільних агентів з низьким потенціалом глобального потеплення *GWP* — і з R123 (ГХФВ) як холодоагентом для чилерів. Обидва холодоагенти мають короткий термін життя в атмосфері, мале значення *GWP*, малотоксичні, незаймисті, можуть бути ефективно використані для погашення полум'я. Проте обидва мають низьку, але не нульову величину *ODP*: R1311 — від 0,011 до 0,018 (модельовані значення для різних довгот і широт викиду); R123 — напівемпіричне значення 0,02 (модельоване — 0,012). Як домішка в суміші фторованих олефінів (ненасичених алкенів), для зменшення їх займистості й одночасно зниження *ODP* і *GWP* R1311 здається перспективним. Будучи *OPP*, хоч і з вельми низьким значенням R1311, не підпадає під дію Монреальського протоколу, оскільки не мав промислового застосування в 1992 році, коли в протокол востаннє вносилися нові речовини. R123 — найефективніший холодоагент для водоохолоджувачів, якщо не зважати на R11 і



R141b, але останні два мають істотно вищі значення *ODP* і *GWP*. Проте застосування R123 як *OPP* вже заборонене у Європі. Крім того, передбачена заборона на його застосування в нових чилерах у країнах, не зазначених у розділі 5 Протоколу до 2020 року, а в зазначених — до 2040-го. І це за умови, що R123 вельми слабо впливає на навколишнє середовище завдяки низькому *ODP*, вельми низькому *GWP*, дуже короткому терміну існування в атмосфері, малому обсягу витоків із сучасних чилерів, а також високій ефективності. Монреальський протокол дозволяє його обмежене застосування в сервісних цілях до 2030 року в країнах, не зазначених у розділі 5. Він не накладає обмежень (ніде!) на продовження його використання в експлуатації і сервісі наявного обладнання, а також на його зберігання і утилізацію. Ці приклади демонструють конфлікт між двома екологічними завданнями: збереженням озонного шару і запобіганням зміні клімату. Є як мінімум одна причина для обґрунтування необхідності перегляду колишніх пропозицій заборони всіх *OPP*. Наголошується, що «виробництво і застосування ряду хімічних речовин, безпеку яких для озонного шару можна визнати доведеною, можуть бути дозволені внесенням коректив у Протокол» [UNEP, 2007].

Зіставивши дані на рис. 1 і рис. 2, а також можливі сценарії руйнування стратосферного озону і зміни клімату, можна зробити висновок, що рішення проблем, пов'язаних із глобальним потеплінням, в цілому більш актуальне. У ряді випадків кроки в боротьбі за збереження озонного шару мають досить ритуальний характер, але здатні істотно сприяти глобальному потепленню. Звичайно ж, важливі обидва екологічні завдання, але, на жаль, поки немає ідеальних альтернативних холодоагентів, здатних вирішити обидві проблеми одночасно, що вимушує шукати компромісні рішення, які мінімізують сумарний ризик. Мабуть, немає іншого шляху, окрім як обережно і науково обґрунтовано внести певні корективи в Протокол, незважаючи на високу трудність ухвалення подібних рішень, пов'язаних із політикою.

Говорячи про екологічні компроміси, можна вказати ще на таке. Відомо, що для заміни R22, найбільш вживаного сьогодні холодоагенту, виробники орієнтувалися перш за все на R410A — суміш двох ГФВ (R32 і R125). Хоча *ODP* цієї суміші практично нульова, її *GWP* зростає на 16% (з 1800 до 2100) за столітній проміжок часу. До того ж у разі її застосування ефективність звичайних повітряних кондиціонерів, що працюють на простому циклі,



падає на 6%. Удосконалення обладнання, особливо зважаючи на інтенсивну тепловіддачу суміші, здатне на деякий час виправити ситуацію за стандартних умов, але подальші перспективи не дуже оптимістичні. Крім того, ефективність R410A падає з підвищенням температури навколишнього середовища швидше, ніж у R22, особливо у міру наближення до критичної температури R125. У результаті пікове сезонне енергоспоживання для систем повітроохолодження на R410A зростає. З цієї точки зору збільшується привабливість R32 і ряду сумішей, що його містять. Вони хоч і обмежено займисті, та мають вищу ефективність і нижчий GWP.

Фторолефіни, на зразок тих, що розглядаються для застосування як холодоагенти для автомобільних кондиціонерів з низьким GWP, як правило, активніші хімічно, ніж сполуки, тільки із зв'язками «вуглець-вуглець». Ця активність веде до їх коротшого терміну життя в атмосфері, нижчого ODP (для тих з них, що містять хлор, бром або йод) і нижчого GWP, але одночасно і до зниження їх стабільності та підвищення токсичності. Аналогічно речовини з найнижчими значеннями GWP зазвичай розкладаються біля поверхні Землі, недалеко від місця витоку. Деякі з них можуть сприяти утворенню смогу, інші можуть розкладатися, утворюючи (безпосередньо або каталітично) речовини з більш високим GWP. В цьому випадку можна говорити про так званій непрямий GWP. Для більшості низькомолекулярних вуглеводнів — алканів і олефінів (алкенів) — значення непрямих GWP виявляються вищими, ніж у первинних з'єднань, до того ж визначення інтегральних величин ускладнює те, що вони залежать від температури, географічних координат і присутності у атмосфері інших речовин.

В результаті наукових відкриттів, вимог законодавства і дії ринкових механізмів здається неминучим з'явлення на сцені четвертого покоління холодоагентів з цілком вірогідним впровадженням до 2010 року. Вимоги до них — низькі значення параметра GWP (150 або нижче з розрахунку на 100-річний інтервал), в той же час дійсними залишаються вимоги придатності, безпечності та сумісності з матеріалами. Зважаючи на екологічну перспективність фторсполук з низькими значеннями GWP, до критеріїв вибору має увійти і короткий термін існування в атмосфері. Що особливо важливо, холодоагенти нового покоління мають бути високо-ефективними, адже в протилежному випадку вигода від прямого зниження GWP може бути нульовою. Сьогодні законодавчі обмеження стосуються транспортних кондиціонерів, але в перспективі неминуче розповсюдження їх і на інші класи обладнання. Багато холодоагентів, зокрема ГФУ, які сьогодні ще розглядаються як альтернативні рішення, можуть завтра різко застаріти.

### **Останні досягнення і перспективи для ширшого визнання природних холодоагентів**

Технології, ринок і політичні переми, що впливають на вибір нових холодоагентів, змінюються надзвичайно швидко. Останні тести на токсичність усунули від подальшого розглядання принаймні три суміші: AC-1, DP-1 і JDH, які претендували на застосування в автомобільній галузі як заміна R134a. Крім того, виявилось, що холодоагент R1311 не відповідає цілому ряду критеріїв, за якими ухвалюється рішення про придатність. Зокрема, постало питання про його стабільність і реальний потенціал руйнування озон-

вого шару. Ці обставини усунули з групи можливих холодоагентів суміш R1234yf/R1311, яка відома під назвою H-рідина. Зазначені вище чотири суміші, які мали гучну назву «глобальний альтернативний холодоагент», дуже швидко пройшли всі стадії вибору, від багатонадійних автомобільних випробувань у 2006 — на початку 2007 років до повної відмови в кінці 2007.

На даний час автомобільна промисловість розглядає три основних холодоагенти, що претендують на заміну R134a у автомобільних кондиціонерах: діоксид вуглецю і R1234yf — у прямих розширювальних системах із R152a — у двоконтурних системах з проміжним теплоносієм. Хоча діоксид вуглецю — це чудовий природний холодоагент, складність і вага такої системи, особливо для малогабаритних автомобілів в умовах жаркого клімату, збільшують споживання палива і загальну емісію парникових газів. Проте деякі виробники планують системи, що працюють на CO<sub>2</sub> для того, щоб виконати вимоги законодавства ЄС щодо Ф-газів, і рекламують переваги таких систем за умови режиму теплового насоса для обігріву двигунів для країн із холодним кліматом і очікуваним підвищенням енергетичної ефективності.

Холодоагент R1234yf має майже такі ж теплофізичні властивості, що і R134a. Це мінімізує можливі зміни компонентів холодної системи і відповідає критеріям стабільності та сумісності. Додатковою перевагою є винятково низький потенціал глобального потеплення (GWP = 4 в перерахунку на 100 років). Довготривале і повторюване тестування токсичності R1234yf ще не завершено, але результати критичних експрес-випробувань і тестів середньої тривалості досить сприятливі. Щоб запобігти попадан-

ню токсичних домішок під час виробництва даного холодагенту, буде потрібно жорсткі процедури контролю і, можливо, додаткове очищення. Як і у випадку з ізомерами R1225, подальші дослідження токсичності можуть виявити несподівані несприятливі ефекти, оскільки ненасичені компоненти часто мають неприйнятну токсичність. Ціна R-1234yf, як очікується, буде значно вищою, ніж R134a, принаймні на початковому періоді виробництва. Як мінімум два великих виробника хімікатів, *DuPont Fluorochemicals and Honeywell*, що працюють спільно, направили свої зусилля на впровадження R1234yf у прямі розширювальні системи, в той час як головні виробники автомобілів почали власне тестування нового холодагенту.

В кінці 2008 року з'явилися перші повідомлення про тести на займистість і токсичність, проведені неурядовими організаціями «зелених» у Німеччині, які продемонстрували великий ризик від загоряння й виділення токсичних продуктів під час горіння. Зокрема, фірма *Toyota* не націлена на застосування цього холодагенту, а німецькі виробники автомобілів почали перепроверити раніш встановлені дані (прим. перекладача).

Більшість виробників також припинили пошук можливостей використання R152a як глобальної альтернативи в прямих розширювальних системах, оскільки, незважаючи на обмежену займистість, цей холодагент «не підходить для використання в транспортних засобах, які спеціально не спроектовані для застосування легкозаймистих холодагентів». Продовжуються дослідження непрямих систем, де ефективність застосування R152a не викликає сумнівів, зокрема невеликих транспортних засобів в умовах жаркого клімату.

Основні дослідження ефективності використання діоксиду вуглецю і інших природних холодагентів проводяться на стаціонарних установках. Зазвичай CO<sub>2</sub> використовується в низькотемпературному контурі каскадних систем у промисловому виробництві штучного холоду, витісняючи аміак. Розширення застосування CO<sub>2</sub> відбувається в теплонасосних нагрівачах води, особливо в Японії, де водонагрівачі споживають близько 30% енергії в житловому секторі. Від початку комерціалізації водонагрівальних теплових насосів у 2001 році загальні продажі досягли 1 млн установок у 2007 році. Щорічно встановлюється більше 500 тис. теплових насосів, і японська промисловість чекає, що до 2010 року загальний рівень продажів перевищить 5,2 млн одиниць [Hashimoto, 2006].

Первинний успіх теплонасосних водонагрівачів *EcoCute* залежав від субсидій уряду і комунальних підприємств близько \$420 за кожен водонагрівач. Такі ціни ще досить високі порівняно з іншими країнами, і для поширення цієї продукції за межами Японії необхідно подальше зниження ціни.

Використання діоксиду вуглецю як звичайного холодагенту під час виробництва промислового штучного холоду зростає, особливо в європейських країнах, так як і проміжного теплоносія в системах. У останньому випадку досягається значне зниження маси заправлення холодагенту, а також відкриваються подальші перспективи для використання аміаку та сумішей аміаку (наприклад, R723 — суміші аміаку з діметилловим ефіром RE170), вуглеводнів R152a і інших займистих холодагентів як у роздрібній торгівлі, так і в супермаркетах.

Вуглеводневі холодагенти R600a (ізобутан) і його суміші замінили R12, а потім і R134a у домашніх холодильниках, які виробляються у Європі. Правда, це не розповсюджується на Північну Америку і на США. Й хоча це пояснюється міркуваннями безпеки, для домашніх холодильників, де маса заправлення дуже мала (зазвичай менше 120 г) такі аргументи малопереконливі. Оскільки більшість виробників холодильного обладнання працюють на глобальному рівні, то важко зрозуміти, чому у Європі вуглеводні вважаються безпечними, а в США небезпечними. Типові розміри холодильників у США більше, ніж у Європі, але цілком порівнянні зі своїми аналогами в Японії та Кореї, де застосування ізобутану розширюється в холодильниках і торгових автоматах. Основна відмінність полягає в законах США про спричинення шкоди особі або майну, які лякають виробників можливими претензіями у разі виникнення домашніх пожеж. Використання негорючих холодагентів значно знижує подібні ризики. Ситуація принципово відрізняється від використання природного газу для приготування їжі та водонагрівачів, для яких загальноприйнято, що застосування горючих речовин неминуче. Небезпека займання і вибуху — зазвичай головні перешкоди для використання вуглеводнів у великих обсягах, за винятком хімічних виробництв, де процеси самі по собі створюють ще більшу небезпеку і відповідним чином захищені.

Один зі старих холодагентів — аміак — залишається популярним у промислових системах, особливо у виробництві і зберіганні харчових продуктів і напоїв, де потрібні великі внутрішні обсяги і експлуатаційна гнуч-

кість під час модифікації систем. Інтерес до аміаку знов відродився у Європі, особливо у скандинавських країнах. Проблеми, що викликають заклопотаність з приводу займистості та в меншій мірі — корозії поверхонь, обмежують ширше застосування аміаку в інших країнах, зокрема в теплих, де холодильні установки розміщуються недалеко від густонаселених пунктів.

Вода продовжує залишатися основним холодагентом у великих абсорбційних холодильних установках, в першу чергу тих, де як абсорбент використовується бромистий літій. Незважаючи на рідкісні згадки в літературі про використання води в невеликих абсорбційних системах, все ж таки основна сфера застосування — це водо-аміачна суміш, де вода вступає в ролі абсорбенту, а аміак — холодагенту. На стадії розроблення перебувають холодильні системи, що використовують воду для охолодження глибоких шахт, де підвищена чутливість до витоків холодагенту, незалежно від того, горючий він чи ні. Необхідність створення глибокого вакууму і використання звичайних осьових багатоступінчастих компресорів і турбокомпресорів для установок великої потужності обмежують інтерес до води як робочого тіла механічних пароконпресійних холодильних установок, хоча дослідження та розробки у сфері нових конструкцій компресорів продовжуються.

### Стратегії і технічні норми

Вибір майбутніх холодагентів багато в чому залежить від змін у політичному й законодавчому середовищі, що було недавно підтверджено останніми подіями зі створення нових холодагентів для автомобільних кондиціонерів з низькими значеннями GWP, які б відповідали законодавчим вимогам ЄС. Деякі пропозиції, які могли б мати драматичні наслідки, (наприклад, перегляд неваданих директив ЄС щодо стаціонарних повітряних кондиціонерів і холодильних систем), вже обговорювалися вище. Так само міжнародне співтовариство схвалило в кінці 2007 року «Балійський план дій» (так звану «Балійську дорожню карту») для обговорення в 2009 році набагато жорсткіших вимог щодо протидії змінам клімату по закінченні терміну дії (2008—2012 рр.) Кіотського протоколу. Хоча план дій ще не прийнятий, проте передбачається зниження емісії парникових газів на 25—40% до 2020 року і на 50% (інші пропозиції аж до 80%) — до 2050 року. Ці амбітні плани конфліктують з колективними зобов'язаннями на 2008—2012 роки, згідно з якими

зниження емісії парникових газів щодо рівня 1990 року буде в середньому близько 5% для розвинених країн, в той час як деякі з них зазначені цілі не виконали.

Загально визнана точка зору полягає в тому, що гідрофторвуглеці *HFC*, як одна з шести груп парникових газів (*GHG*), визначених Кіотським протоколом, вносять незначний внесок у загальну емісію *GHG* порівняно з енергоємними системами кондиціонування повітря і холодильними системами. У 2006 році *HFC* і *PFC* внесли в загальну емісію парникових газів в США трохи менше 2%. До 2010 року ця частка збільшуватиметься в міру виведення з ужитку R22 і його першочергової заміни сумішшю *HFC* — R410A у нових кондиціонерах, беручи до уваги, що історично витрата холодоагенту на сервісне обслуговування перевищує заводські норми. Слід чекати, що частка *HFC* збільшиться на 7-10%, відповідаючи дво- або триразовому підвищенню емісії *HFC*, еквівалентної повному вилученню емісії R23 під час виробництва R22. Цей внесок стає цілком конкурентоспроможним щодо 50% зменшення емісії решти парникових газів. Вплив чинників, пов'язаних з енергетичною ефективністю (непрямий внесок в емісію парникових газів), залишається головним, незважаючи на збільшення прямого внеску від витоків холодоагентів. За оцінками консорціуму виробників фторвмісних хімікатів, який публікує зведену статистику для постачальників, більше 56% загальної кількості R134a, виробленого з 1990 року, було викинуто в атмосферу. Цей висновок був зроблений на основі даних коротко-, середньо- і довгострокових періодів зберігання холодоагенту [AFEAS, 2007]. Зі 174 тис. т R134a, вироблених у 2004 році, виток перевищує 72% [AFEAS, 2007], що еквівалентно емісії більше 180 млн т діоксиду вуглецю. Ці цифри вказують на необхідність подальшого поліпшення енергетичної ефективності систем та водночас впровадження холодоагентів з низьким потенціалом глобального потеплення.

Закон про захист клімату Америки (ACSA), що чекає ухвалення в Сенаті США, пропонує програму, в якій встановлюються верхні межі викидів у різних галузях промисловості (*car-and-trade*), щоб зменшити емісію парникових газів у період 2012—2050 рр. [ACSA, 2007]. ACSA розглядає гідрофторвуглеці незалежно від інших газів Кіотського протоколу і накладає обмеження на їх споживання (виробництво плюс імпорт мають бути менші за експорт і часткове знищення), що в перерахунку на



CO<sub>2</sub>-еквівалент відповідає поступовому зниженню емісії діоксиду вуглецю від 300 млн т у 2010 році до 90 млн т у 2037 році. Таке 70%-ве зменшення значно знижує величину емісії парникових газів щодо очікуваного зростання викидів *HFC*, навіть якщо не зважати на систему нормативних верхніх меж. ACSA також обіцяє бонуси споживачам, що купують системи опалювання, вентиляції і кондиціонування повітря, які містять холодоагенти з *GWP* < 150 (така ж межа використовується в директивах ЄС для автомобільних кондиціонерів) і забезпечують 30% підвищення ефективності порівняно з мінімальними значеннями. Даний закон встановлює регіональні стандарти мінімального споживання енергії для систем кондиціонування повітря житлових будинків, заохочуючи введення ще жорсткіших стандартів для конкретного району, і дозволяє штатам і муніципалітетам наполювати на додаткових пільгах порівняно з тими, що передбачені мінімальними федеральними стандартами ефективності. Більшість пропонованих законопроектів ще не введена в дію, але набуття законами чинності сильно вплине на вибір холодоагентів у США, що, у свою чергу, стане відправною точкою для перегляду нормативних актів і в інших країнах.

## Висновки

Наукові досягнення, вимоги законодавства і тиск ринку майже напевно приведуть до появи вже до 2010 року холодоагентів четвертого покоління. Нове покоління холодоагентів, окрім наявних критеріїв безпечності й сумісності з матеріалами, має задовольняти вимозі низьких значень *GWP* (менше 150 для 100-річного періоду). Ще одним екологічним критерієм вибору є досить короткий (але і не дуже малий) час життя холодоагенту в атмосфері, що важливо для фторвмісних хімічних сполук. Важливо ще й те, що нове покоління холодоагентів має характеризуватися високою енергетичною ефективністю, щоб не допустити сумарного збільшення емісії парникових газів за рахунок невеликого виграшу внаслідок невеликого *GWP*. Хоча нинішній законодавчий прес зачіпає тільки мобільні повітряні кондиціонери, майже очевидно, що вже в найближчому майбутньому ці жорсткі вимоги розповсюджуватимуться і на інше холодильне обладнання. Безліч холодоагентів, які зараз ще розглядаються як альтернативні, зокрема *HFCs*, вже найближчим часом можуть стати непотрібними. Обмежений вибір життєздатних варіантів потребує узгодженого колективного розгляду суті предмету, зокрема відповідності всім екологічним вимогам з подальшою інтегральною оцінкою, яка б унеможливила ризик від нехтування невеликими або навіть непомітними діями окремих чинників.

Джеймс М. Калм,  
технічний консультант

Переклад зробив  
Віктор Мазур, д. т. н.,  
професор Одеської державної  
академії холоду

Copyright ©2007 James M. Calm  
and 2008 Elsevier Ltd and IIR — надруковано  
з дозволу автора



## Література

1. America's Climate Security Act of 2007 (ACSA), U.S. Senate Bill S.2191 (110<sup>th</sup> Congress, 1<sup>st</sup> Session), U.S. Congress, Washington, DC, USA, 2007.10.18 as amended 2007.12.05
2. K. Hashimoto, "Technology and Market Development of CO<sub>2</sub> Heat Pump Water Heaters (EcoCute) in Japan," IEA Heat Pump Centre Newsletter, Borås, Sweden, 24(3):12-16, 2006
3. "Production and Atmospheric Release of R-134a," Production and Sales of Fluorocarbons, Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (AFEAS), Washington, DC, USA, 2007.03.22