

Джеймс М. Калм,
технический консультант

Новое поколение хладагентов

Аннотация

В настоящей статье представлена история хладагентов – от самых первых и до современных – с переходом к оценке будущих направлений развития и возможных кандидатов на применение. В соответствии с критериями отбора, в

истории хладагентов выделяются четыре поколения этих веществ.

Обсуждается вытеснение одних хладагентов другими, а также возобновление интереса к ранее использовавшимся веществам, например к тем, которые именуют «природны-

ми хладагентами». Нынешняя ситуация рассматривается с учетом действующих международных соглашений, включая Монреальский и Киотский протоколы, направленные, соответственно, на борьбу с разрушением озонового слоя и глобальным изменением климата. Описываются также и другие угрозы состоянию окружающей среды и соответствующие мероприятия, планируемые на международном и локальном уровне. Показывается, что изолированный подход к решению этих проблем, в противоположность к комплексному, способен, хоть и неумышленно, привести к экологическому вреду и потребовать последующего пересмотра решений.

Рис.1.

Прогресс в области хладагентов:

Первое поколение
1830 – 1930-е гг.

Все, что работоспособно
Эфиры, CO₂, NH₃, SO₂, HCOOCH₃, HC
(углеводороды), H₂O, CCl₄, CPC_n,...

Второе поколение
1931-1990-е гг.

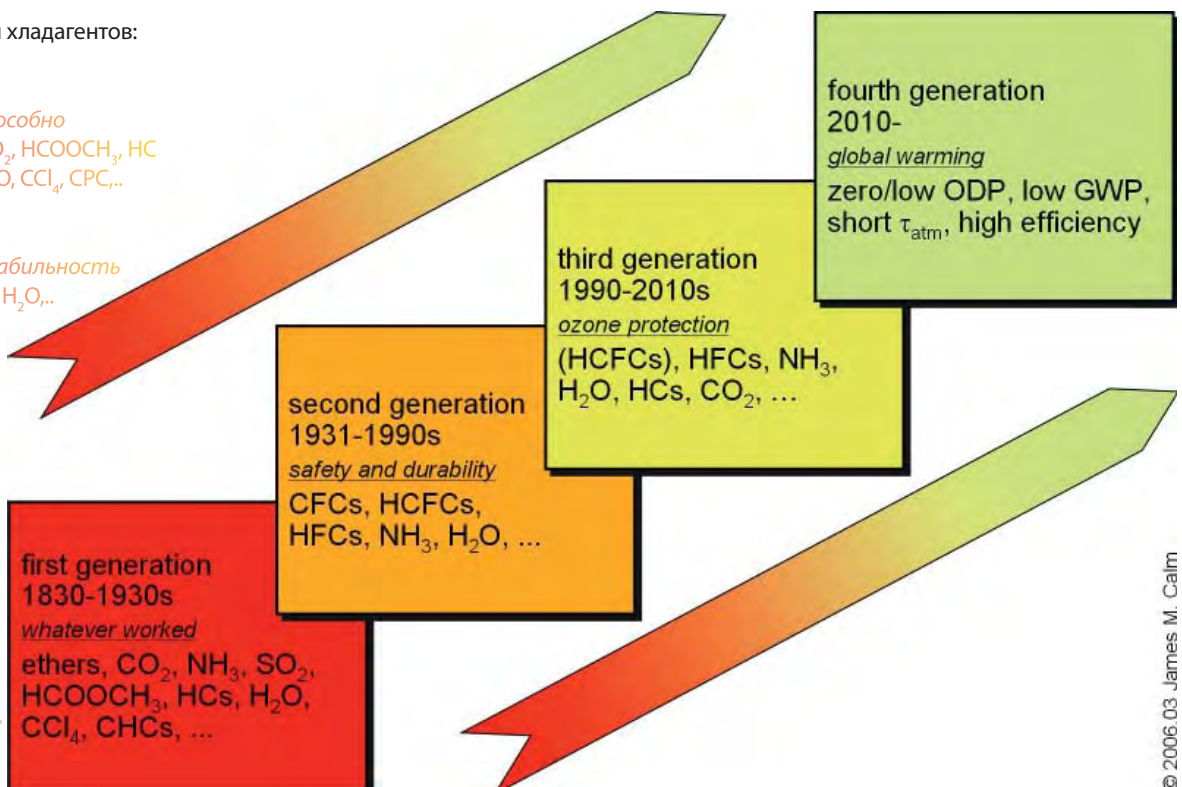
Безопасность и стабильность
ХФУ, ГХФУ, ГФУ, NH₃, H₂O,...

Третье поколение
1990 – 2010-е гг.

Защита озона
(ГХФУ), ГФУ, NH₃,
H₂O, HC, CO₂,...

Четвертое поколение
2010 – ... гг.

Глобальное потепление
Нулевой/низкий
ODP, низкий GWP,
короткий срок
жизни в атмосфере,
высокая
эффективность



© 2006.03 James M. Calm

История хладагентов

История «природного» охлаждения, основанного на использовании заготовленного льда либо испарении воды или иных веществ, восходит к далекой древности. В XVII – XVIII веках в развитых странах проводились исследования физики фазовых переходов; результаты этих исследований легли затем в основу методов «искусственного» охлаждения. Оливер Эванс первым предложил использовать для замораживания воды замкнутый цикл летучей жидкости [Evans, 1805]. Он описал систему, где холод производится испарением эфира под вакуумом с последующим нагнетанием паров в водоохлаждаемый теплообменник, где они конденсируются для повторного использования. Официально свидетельства о постройке Эвансом рабочего образца машины не имеется, но его идеи, возможно, повлияли на работы Джейкоба Перкинса и Ричарда Тревутика. Последний предложил воздушный холодильный цикл в 1828 г., но также не осуществил его. В отличие от О. Эванса и Р. Тревутика, Д. Перкинс сумел осуществить в 1830-е годы создание изобретенной им пароконденсационной машины и реализовать на практике применение хладагентов. В его патенте описан цикл, где используется «летучая жидкость для цели получения холода и замораживания...», причем упомянутые летучие жидкос-

ти подвергаются конденсации и повторному использованию без потерь» [Perkins, 1834]. Многие специалисты-холодильщики оценили его фундаментальный вклад в холодильную технику, присвоив его механическому пароконденсационному циклу название «Цикл Перкинса». Хотя цикл был рассчитан на использование в качестве хладагента серный (этиловый) эфир, первые его практические испытания проходили на так называемом «каучукине» – промышлен-

ем были аварии. Некоторые компании усиленно продвигали пропан (R290), противопоставляя этот «безопасный хладагент без запаха» аммиаку (R717). Яркая реклама объявляла пропан «химически нейтральным, а потому не причиняющим коррозии», причем «безвредным и не вызывающим отравления; если обстоятельства потребуют, персонал может работать в его парах без особых неудобств» [CLPS,1922]. Предпочтение, которое до сих пор

В течение первых ста лет применения хладагентами чаще всего являлись обычные растворители и другие летучие жидкости; фактически в первое поколение хладагентов входило все, что могло работать и было доступно

ном растворителе, которым Перкинс пользовался в своем типографском бизнесе.

На рис.1 изображена в хронологическом порядке последовательность развития хладагентов в рамках четырех поколений.

Первое поколение – все, что могло работать

В течение первых ста лет применения, хладагентами чаще всего являлись обычные растворители и другие летучие жидкости; фактически в первое поколение хладагентов входило все, что могло работать и было доступно. Почти все эти ранние хладагенты были огнеопасны, токсичны, а некоторые весьма активны химически. Обычным явлени-

отдают аммиаку перед углеводородами в промышленных приложениях связано с тем, что чем крупнее система, тем больше последствия от огнеопасности.

Первое документально зафиксированное систематическое исследование, посвященное оценке хладагента с точки зрения практичности и улучшения энергетической эффективности, относящееся к 1920-м годам, было выполнено применительно к чиллерам.

У.Х. Кэрриер, известный своими работами в области психометрии и кондиционирования воздуха, и Р.У. Уотерфилл рассматривали применимость различных хладагентов в холодильных системах на объемных и центробежных компрессорах. Не прибегая к анализу

околокритических циклов, они пришли к выводу, что эффективность цикла на CO_2 (R744) будет зависеть от схемы цикла и величины переохлаждения жидкости, но в любом случае оказывается ниже, чем у других кандидатов в хладагенты. Они также отмечали, что аммиак и вода (R718) потребуют дополнительных ступеней центробежного компрессора для заданных условий, но у водяного цикла «оказывается самая низкая эффективность». Они отвергли диоксид серы (R764) из соображений безопасности, а четыреххлористый углерод (R10) – из-за несовместимости с материалами, особенно в присутствии воды. В конце концов, для первой центробежной машины они выбрали диэлен (1,2 – дихлорэтилен, R430); впоследствии, для того чтобы обнаружить следы этой работы, пришлось провести поиски первоисточника в международном масштабе [Ingelts, 1952].

Второе поколение - безопасность и стойкость

Второе поколение ознаменовалось переходом к соединениям фтора. До этого ранние попытки заменить домашние ящики-ледники холодильниками, в которых в качестве хладагента использовался либо метилоформат (R611), либо диоксид серы (R764), оказались неудачными из-за невозможности устранить утечки токсичных соединений. Под лозунгом «Холодильной технике нужен

новый хладагент, если стремишься к сколько-нибудь положительному результату», Томас Мидгли – младший и его сотрудники Альберт Л. Хенн и Роберт Р. МакНэри составили обширные таблицы, чтобы выбрать химические вещества с необходимой точкой кипения. При этом они ограничили область поиска стабильными, нетоксичными

Самым популярным хладагентом в крупных промышленных системах, особенно для производства и хранения продуктов и напитков, продолжал оставаться, и остается до сих пор, аммиак

и невоспламеняемыми соединениями. Опубликованное значение точки кипения четырехфтористого углерода (R140) привлекло внимание к органическим фторсоединениям, но исследователи справедливо заподозрили, что действительная температура кипения должна быть существенно ниже. Обратившись к элементам периодической системы, Т. Мидгли быстро выявил те из них, применение которых приводит к недостаточной летучести. Затем он отбросил те, что образуют нестабильные и токсичные соединения, а также инертные газы с их низкими точками кипения. В итоге осталось всего восемь элементов, а именно – углерод, азот, кислород, сера, водород, фтор, хлор и бром. В первые же три дня в 1928 г. Т. Мидгли и его коллеги сделали важные наблюдения, касающиеся воспламеняемости и токсичнос-

ти соединений, состоящих из этих элементов. При этом они подметили, что все известные в то время хладагенты содержали семь из этих элементов, кроме фтора. Их первая публикация по фторосодержащим хладагентам показывает, как изменение степени хлорирования и фторирования углеводородов влияет на точку кипения, воспламеняемость и

токсичность результирующего вещества.

Промышленное производство R12 началось в 1931 г., R11 – в 1932 г. Хлорфторуглероды (ХФУ) и позднее (в особенности, с 1950-х гг. в домашних и малых промышленных кондиционерах воздуха и тепловых насосах) – гидрофторуглероды (ГХФУ) – доминировали во втором поколении хладагентов. Самым популярным хладагентом в крупных промышленных системах, особенно для производства и хранения продуктов и напитков, продолжал оставаться, и остается до сих пор, аммиак.

Третье поколение – защита озонового слоя

Выявление связи между утечками ХФУ, в том числе хладагентов, в атмосферу и разрушением защитного атмосферного слоя озона вызвало появление

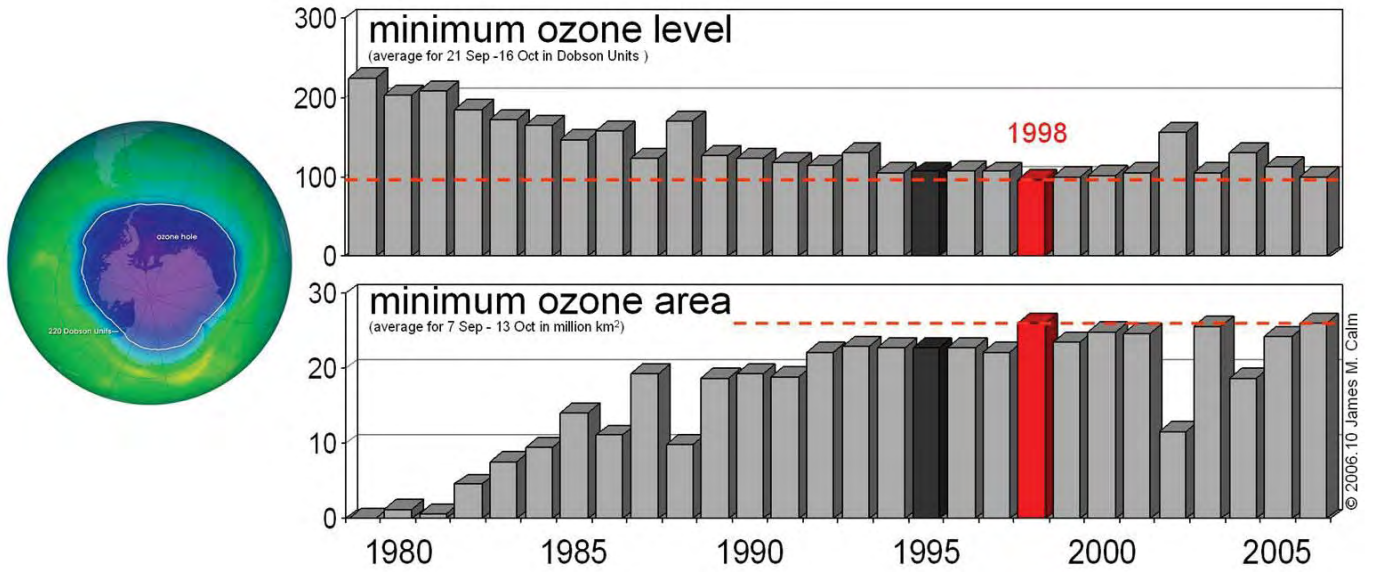


Рис. 2. Развитие озоновой дыры по данным NASA [Newman, 2006]: концентрация озона снижалась, а озоновая дыра (площадь с уровнем озона менее 220 единиц Добсона) росла до 1998 г. Оба параметра стабилизируются или даже улучшаются с 1998 г., но сохраняется тенденция к годичным колебаниям, особенно заметная в 2002 г. В 1995 г. измерениям помешал выход из строя прибора на NH₃

- 1 – минимальное содержание озона (средние значения с 21 сентября по 16 октября в единицах Добсона)
- 2 – площадь с минимальным содержанием озона (средние значения с 7 сентября по 13 октября в млн. кв. километров).

третьего поколения хладагентов. Венская конвенция и последовавший за ней Монреальский протокол провозгласили запрет озоноразрушающих веществ (ОРВ). При этом в центре внимания продолжали оставаться фторсоединения, причем ГХФУ рассматривались для временного (переходного) использования, а гидрофторуглероды (ГФУ) – для долговременного. Возобновился интерес к «природным хладагентам», в особенности к аммиаку, диоксиду углерода, углеводородам и воде, а также к альтернативным подходам, например, абсорбционным, то есть не использующим компрессионные циклы на фторсодержащих хладагентах. Ряд государственных или частных программ, посвященных ис-

следованиям новых кандидатов в хладагенты из числа не содержащих фтора веществ и гидрофторэфилов (ГФЭ), дали совсем не много перспективных вариантов.

Промышленный выпуск первых альтернативных хладагентов начался в конце 1989 г., и в течение десятилетия на рынке появилась замена большинству озоноразрушающих хладагентов. В соответствии с требованиями Монреальского протокола, страны разделены на 2 группы. Группа, состоящая, в основном, из развитых стран (так называемая «не статья 5») прекратила использование хладагентов класса ХФУ в 1996 г. Страны «статьи 5» сделают это к 2010 г. Включение (или не включение) в ту или иную группу определяется уровнем предыдущего

использования озоноразрушающих веществ. Что касается продолжения использования ХФУ-хладагентов в существующем оборудовании, его возможность определяется национальными ограничениями.

Продолжается и процесс замены ГХФУ. Монреальский протокол предусматривает поэтапное сокращение их производства с 1996, 2004, 2010, 2015 и 2020 гг. с полным прекращением к 2030 г. в странах «не статьи 5», а в странах «статьи 5» требует «замораживания» уровня в 2016 г. В различных странах приняты разные решения по этому процессу. Большинство стран Западной и Центральной Европы ускорили процесс отказа от ГХФУ, в то время как в большинстве других развитых

стран установлены нормативы по раннему отказу от использования этих веществ в качестве пропеллентов, например распылителей в баллончиках (в первую очередь, имеется в виду R141в); к 2010 г. должно быть прекращено использование R22 (наиболее распространенного на сегодня хладагента) в новом оборудовании, с полным запретом применения любых ГХФУ в новом оборудовании к 2020 году. Для стран «статьи 5» график предусматривает замораживание в 2016 г. и полный отказ – к 2040 году. Что же касается существующего оборудования, где используются хладагенты ГХФУ, то продолжение его использования и обслуживания разрешается до списания, если только иное не установлено национальными правилами. Следует иметь в виду, что фактически за используемым здесь понятием «производство» стоит регламентируемое Монреальским протоколом потребление, определяемое как производство плюс импорт минус экспорт и некоторое уничтожение. В итоге, экспорт из стран «статьи 5» в страны, не оговоренные в статье 5, оказывается подвергнутым эффективному ограничению в соответствии с жестким распорядком, принятым для стран, не фигурирующих в статье 5. Чтобы избежать разделения на продукты для экспорта и для внутреннего потребления и иметь возможность пользоваться новейшими технологиями совместных

предприятий и лицензионных соглашений, оказывается, что ряд продуктов в странах «статьи 5» следует заменить раньше, чем это требовалось первоначально.

Следует обратить внимание на три обстоятельства. Во-первых, хладагенты исторически составляли лишь небольшую долю от суммарного количества веществ, разрушающих озоновый слой, при этом те же ХФУ и некоторые ГХФУ, широко применявшиеся в качестве хладагентов, использовались также в качестве вытеснителей аэрозолей, пенообразователей и растворителей, выброс которых в атмосферу был намного больше. Во-вторых, экологические соображения требовали не только замены хладагентов, но и существенных изменений конструктивных решений, производственных технологий, монтажа, обслуживания и, наконец, процедур уничтожения – только так можно было надеяться уменьшить попадание хладагентов в атмосферу. В-третьих, озоновый слой постепенно восстанавливается, несмотря на эпизодические сообщения о рекордной величине озоновых дыр в Антарктиде. Среднегодовой размер «Антарктической дыры» зависит от ряда примененных факторов, к числу которых относятся значения и колебания ветров вблизи Южного полюса, вызывающих формирование полярного вихря, а также уровень зимних температур,

влияющих на разрушение и восстановление озона. Результаты международных исследований свидетельствуют, что, в целом, наблюдается снижение как новых выбросов ОРВ, так и сокращение остатков выпущенного ранее.

Ученые рассматривают (рис.2) тренды измерения минимальной концентрации озона и минимальной площади озона как свидетельство стабилизации картины в последние годы и начала восстановления, поскольку оба параметра достигли наихудших значений в 1998 г. Процесс восстановления озонового слоя становится еще более очевидным, если исходить из среднеглобального количества озона, а не из изолированных данных по антарктическому вихрю.

В то время как рост выброса ОРВ способен легко интенсифицировать разрушение озона и затянуть либо вообще исключить восстановление слоя, возможности существенно ускорить восстановление намного более ограничены. Особенно с учетом того, сколько было ранее выпущено ХФУ, галлонов и других ОРВ с большой продолжительностью существования в атмосфере. Это обстоятельство определяет Татм. при выборе альтернативных хладагентов, чтобы избежать повторного накопления ОРВ в атмосфере, прежде чем появятся какие-либо новые варианты.

Продолжение следует

Джеймс М. Калм,
технический консультант

Новое поколение хладагентов

Окончание. Начало см. в «ХБ» №7, 2008

Четвертое поколение – глобальное потепление

Тенденция восстановления озонового слоя находится в прямой противоположности с ухудшением ситуации с изменением климата (рис.3) (рис.1 и рис.2 см. в начале статьи в «ХБ» №7, 2008). Новые данные по глобальному потеплению и их политические последствия стали предметом широкого обсуждения, особенно в последнее время. Четвертый отчет Межправительственного совета по изменению климата отражает единую позицию научного сообщества, которое состоит в том, что «потепление климата является несомненным, это очевидно из наблюдаемого повышения среднемировой температуры воздуха и океана, широко распространенного таяния снега и льда и повышения уровня мирового океана». Согласно оценке ученых, «наиболее вероятно, что наблюдаемое с середины XX века глобальное потепление определяется рос-

том содержания антропогенных парниковых газов» и что «различимое влияние человеческой деятельности в настоящее время распространяется на другие аспекты изменения климата, включая нагрев океана, повышение среднеконтинентальной температуры, необычные экстремальные температуры и направления ветров» [IPCC, 2007].

Киотский протокол, в соответствии с Международным рамочным соглашением по изменению климата, устанавливает некие ориентиры по выбросу парниковых газов (ПГ), основанные на расчетных эквивалентах диоксида углерода, метана, оксидов азота, ГФУ, перфторуглеродов (ПФУ) и гексафторида серы. Он не касается ОРВ (ими занимается Монреальский протокол), хотя некоторые из них являются весьма мощными ПГ. Национальные законы и нормы по применению Киотского протокола различаются, но, в целом, они запрещают выбросы хладагентов типа ГФУ и ПФУ, которых можно избежать, а в некоторых странах регулируют их использование или облагают его налогами. Более поздние меры (либо принятые, либо предложенные) на региональном, национальном, государственном и муни-

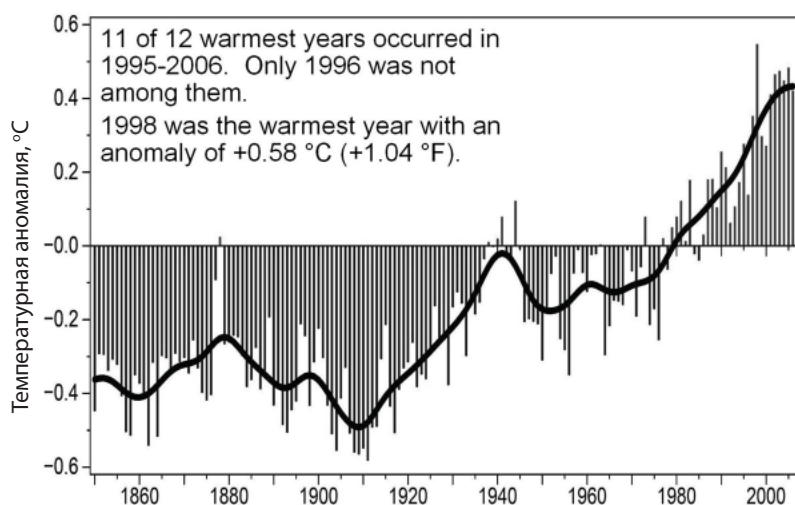


Рис. 3. Глобальное повышение температуры (по данным Brohan et al., 2006 и Rayner et al., 2006). Анализ годичных колец на срезе стволов деревьев, коралловых рифов, ледников и прочих косвенных свидетельств показывает, что 1990-е годы оказались самым теплым десятилетием прошедшего тысячелетия, а XX век – самым теплым столетием. 11 из 12 самых теплых лет пришлось на 1995 – 2006 гг. (кроме 1996 г.). Самый теплый год – 1998-й, со значением температурной аномалии +0,58 °С.

ципальном уровнях являются более жесткими. Эти ограничения знаменуют переход к четвертому поколению хладагентов, который нацелен на борьбу с глобальным потеплением.

Европейский парламент установил график, предусматривающий запрет с 2011 г. на применение фторсодержащих хладагентов (Ф-газов) с коэффициентом GWP более 150 в расчете на 100 лет в кондиционерах для новых моделей автомобилей и с 2017 г. – для всех новых автомобилей. Кроме этого, новые правила требуют периодической инспекции стационарных систем, где используются ГФУ. Европарламент отверг рекомендацию, в соответствии с которой предполагалось запретить к 2006 г. использование ГФУ в аэрозольных баллонах, к 2009 г. – для пенообразования и к 2010 г. – в качестве хладагентов для стационарных кондиционеров и холодильных установок. Результаты голо-

рупном приложении, причем, если говорить о холодильной технике, сопряженном с наибольшими выбросами в атмосферу. Принятый низкий уровень GWP сознательно позволяет использовать такой ГФУ, как R152a, несмотря на его воспламеняемость. Решения по Ф-газам санкционируют также более жесткие национальные правила, некоторые из которых запрещают использование ГФУ в крупных системах и чиллерах, а также вводят дифференцированное налогообложение ГФУ в зависимости от их GWP. Ряд европейских ассоциаций лоббирует введение более жестких мер по сокращению выброса парниковых газов. На подобных ограничениях в местном и региональном масштабах настаивает также ряд штатов и городов США, хотя еще не до конца ясно, какой вклад в парниковый эффект вносят отдельные ГФУ. Калифорния, крупнейший

ные контрольные цифры, в том числе для холодильных установок и автомобильных кондиционеров. Как минимум, восемь штатов готовы последовать за инициативой Калифорнии, ограничивающей применение и выбросы ГФУ. Ряд штатов северо-восточного региона и атлантического побережья заключил в 2007 г. договор, ограничивающий выбросы электростанций и поддерживающий торговлю квотами между предпринимателями, а губернаторы пяти штатов выступили в том же году с аналогичной целью с Инициативой в области изменений климата для западного региона.

Следующее поколение хладагентов

Производители хладагентов быстро откликнулись на директиву по Ф-газам, объявив о новых хладагентах. По крайней мере, три международных производителя объявили о собственных разработках в области новых хладагентов, соответствующих требованию GWP 150 [DuPont, 2006; Honeywell, 2006; INEOS Fluor, 2006]. Поскольку рынок хладагентов для автомобильных кондиционеров весьма велик, не приходится удивляться тому, что большинство компаний, производящих хладагенты, ищут свои решения особенно теперь, когда крупнейшие компании рассчитывают, что смогут отвечать требованиям по Ф-газам. Об этом свидетельствует информация, полученная от ряда производителей.

Европейский парламент установил график, предусматривающий запрет с 2011 г. на применение фторсодержащих хладагентов с коэффициентом GWP более 150

сования – 262 – «за» и 368 – «против». Достаточно мощная поддержка позволяет прогнозировать пересмотр условий в будущем, особенно с учетом недавних научных открытий, свидетельствующих об ускорении изменений климата. Непосредственным результатом являлся запрет на использование R134a в транспортных кондиционерах – его наиболее

по населению штат, часто выступающий с инициативами, приняла в конце 2006 г. закон, впервые в США вводящий ограничения на деятельность производственных, перерабатывающих и бытовых предприятий с тем, чтобы к 2020 г. вернуться к объему выброса парниковых газов на уровне 1990 г. Закон требует от властей штата утвердить конкрет-

Эти компании опубликовали предварительные данные по безопасности и эффективности хладагентов, но из конкурентных соображений они не раскрывают полностью их состава – впрочем, иногда их свойства до конца не известны. Некоторая информация как по однокомпонентным, так и по смешанным хладагентам содержится в патентах. Ниже представлен перечень хладагентов – кандидатов в следующее поколение, с учетом предпочтений автора. Для реального использования ряда хладагентов потребуются вещества, обеспечивающие их совместимость с системой (например, антивспениватели, деактиваторы металлических поверхностей, стабилизаторы-ингибиторы, добавки и т.д.).

Многие производители, если не все, предполагают, что решения, предлагаемые с точки зрения требований к Ф-газам, могут найти и дополнительное применение. Так, DuPont, Miurental и Singh специально оговаривают возможность

многовариантного применения как хладагентов для кондиционеров и холодильных установок, так и пенообразователей и пламегасителей, причем не жертвуя безопасностью, стойкостью и эффективностью. За видимой легкостью этого утверждения стоят огромные инвестиции в разработку третьего поколения хладагентов и соответствующих смазочных масел, в оптимизацию изготовления производственных установок, в доработку и приспособление оборудования и отдельных его компонентов, а также в обучение специалистов по монтажу, эксплуатации и сервису. Быстрый ответ на ограничения GWP для Ф-газов, предназначенных для транспортных кондиционеров, положивший начало новому поколению, дает основание надеяться на существование хладагентов, рассчитанных на более долгосрочную перспективу, чем та, которая соответствует Киотскому и Монреальскому протоколам.

При этом необходимо учитывать четыре весьма важных соображения. Во-первых, ранее производители уже занимались исследованием ряда серьезных кандидатов в хладагенты-заменители. Так, известно, что данные по хладагентам, не разрушающим озон и предназначенным для замены ХФУ, например, по использованию R134a в домашних холодильниках, имелись более, чем за 10 лет до Монреальского протокола. За исключением компонентов смесей, промышленность избегала компонентов класса ГФУ из-за проблем, связанных со смазкой, еще до того, как стали отказываться от ОРВ, хотя ГФУ рассматривались как возможные кандидаты еще с 1928 г.

Во-вторых, альтернативные хладагенты обычно менее энергоэффективны, чем их предшественники. За редким исключением, выигрыш в эффективности оборудования на альтернативных хладагентах зависит не от свойств нового

Хладагенты – кандидаты в следующее поколение	Соображения
Природные хладагенты (NH ₃ , CO ₂ , HC _s , H ₂ O, air)	Эффективность, для NH ₃ и HC _s и огнеопасность
ГФУ с низким GWP (R32, R152a, R161, ...)	Воспламеняемость; большинство негорючих соединений имеют высокий GWP
Гидрофторэфиры	Пока разочаровывают
Углеводороды, гидроэфиры (R290, R600, RE170, ...)	Воспламеняемость
Ненасыщенные соединения (олефины) (R1234yf, ...)	Кроткий срок жизни в атмосфере и, соответственно, низкий GWP? Токсичность? Совместимость с материалами?
Гидрофторуглероды, фторйодуглероды (R3111 (CH ₂ FI), R1311 (CF ₃ I), ...)	Высокая стоимость, ODP>0, не фигурируют в Монреальском протоколе Токсичность? Совместимость с материалами?
Фторированные спирты (-OH) Фторированные кетоны (-(C=O)-)	Эффективность? Воспламеняемость? Токсичность? Совместимость с материалами?
Другие соединения	??? — идеальных хладагентов нет

рабочего тела, а от конструктивного усовершенствования оборудования. Попросту говоря, оптимизация оборудования на старых хладагентах способна во многих случаях обеспечить более высокую эффективность, а альтернативные хладагенты сужают возможности дальнейшего ее роста.

В-третьих, никакие из существующих и перспективных хладагентов-кандидатов не являются идеальными, и открытие идеальных хладагентов в высшей степени маловероятно и в будущем. Ужесточающиеся ограничения приводят к новым компромиссам между экологическими характеристиками, безопасностью, стоимостью и другими параметрами. Фактически, они сужают количество рассматриваемых вариантов.

И, наконец, в-четвертых, последовательный подход к рассмотрению экологических факторов связан с риском потери важных, или даже критических, вариантов сбалансированного общего решения, минимально чувствительного к воздействию отдельных аспектов.

Баланс между различными экологическими целями

В связи с появлением новых хладагентов возникают интересные вопросы о компромиссе между противоречащими друг другу экологическими целями, а также между экологией, безопасностью и совместимостью материалов. Отказ от

ОРВ сокращает возможности борьбы с изменением климата от прямых или косвенных последствий, например выбросов, связанных с энергетикой.

В качестве примера взаимно противоречащих целей рассмотрим ситуацию с R1311 (CF3I – фторйодуглерод, ФЙУ), потенциальным компонентом для автомобильных хладагентов с низким потенциалом глобального потепления GWP, и с R123 (ГХФУ) в качестве хладагента для чиллеров. Оба хладагента имеют короткий срок жизни в атмосфере, малое значение GWP, малотоксичны при вдыхании, не воспламеняются, могут быть эффективно использованы для подавления

Три международных производителя объявили о собственных разработках в области новых хладагентов, соответствующих требованию GWP 150 [DuPont, Honeywell, INEOS Fluor,]

пламени. Однако оба имеют низкую, но не нулевую величину ODP – от 0,011 до 0,018 для R1311 (моделированные значения для разных долгот и широт выброса) и полуэмпирическое значение 0,02 для R123 (моделированное – 0,012). В качестве добавки в смеси фторированных олефинов (ненасыщенных алкенов), для подавления их воспламеняемости и одновременно снижения ODP и GWP, R1311 представляется перспективным. Будучи ОРВ, хоть и с весьма низким значением ODP, R1311 не подпадает под действие Монреальского протокола, поскольку не имел

промышленного применения в 1992 г., когда в протокол в последний раз вносились новые вещества. R123 – самый эффективный хладагент для водяных чиллеров, если не считать R11и R141b, но последние два имеют существенно более высокие значения ODP и GWP. Тем не менее, применение R123 как ОРВ уже запрещено в Европе. Кроме того, предусмотрен запрет на его применение в новых чиллерах в странах, не оговоренных в разделе 5 Протокола к 2020 г., а в оговоренных – к 2040 г. И это при том, что R123 весьма слабо влияет на окружающую среду благодаря низкому ODP, весьма низкому GWP, очень ко-

роткому сроку существования в атмосфере, малой величине утечек из современных чиллеров, а также высоко эффективен. Монреальский протокол разрешает его ограниченное применение в сервисных целях до 2030 г. в странах, не перечисленных в разделе 5. Он не налагает ограничений (нигде!) на продолжение его использования в эксплуатации и сервисе существующего оборудования, а также его хранения и утилизации. Эти примеры ясно демонстрируют конфликт между двумя экологическими задачами: сохранение озонового слоя и предотвращение изменения

климата. Существует, как минимум, одна оценка для обоснования необходимости пересмотра прежних предложений по запрету всех ОРВ. При этом отмечается, что «производство и применение ряда химических веществ, безопасность которых для озонового слоя можно считать доказанной, могут быть разрешены внесением корректив в Протокол» [UNEP, 2007].

Сопоставив данные рис.1 и рис.2 (см. «ХБ» №7), а также возможные сценарии разрушения стратосферного озона и изменения климата, можно сделать вывод, что решение проблем, связанных с глобальным потеплением, в целом, более неотложно. В ряде случаев шаги по борьбе за сохранение озонового слоя имеют достаточно ритуальный характер, но способны существенно способствовать глобальному потеплению. Конечно, важны обе экологические задачи, но, увы, пока не видно идеальных хладагентов-кандидатов, способных решить обе проблемы одновременно, что вынуждает искать компромиссные решения, минимизирующие суммарный риск. Думаю, что понимание этого авторами Монреальского протокола, которые достаточно легко шли на запрет целых классов химических соединений, могло бы способствовать более ответственным решениям. По-видимому, нет иного пути, кроме как осторожно и научно обоснованно внести определенные коррективы в Протокол, при всей трудности

принятия подобных решений, связанной с политикой.

Говоря об экологических компромиссах, можно указать еще на следующее. Известно, что для замены R22, наиболее широко применяемого в настоящее время хладагента, производители ориентировались, прежде всего, на R410A – смесь двух ГФУ (R32 и R125). Хотя ODP этой смеси практически нулевая, ее GWP возрастает на 16% (с 1800 до 2100 за сто-

содержащих его смесей. Они, хотя и являются ограниченно воспламеняющимися, имеют более высокую эффективность и более низкий GWP [Calm and Domanski, 2004].

Фторолефины, вроде тех, что рассматриваются для применения в качестве автомобильных хладагентов с низким GWP, как правило, более активны химически, чем соединения только со связями «углерод-углерод». Эта актив-

В связи с появлением новых хладагентов возникают интересные вопросы о компромиссе между противоречащими друг другу экологическими целями, а также между экологией, безопасностью и совместимостью материалов

летний промежуток времени). К тому же, при ее применении эффективность обычных воздушных кондиционеров, работающих по простому циклу, падает на 6% [Calm and Domanski, 2004]. Усовершенствование оборудования, особенно с учетом интенсивной теплоотдачи со стороны смеси, способно на некоторое время исправить ситуацию для стандартных условий, но дальнейшие перспективы не слишком оптимистичны. Кроме того, эффективность R410A падает с повышением температуры окружающей среды быстрее, чем у R22, особенно по мере приближения к критической температуре R125. В итоге пиковое сезонное энергопотребление для воздухоохлаждения систем на R410A возрастает. С этой точки зрения увеличивается привлекательность R32 и ряда

ность ведет к их более короткому сроку жизни в атмосфере, более низкому ODP (для тех из них, что содержат хлор, бром или йод) и более низкому GWP, но одновременно – и к снижению их стабильности и повышению токсичности. Аналогичным образом вещества с наименьшими значениями GWP обычно разлагаются вблизи поверхности Земли, недалеко от места утечки. Некоторые из них могут способствовать образованию смога, другие могут разлагаться, образуя (непосредственно или каталитически) вещества с GWP, более высоким, чем у исходного соединения. В этом случае можно говорить о некоем косвенном GWP. Для большинства низкомолекулярных углеводородов – алканов и олефинов (алкенов) – значения косвенных GWP

оказываются выше, чем у первичных соединений, причем определение интегральных величин затруднено тем, что они зависят от температуры, географических координат и присутствия в атмосфере других веществ. Рассмотрение этих вопросов находится вне пределов данной публикации. Здесь мы затрагиваем его лишь для того, чтобы подчеркнуть сложный характер проблем и неизбежность компромиссов при рассмотрении экологических вопросов – сохранения озонового слоя, борьбы с глобальным потеплением за счет утечек хладагента (так называемый «прямой эффект») или за счет энергетических факторов («косвенный эффект», не путать с «косвенным GWP»).

Заключение

В результате научных открытий, требований законодательства и действия рыночных механизмов представляется неизбежным появление на сцене четвертого поколения хладагентов с вполне вероятным внедрением к 2010 г. Для него будет характерно требование низких значений параметра GWP – 150 или ниже (в расчете на 100-летний интервал), в дополнение к прежним требованиям пригодности, безопасности и совместимости с материалами. С учетом экологической перспективности фторсоединений с низкими значениями GWP, в число критериев выбора должен войти и короткий срок существования в атмосфере. Что особенно важ-

но, хладагенты нового поколения должны обладать высокой эффективностью, иначе энергетический проигрыш может свести на нет выгоду от прямого снижения GWP. Сегодня законодательные ограничения касаются транспортных кондиционеров, но в перспективе практически неизбежно распространение их и на другие классы оборудования. Многие хладагенты, в том числе ГФУ, которые сегодня еще рассматриваются как альтернативные решения, могут завтра резко устареть. С учетом ограниченного количества действительных альтернатив, в дальнейшем предстоит комплексное, интегральное рассмотрение возникающих экологических проблем.

J. M. Calm, "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), translated to Russian by I. Zotov for *Refrigeration Business*, 2008(7):20-27, July 2008, and 2008(8):31-36, August 2008

copyright © 2007 James M. Calm, Engineering Consultant, USA
translated and reproduced with permission