

Холодильные агенты: XX век и великая холодильная революция



О.Б.ЦВЕТКОВ

Д-р техн. наук, проф., академик МАХ
СПбГУНИПТ

The priority of refrigerants in the determination of the ways of development of refrigeration in the coming decades – is discussed. Developing the postulates of the Kyoto Protocol the history of problems is considered – beginning from the empirical searches in the XIX century to the purposeful synthesis of refrigerants with pre-determined properties in the century XX. The starting point – synthesis of "Freon" 12 in the year 1930. The consequences of this event for artificial refrigeration, and what is more important – for the human community – are analyzed. The end of illusions which has come in the year 1987, as stated in the paper, has been and up to the present time, remains the most complicated test for the system that has been formed during more than half a century period. Ecological problems in refrigeration have come to a new level, first of all, those associated with such concepts as "ozone holes", "global warming", "ozone depleting refrigerants", "greenhouse gases", "total equivalent warming impact", etc.

The second stage of the refrigeration revolution – the period between the Montreal (September, 1987) and Kyoto (December 1997) Protocols - has not become the final result, but the beginning of the third step. The innovations of the last years associated with the intensive development of refrigerating systems and heat pumps operating on hydrocarbons, carbon dioxide, air, ammonia, water - may be considered as the sphere of the future, however of not very distant one, as can still be seemed, and certainly not unclouded future, however indicating that the refrigerating engineering is coming out to a new quality level.

This conclusion has been illustrated by the examples of developments of refrigerating plants operating on ammonia, air, hydrocarbons, carbon dioxide; their technical data and fields of applications are indicated.

Некоторые, но, наверное, далеко не все вехи развития техники умеренного холода приведены в табл.1. Собранные здесь ретроспективные сведения подтверждают оценку Международной комиссии IPCC, которая началом эпохи индустриального развития человечества считает 1750 г. В честь событий прошлого есть несколько особо важных, касающихся, казалось бы, лишь холодильных агентов. Вместе с тем эти события оказали воздействие не только на производство и применение искусственного холода, но и на состояние цивилизации в целом. Ничем не примечательный 1930 г. известен как год начала производства хладагента R12. До этого в 1928 г. Мидгей, Хенн и Макнари продемонстрировали его свойства на заседании Американского химического общества в Атланте. В 1930 г. изготовили коммерческие образцы этого холодильного агента, который вначале получил название «дихлордифторметан – кинетик № 12», а в дальнейшем – фреон-12.

Появление R12 было неслучайным. Еще в 1908 г. на I Международном конгрессе по холоду (событие, ставшее толчком к созданию журнала «Холодильная техника») его участники обратились к властям с просьбой «облегчить устройство холодильных приспособлений в домашнем, сельском и мелком промышленном хозяйстве, и в частности ограничить до возможного минимума регламентацию и формальности относительно пользования холодильными машинами». Обращение было своевременным, поскольку многие из применяемых в те годы хладагентов были, скажем мягко, не безупречны – токсичны,

пожаро- и взрывоопасны, имели зловонный запах, иные обладали наркотическими свойствами (достаточно вспомнить эфиры, сернистый ангидрид и т. п.).

Появление R12 – соединения почти идеального: без запаха, взрыво- и пожаробезопасного, нетоксичного, практически безвредного для здоровья, к тому же имеющего прекрасные термодинамические свойства, стало судьбоносным. Впервые

Таблица
*Некоторые реперные точки
ретроспективы развития техники
умеренного холода*

Год	Событие
1744	Открыт аммиак
1787	Ожижен аммиак
1834	Изобретена паровая холодильная машина (Якоб Перкинс)
	Получен диоксид углерода в твердой фазе
	Открыт эффект Пельтье
1844	Изобретена воздушная холодильная машина (Джон Горри)
1859	Изобретена абсорбционная водоаммиачная холодильная машина (Фердинанд Карр)
1869	Открыт дроссель-эффект
1872	Патент на конструкцию аммиачного компрессора (Дэвид Бойль)
1881	Построена углекислотная холодильная машина (К. Линде и Ф. Виндаузен)
	Освоено промышленное производство двухступенчатых углекислотных компрессоров
1910	Создана парожекторная холодильная машина (М. Леблан)
1930	Начато производство R12
1935	Начато производство R22
1953	Начато производство R502
1985	Подписана Венская конвенция
1987	Подписан Монреальский протокол
1996	Вступил в силу запрет в отношении CFC-хладагентов
1997	Подписан Киотский протокол

Таблица

CFC-хладагенты (озоноразрушающие)

Обозначение	Химическая формула	t_b , °C	t_{kp} , °C	p_{kp} , бар	ODP	GWP (100 лет)
R11	CCl_3F	23,8	198,0	44,1	1,0	4000
R12	CCl_2F_2	-29,8	112,0	41,3	1,0	8500
R12B1	$CClBrF_2$	-3,7	154,5	41,24	3,0	-
R13	$CClF_3$	-81,4	28,8	38,7	1,0	11700
R13B1	$CBrF_3$	-57,7	67,0	39,85	10,0	5600
R14	CF_4	-127,9	-45,66	37,45	0	6300
R22	$CHClF_2$	-40,8	96,1	49,86	0,055	1700
R113	$CClF_2-CCl_2F$	47,6	214,1	34,1	0,8	5000
R114	$CClF_2-CClF_2$	3,8	145,7	32,6	1,0	9300
R115	$CClF_2-CF_3$	-38,0	80,0	31,6	0,6	9300
R142B	CH_3-CClF_2	-9,8	137,0	41,4	0,065	2000
R124	$CHClF-CHF_3$	-13,2	122,2	35,7	0,023	480

Примечание. t_b – нормальная температура кипения; t_{kp} , p_{kp} – соответственно критические температура и давление; ODP – потенциал разрушения озонового слоя; GWP – потенциал глобального потепления.

было це
с задани
В дал
кообраз
холодил
ствия эт
каким-
или мен
но счит
Семья и
лась (та
нов (таб
В 1986
тыс. т в
разом R
нов (бр
вещест
выпусти
холодил
ки милл
ле автом
тные по
ственну
лась во
технике
шиност
гии, в па
тронной
ния и т.
циалист
ства про
редствен
ки, близ
гие сфер
Особе
ческая и
бильнос
«время »
тих фре
некотор
500 лет.
ахиллес
торые се
прекрас
имеющи
В 1970
английс
мощью :
ры след
форнийс
ставшие
винули т
I
Год
1931
1932
1934
1937
1976
1986

целенаправленно создано вещество с уникальными свойствами.

В дальнейшем произошел резкий скачкообразный переход от одного состояния к другому. Последствия этого события невозможно оценить одним-либо одним показателем. Более или менее объективным признаком можно считать рост производства фреонов. За их 50 лет значительно пополнились (табл. 2). Объем производства фреонов (табл. 3) с 1930 г. вырос в миллион раз. В 1986 г. в мире произведено 1 млн 300 тыс. т всех фреонов, причем главным образом R11, R12, R22, R113, R115 и галогенированные (бромированные) фреоны. Данные технологии позволили промышленности выпустить сотни миллионов домашних холодильников и морозильников, десятки миллионов кондиционеров, в том числе автомобильных, обеспечить транспортировку перевозки и создать высококачественную изоляцию. Кроме того, появилась возможность занять холодильной техникой серьезные позиции в химии, машиностроении, медицине, фармакологии, в пищевой промышленности, в электронной технике, в технике пожаротушения и т.д. Тем не менее, по оценкам специалистов, лишь 20–30 % всего количества производимых фреонов шло непосредственно на нужды холодильной техники, большая же часть их попадала в другие сферы промышленного применения.

Особенности фреонов – высокая химическая и термическая устойчивость, стабильность и длительное, так называемое «время жизни». Сто лет «жизни» для многих фреонов было обычным явлением, а некоторые из «долгожителей» достигали 100 лет. Это обстоятельство оказалось чудесовой пятой в судьбе фреонов, которые сегодня можно определенно назвать прекрасными холодильными агентами, имеющими исключительные свойства.

В 1970 г. в печати появилось сообщение английских ученых, обнаруживших с помощью зондов в верхних слоях атмосферы следы R11. В 1974 г. химики из Калифорнийского университета (через 20 лет ставшие Нобелевскими лауреатами) выдвинули гипотезу о роли хлора, достигаю-

щего стратосферы с молекулой R11, как сильнейшего катализатора в процессе разрушения озонового слоя Земли. В 1985 г. в печати были опубликованы результаты наблюдений за озоновым слоем над Антарктикой в 1970–1984 гг. Снижение количества озона за эти годы в весенние периоды достигало 30 %. В обиходе появилось понятие «озоновая дыра».

Дальнейшие события более известны: март 1985 г. – подписание Венской конвенции ООН по охране озонового слоя; сентябрь 1987 г. – принятие протокола по хлорфторбромуглеродам к Венской конвенции, теперь известного как Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. В приложении А к Протоколу перечислены регулируемые озоноразрушающие хладагенты: R11, R12, R113, R114, R115 и бромированные фреоны (галоны): R12B1, R13B1 и R114B2. Советский Союз через год принял постановление о принятии Монреального протокола.

Не будем комментировать эту ситуацию, которую иначе как крахом огромной мировой системы – «империи холода» не назовешь. Рухнула система, созданная более чем за полвека, в которую входили миллионы специалистов, связанных с проектированием, изготовлением, стандартизацией, монтажом, наладкой и применением серийного оборудования, с подготовкой

кадров, проведением фундаментальных, поисковых и прикладных исследований. Если учесть, что в мире от одной до двух третей всех производимых и хранимых пищевых продуктов зависят от производства умеренного холода, подобная вспышка и на этот раз оказалась революционной. С января 1996 г. запрещен выпуск R12. Прекратить производство R22 решено в первой четверти столетия нынешнего, хотя страны Евросоюза взяли встречные обязательства и предполагают расстаться с R22 в начале 2000-х гг.

Ветер перемен принес с собой новые понятия, такие, как ретрофит, дропин, переходные и озонобезопасные хладагенты, озоноразрушающие фреоны и т. д. О некоторых из переходных хладагентов, предложенных в России, напомнит табл. 4, а об озонобезопасных – табл. 5. В табл. 2 были приведены значения потенциала разрушения озонового слоя (ODP). Переходные хладагенты из табл. 4 этим потенциалом в ряде случаев еще обладают, поскольку содержат озоноразрушающие фреоны R21, R22, R142b. Фреоны из табл. 5 не разрушают озонового слоя (ODP=0). Это, по существу, новое поколение холодильных агентов, созданных наукой и адекватно отвечающих на жесткие требования Монреального протокола.

Среди характеристик альтернативных хладагентов (см. табл. 5) – потенциал

Таблица 4

Обозначение	Состав	Примечание
C1	R152a/R600a	
CM1	R134a/R218/R600a	
CM3	R1243/R600a	
CM2	R134a/R600a	
Хладон M	R846/R218	R510 (массовая доля R218 ≈ 95 %)
	R142b/R22	R22 ≈ 60...70 %
C10M1	R22/R21/R142b	Астрон 12A (65/5/30 %)
C10M2	R22/R21/R134a	Астрон 12B (65/15/20 %)

Смеси, предлагаемые взамен R12 и R22

Таблица 5

Обозначение	Состав	Массовые доли компонентов, %	t_0 , °C	θ , °C	t_{kp} , °C	p_{kp} , бар	GWP (100 лет)	Альтернатива
R134a	CH ₂ F-CF ₃	–	–26,2	0	101,0	40,7	1300	R12(R22)
	R125	44						
	R134a	14	–46,5	0,7	72,1	37,3	3750	
R404A	R143a	42						R502
	R32	23						
	R125	25	–43,7	7,3	75,8	41,6	1610	
R407C	R134a	52						R22
	R32	50						
	R125	50	–50,5	<0,2	73,0	49,6	1890	
R410 A	R125	50						R22, R13B1
	R143a	50	–46,5	0	70,81	37,17	3800	
	R125	50						
R507	R143a	50						R502
	R125	50	–46,5	0	70,81	37,17	3800	
	R143a	50						
R125	CHF ₂ -CF ₃	–	–48,5	0	67,7	39,2	3200	Компонент смеси
	R23	39	–86...–88	0	13...14	37,0	12700	
	R116	61						
R508A								R503

Примечание. θ – неизотермичность (глайд) при фазовом переходе, °C; остальные обозначения см. табл. 2.

Таблица 3
Производство фторбромхлор-углеводородов в мире

Год	Производство, т
1931	544 (R12)
1932	136 (R12)
1934	600 (R12)
1937	3084 (R12)
1976	340 000 (R12)
1986	1 300 000 (все фреоны)

ХТ 9

глобального потепления (GWP). Интерес к этой характеристике возник после Саммита 1992 г. в Рио-де-Жанейро, собравшего под эгидой ООН глав всех государств планеты. Участники Саммита-92 приняли рамочную Конвенцию ООН по изменению климата, где наиболее опасным источником эковоздействия на жителей Земли названо глобальное потепление. Рамочная Конвенция ООН предусматривает ряд приоритетных мер, в том числе обязательство государств сократить выбросы определенных газов (их называют «парниковыми»), способствующих глобальному потеплению. Конференция сторон, подписавших Конвенцию ООН, прошла в декабре 1997 г. в Киото. Конференция определила более конкретно газы, которые являются виновниками глобального потепления. Ими оказались: диоксид углерода, метан, оксид азота, фторуглеводороды, перфторуглеводороды и шестифтористая сера, т. е. все озонобезопасные хладагенты, которые вывели холодильную технику из кризиса последнего десятилетия минувшего века. Потенциал глобального потепления фреонов выше, чем у диоксида углерода (принято за единицу), в тысячи и десятки тысяч (к примеру, шестифтористая сера) раз. Вместе с тем общий вклад фреонов в радиационный форсинг, по мнению многих экспертов, не столь велик, чтобы отнести эти вещества к изгоям. Теперь же для каждой развитой страны в протоколе Киото записаны обязательства по снижению эмиссии контролируемых газов на период 2008–2012 гг. от уровня 1990 г. (для хладагентов – от уровня 1995 г.). России эти обязательства некоснулись. Для США – это 7 %, для Европейского союза в целом – 8 %. Правительства стран – членов Евросоюза 4 марта 2002 г. подтвердили свою решимость полностью выполнить эти жесткие квоты. США отказались следовать квотам Киотского протокола. Это уже было: после Саммита в Рио-де-Жанейро США отказались подписать Конвенцию ООН, но через пару лет сделали это.

Хочется верить, что этот кризис в холодильной технике завершит эпоху потрясений – великую холодильную революцию XX в. Теперь об альтернативах парниковым газам. Их называют сегодня природными хладагентами, имея в виду воду, воздух, аммиак, диоксид углерода и углеводороды (табл. 6). В табл. 7 и 8 приведены чуть подробнее свойства наиболее ярких представителей природных хладагентов – аммиака и диоксида углерода.

Напомним черты, отличающие природные хладагенты от синтетических, тем более что есть сторонники как «природной» стратегии развития, так и стратегии, скажем,

фреоновой, и названной сегодня «химической». В отличие от фреонов ряд природных хладагентов (табл. 9, 10) токсичны, пожаро- и взрывоопасны, имеют резкий запах, создают высокие давления в системе, требуют специального противопожарного исполнения элементов холодильных установок и провоцируют более высокие страховые ставки. Вспоминая 1930 г., не трудно понять, что то, от чего холодиль-

щики ушли 70 лет назад, вернулось сегодня в виде обязательных международных решений. Спираль развития завершила свой «философский» оборот и вышла, по мнению апологетов «природной» стратегии, на новое качество.

Понятие «природные хладагенты» впервые прозвучало на Международной конференции в Ганновере (1994 г.), прошедшей под эгидой Международного института

Таблица

«Природные» хладагенты

Обозначение	Формула	t_0 , °C	t_{kp} , °C	p_{kp} , бар	ODP	GWP
Диоксид углерода	CO_2	-78,47	31,05	73,83	0	1
Этан	C_2H_6	-88,8	32,2	48,7	0	3
Этилен	C_2H_4	-103,5	9,5	50,6	0	3
Пропан	C_3H_8	-42,38	96,7	42,48	0	3
Изобутан	C_4H_{10}	-11,9	134,7	36,4	0	3
Аммиак	NH_3	-33,3	132,2	113,4	0	0
Н-Бутан	C_4H_{10}	-0,88	152,0	37,96	0	3
Пропилен	C_3H_6	-47,7	91,8	46,1	0	3
Воздух		-194,6	-140,6	37,90	0	0

Примечание. Обозначения параметров см. табл. 2.

Таблица

Свойства аммиака

Показатель	Значение
Молекулярная масса M , кг/кмоль	17,0304
Критическая температура T_{kp} , К (ITS-90)	405,367
Критическое давление p_{kp} , МПа	11,336
Критическая плотность ρ , кг/м ³	235
Нормальная температура кипения T_0 , К (IPTS-68)	239,82
Температура тройной точки T_{tp} , К (IPTS-68)	195,48
Давление в тройной точке p_{tp} , Па	6065
Удельная теплота парообразования r_0 , кДж/кг	1372
Температура вспышки, °C	651
Температура термического разложения, °C	>450
Продукт разложения	Водород
Пожароопасная концентрация в воздухе, об. %	15–28
Другие опасности	Реагирует с Cu, Zn, их сплавами

Таблица

Свойства диоксида углерода

Показатель	Значение
Молекулярная масса, кг/кмоль	44,011
Газовая постоянная, кДж/(кг·К)	0,188915
Критическая температура, К	304,20±0,02
Критическое давление, МПа	7,383±0,005
Критическая плотность, кг/м ³	468±3
Температура тройной точки, К	216,58±0,01
Давление в тройной точке, МПа	0,5179±0,0005
Удельная теплота парообразования при -15 °C, кДж/кг	268
Коэффициент динамической вязкости при -15 °C, 10 ⁶ Па·с:	
кипящая жидкость	127,7
сухой насыщенный пар	13,65
Коэффициент теплопроводности при -15 °C, Вт/(м·К):	
кипящая жидкость	127,1
сухой насыщенный пар	16,95
Удельная теплоемкость при -15 °C, кДж/(кг·К):	
кипящая жидкость	2,19
сухой насыщенный пар	1,39
Удельная объемная холодопроизводительность при 0 °C, кДж/м ³	22600
Пожароопасность	Нет
Токсичность	»
Потенциал разрушения озонового слоя (ODP)	0
Потенциал глобального потепления GWP	1

тогда, т.е. Киотский протокол не стал неожиданностью для холодильного общества. Более того, с 1994 г. в расширении природных хладагентов произошли существенные сдвиги.

Чем же заинтересовали специалистов соединения? Прежде всего появляется уверенность в том, что еще через 10 лет, то случилось с альтернативными хладагентами, не произойдет очередного регионального потрясения в холодильной индустрии: природные холодильные агенты имеют нулевые потенциалы разрушения озона и почти нулевые потенциалы глобального потепления (double zero), экологически безопасны, скажем осужденно, на том уровне познаний, который человечество достигло сегодня. Эффективность холодильных систем на природных хладагентах (особый разговор о них) не ниже эффективности фреоновых. Значительно (иногда в несколько раз) выше заправка холодильного агента в килограммах, выше ее компактность, практически снижается необходимость решения дополнительного болезненного для синтетических хладагентов вопроса об обязательном по стандартам ИСО рециркулировании хладагентов и даже об их уничтожении. Природные хладагенты совместимы с применявшимися до сих пор вспомогательными материалами, особенно с герметиками, широкодоступны, менее дорогостоящие производство не монополизировано, сохраняется практически без изменений сервисная служба.

Разумеется, нельзя игнорировать опасности, вызванные применением тех или иных природных хладагентов. В связи с этим решаются новые качественные решения холодильных систем. Прежде всего, как уже было сказано, – это предельно малая заправка хладагента и компактность. Разговор в ряде случаев о 50...70 г аммиака или углеводородов на 1 кВт холодопроизводительности. Более востребованными становятся системы вторичного холодоснабжения. Новые установки изготавливают в пожаро- и взрывобезопасном исполнении, с максимальной герметичностью систем и обязательным оснащением их мощной вентиляцией, сигнализацией и т.д. Действительно, можно изготовить безопасные системы для

бытовых холодильников на R134a в Скандинавии лишены зеленого ярлыка Гринписа из-за их экологической небезопасности. Миллионы бытовых холодильников, уже произведенных в Германии, работают на углеводородах. Норвегия собирается перевести на CO₂ несколько сотен тысяч автомобильных кондиционеров. Аммиачные холодильные установки появились в супермаркетах Европы и даже на океанских рефрижераторах. В тепловых насосах и чillerах в Европе применяют и аммиак, и углеводороды. Углеводороды, кроме того, используют в супермаркетах и в установках для охлаждения напитков. Многие страны Европы (Англия, Германия, Франция) изменили соответствующие стандарты пожаро- и взрывобезопасности хладагентов, исходя из концепции допустимого риска. К примеру, углеводородные герметичные установки, имеющие заправку 150 г (по другим стандартам – 250 г) углеводорода, могут в ряде стран использоваться без ограничений.

Таблица 11
Компрессионные бытовые холодильники в XX столетии

Тридцатые годы	Конец столетия
Компрессор открытого типа	
Открытый электродвигатель	Герметичный мотор-компрессор
Регулирующий вентиль	Капиллярная трубка
Оребренные трубы теплообменников	Теплообменники из алюминия (ролл-бонд)
250 г пропана	20 г изобутана

Таблица 12
Цикл паровой холодильной машины для автомобильного кондиционера на R134a и CO₂

Показатель	R134a	CO ₂
p _k при 50 °C, МПа	1,3	9,0
p ₀ при 0 °C, МПа	0,3	3,5
Отношение давлений p _k /p ₀	4,3	2,8
Холодильный коэффициент ε ₁	4,1	3,2

ющие заправку 150 г (по другим стандартам – 250 г) углеводорода, могут в ряде стран использоваться без ограничений.

Сегодня опасны лозунги «Карфаген должен быть разрушен». Нужен эволюционный путь, в котором «природная» и «химическая» стратегии имели бы право на существование. «Природная» стратегия видится как стратегия на длительный период. Менее долгосрочна «химическая» стратегия как стратегия некоторого переходного периода. Европейцы стремятся пройти этот период как можно скорее. Более консервативны США, подозрительно относящиеся ко всем взрыво- и пожароопасным субстанциям. В России, скорее всего, переходный период не будет слишком коротким: имеется большое количество оборудования на озонобезопасных хладагентах, все еще не потерян интерес к применению R22. Тем не менее одними из первых, кому придется встречать природные хладагенты, будут заводы бытовых холодильников: экспорт холодильников на R134a в Европу, возможно, окажется затруднительным.

Не слишком много времени остается на раздумья о новых технологиях, новых хладагентах. Но раздумья эти, как представляется, будут крайне полезны для нашей промышленности, которая умеет и может производить углеводороды и аммиак высокого качества. Реально воссоздать производство углеводородных, аммиачных и углекислотных компрессоров, наладить выпуск компактных теплообменников и систем автоматики при строгом соблюдении правил пожаро- и взрывобезопасности, предъявляемых к объектам на аммиаке и углеводородах.

Таким образом, появился редкий шанс возродить наше холодильное хозяйство. И этот шанс нельзя упустить!

Таблица 9
Токсичность аммиака

Показатель	Концентрация, мг/м ³
Начинающее воздействие	1...5
Современное пребывание	250
Смертельная опасность для человека	500...1000
Смертельные последствия, даже летальный исход	2500
	5000

Таблица 10
Пожаро- и взрывобезопасность пропана, изобутана, аммиака и R152a

Показатели	R290	R600a	R717	R152a
Нижний предел горючести в смеси с воздухом, об. %	2,1	1,3	15,0	3,9
Верхний предел горючести в смеси с воздухом, об. %	9,5	8,5	28,0	16,9
Температура самовоспламенения, °C	466	455	651	–
Энергия самовоспламенения, Дж	2,5 · 10 ⁻⁴	2,5 · 10 ⁻⁴	0,68	0,22