

Академик МАХ **О.Б. ЦВЕТКОВ**
Санкт-Петербургский государственный
университет низкотемпературных и
пищевых технологий

ПРИРОДНЫЕ ХОЛОДИЛЬНЫЕ АГЕНТЫ – УГЛЕВОДОРОДЫ

Исполняется 5 лет Киотскому протоколу, который ознакомил мировое сообщество с виновниками глобального потепления планеты. Как обычно, не обошлось без фреонов, причем названы были все из них: HFC-, PFC-соединения и отдельной строкой – шестифтористая сера. Ответ на вопрос, чем фреоны так провинились, далеко не однозначен. Тем не менее теперь более четко обозначена альтернатива – так называемые "природные" холодильные агенты. Существенную долю природных хладагентов составляют углеводороды, хотя к природным отнесены также аммиак, диоксид углерода, вода и воздух [9 – 11].

Метан – это наиболее яркий представитель углеводородов, но, к сожалению, тоже "парниковый" газ, поэтому для холодильной техники речь идет об этане, пропане, бутане, пропилене и их смесях. В нефтехимии углеводороды многие годы используют для получения промышленного холода. Углеводороды доступны и сравнительно дешевы, не имеют монополистов-производителей, тем более трансконтинентальных. Углеводороды озонобезопасны, обладают нулевым или близким к нулю потенциалом глобального потепления (так называемый "double zero" – двойной ноль), нетоксичны, не образуют фосгена. Преимущество углеводородов – их совместимость с производимыми в России минеральными маслами и традиционно используемыми в отечественной холодильной технике материалами. Углеводороды не боятся влаги, не создают потенциальной опасности коррозии. Уважение вызывают термодинамические и теплообменные характеристики углеводородов, особенно при фазовых переходах. Для углеводородов характерны большая в сравнении с фреонами текучесть и соответственно до 40–50 % меньшее падение давления в трубопроводах и клапанах системы. Углеводороды снижают трение. В углеводородных циклах холодильных машин полезны охлаждение жидкости перед дросселем и перегрев паров перед компрессором. По

Thermodynamic properties of hydrocarbons and some of their fluorinated derivatives are described. Their comparison with refrigerants R12 and R134a was carried out. Thermodynamic advantages of hydrocarbons are shown. The measures to provide fire- and explosion safety of refrigeration installations working on hydrocarbons are listed.

литературным данным, холодильный коэффициент может возрасти от 0,09 до 0,14 % на каждый градус перегрева.

Термодинамические свойства углеводородов и некоторых их фторпроизводных приведены в табл. 1. В сравнении с хладагентами R12 и R134a свойства пропана, изобутана и циклопропана даны в табл. 2 [9,10].

Изобутан – один из первых углеводородов, использовавшихся в бытовых холодильниках. Критическая температура изобутана сопоставима с критической температурой аммиака. Однако в цикле с изобутаном давления при высоких температурах конденсации более низкие даже в сравнении с R12 и R134a. Теплота парообразования изобутана в 2 раза

превышает аналогичный показатель для R12.

Пропан по критической температуре близок к фреону R22, но в 2 раза легче и имеет в 1,8 раза большую теплоту парообразования. Пропан интересен с позиций применения в коммерческих холодильных агрегатах, промышленных холодильных установках и тепловых насосах. Этан в принципе может заменить фреон R13, но имеет более высокие давления ($p_{кр} = 3,8$ МПа у R13). Альтернативой изобутану и пропану служит циклопропан. Этот хладагент перспективен для низкотемпературных систем. Объемная холодопроизводительность циклопропана выше, чем у R12. Выше также холодильный коэффициент цикла, причем речь может идти о 10 –

Таблица 1.
Термодинамические характеристики углеводородов и фторуглеродов

Хладагент	Название	M , кг/кмоль	$t_{кр}$, °C	$p_{кр}$, бар	$t_{н.к}$, °C
R236ea	Гексафторпропан	152,05	139,29	35,33	6,50
R600	<i>n</i> -Бутан	58,12	152,01	37,96	–0,54
RC318	Перфторциклобутан	200,04	115,22	27,78	–6,99
R600a	Изобутан	58,12	134,70	36,31	–11,94
R227ea	Гептафторпропан	170,04	101,87	29,52	–16,35
R245cb	Пентафторпропан	134,06	106,93	31,37	–17,59
RC270	Циклопропан	42,08	125,15	55,80	–32,70
R218	Перфторпропан	188,03	71,95	26,62	–36,75
R290	Пропан	44,10	96,70	42,48	–42,38
R170	Этан	30,07	32,18	48,71	–88,6
R1270	Пропилен	42,08	91,8	46,13	–47,98

Примечание. M – молекулярная масса; $t_{н.к}$ – температура кипения при нормальном давлении; $p_{кр}$, $t_{кр}$ – критические соответственно температура и давление.

Таблица 2.
Сравнение термодинамических характеристик хладагентов

Хладагент	Название	M , кг/кмоль	$t_{кр}$, °C	$p_{кр}$, бар	$t_{н.к}$, °C	$r_{н.к}$, кДж/кг
R12	Дифтордихлорметан	120,91	112,0	41,1	–29,8	165,4
RC270	Циклопропан	42,08	125,15	55,8	–32,7	475,2
R134a	Тetraфторэтан	120,0	101,2	40,7	–26,5	216,8
R600a	Изобутан	58,12	134,7	36,31	–11,94	366,2
R290	Пропан	44,10	96,7	42,48	–42,38	425,6
R22	Дифторхлорметан	86,48	96,13	49,86	–40,82	233,7

Примечание. M – молекулярная масса; $t_{н.к}$ – температура кипения при нормальном давлении; $p_{кр}$, $t_{кр}$ – критические соответственно давление и температура; $r_{н.к}$ – удельная теплота парообразования при $t_{н.к}$.

15 % роста. Почти в 3 раза меньше заправка циклопропана в установке по отношению к циклу с R12. Отмечается несколько возросшая (не более чем на 11 °С) температура пара в конце сжатия, но подбором масла эту проблему удастся решить.

Известны данные об использовании диметилового эфира (C_2H_6O , E170) в Словении и Австралии. Комплексное решение проблемы диметилового эфира как моторного топлива и как хладагента в дизельных авторефрижераторах предложено в МГТУ им. Н.Э. Баумана [4].

Значителен интерес к смесям углеводородов, в том числе с фреонами, а также с аммиаком. Одной из первых в этом направлении была работа В.Н. Новотельного (СПбГУНиПТ). Известны также исследования Е. Бодио, М. Вильчека и М. Хоровского (Вроцлав, Польша) по применению пропан-бутановой смеси (50 % на 50 %) вместо R12 в бытовых холодильниках [8]. Параметры смеси ($p_{кр}=4,28$ МПа и $t_{кр}=127,6^\circ\text{C}$) близки к параметрам критической точки R12. Заправляли смесь непосредственно ("drop-in") в бытовой холодильник, причем заправка смеси составила 1/3 заправки R12. Подобная схема успешно работала в течение пяти лет.

Пропан-бутановую смесь для перевозки охлажденных продуктов на базе малотоннажного рефрижератора "Москвич-2352" предложили А.М. Архаров и В.В. Лубенец [1].

В Индонезии после запрета R12 и возникновения многочисленных проблем по применению HFC-хладагентов, не колеблясь, перешли на углеводороды в бытовых холодильных приборах, сплит-системах, для охлаждения резервуаров с молоком и т. д. Использовали смеси R290/R600a и R290/R600/R600a. К примеру, чтобы обеспечить холодопроизводительность 4,5 кВт, потребовалось около 2 кг смеси. Заправляли смесевые хладагенты в существующую установку без замены компрессора.

Смеси пропан/бутан и пропан/изобутан для бытовой холодильной техники исследовали И.М. Калнинь, В.И. Смыслов и К.Н. Фадеков [6]. Массовая доля заправки в сравнении с R12 составляла 40–50 % и не превышала 60 г для одинаковых по объему холодильников. Авторами [6] отмечено увеличение холодильного коэффи-

циента до 13–20 % и удельной массовой холодопроизводительности по отношению к R12 более чем в 2 раза для цикла с $t_0 = -24^\circ\text{C}$ и $t_k = 45^\circ\text{C}$. Отношение давлений конденсации p_k и кипения p_0 при этом снижалось от 4 до 20 %.

Многие фирмы производят углеводороды и смеси для холодильной техники. Это бренды: CARE 30 (пропан/изобутан), CARE 40 (пропан), HC 12A (пропан/*n*-бутан), HC22A (пропан), ECOOL-PIB (пропан/изобутан), ECOOL-PRO (пропан), CARE 50 (этан/пропан) и др. Углеводороды сегодня применяют в основном в интервале температур $-35...+6^\circ\text{C}$, т. е. это бытовые холодильники, чиллеры и коммерческие холодильные установки. Углеводороды используют в циклах тепловых насосов малой и средней производительности (до 300 кВт), в системах кондиционирования воздуха, для охлаждения напитков, прилавков, при хранении быстрозамороженных продуктов.

Предлагаются отечественные смеси на основе углеводородов. Это хладагенты CM 1, CM 1a, CM 1b и т. д. до CM 4, представляющие собой смеси R134a, R218, изобутана или *n*-бутана, а также смесь трифторпропилена (R1243) с изобутаном [2,3,7]. Для смесей R134a–изобутан и R1243–изобутан речь идет об азеотропах. Предложенная в России смесь C1 представляет собой азеотропную композицию R152a (30 %) – изобутан. Смесь R125, R134a и R600a (бренд RX3D) рекомендована взамен R404A и R407C. Пропан как компонент смеси вошел в композиции:

R22 (74 % или 55 %), R218 (20 % или 39 %), R290 (6 %);

R125 (60 % или 32 %), R22 (38 % или 66 %), R290 (2 %);

R125 (50 %), R134a (45 %), R290 (5 %);

R32 (20 %), R125 (55 %), R134a (20 %), R290 (5 %).

В некоторых публикациях отмечена химическая нестабильность

циклопропана (RC270), однако и этот углеводород использовали в смеси: циклопропан (5 %), R125 (50 %) и R143a (45 %).

Интересны перфторуглероды: сравнительно высокие критические температуры; актуальные для холодильной техники нормальные температуры кипения $t_{н.к}$; сравнительно невысокие давления в системе; высокая молекулярная масса M , что привлекательно для турбохолодильных машин; озонобезопасность; пожаробезопасность; инертность и нетоксичность. В смеси с R32 гептафторпропан R227ea ингибирует пожароопасность хладагента R32. "Недостаток" перфторуглеродов – высокий потенциал глобального потепления, поэтому перфторуглероды отнесены к регулируемым "парниковым" газам.

Углеводороды пожаро- и взрывоопасны. Как видно из табл. 3, пожароопасность углеводородов стоит особняком даже в сравнении с аммиаком и фреоном R152a. Поэтому при использовании углеводородов должно строго выполняться обязательное условие – при внезапной эмиссии концентрация их в помещении не должна превышать нижнего предела горючести. По стандартам Британии (BS 4434), Германии (DIN 7003), США (ASHRAE 15) требования еще более жесткие – концентрация не должна превышать 20–25 % нижнего предела горючести.

Противопожарные меры для всех элементов оборудования обязательны, и это увеличивает стоимость холодильной системы: применение углеводородов связано с необходимостью реконструкции технологических линий, изменений в конструкциях бытовой холодильной техники, использования электрооборудования во взрывобезопасном исполнении.

Результаты эколого-термоэкономического анализа свидетельствуют о существенном вкладе конструкционных материалов в баланс энергозатрат бытового холодильника (до 85 %), что, по

Таблица 3.

Пожаро- и взрывоопасность хладагентов

Показатель	Пропан (R290)	Изобутан (R600a)	Аммиак (R717)	Дифторэтан (R152a)
Предел горючести в смеси с воздухом, об. %				
нижний	2,1	1,3	15,0	3,9
верхний	9,5	8,5	28,0	16,9
Температура самовоспламенения, °С	466	455	651	–
Энергия воспламенения, Дж	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,68	0,22

Таблица 4.
Сравнение циклов одноступенчатой
паровой холодильной машины
($t_0 = -25^\circ\text{C}$, $t_k = 55^\circ\text{C}$)

Хладагент	R290/R600a	R12
p_0 , бар	1,09	1,24
p_k , бар	1,2	1,37
p_k/p_0	11,8	11,1
t_2 , $^\circ\text{C}$	114	129
Глайд испаритель конденсатор	6 6,5	0 0
l_u , кДж/кг	132	55
q_0 , кДж/кг	340	144
q_{0v} , кДж/м ³	770	870
ε_t	2,62	2,63

Примечание. t_0 , p_0 — температура и давление кипения; t_k , p_k — температура и давление конденсации; t_2 — температура в конце сжатия; l_u — теоретическая работа цикла; q_0 — удельная холодопроизводительность; q_{0v} — удельная объемная холодопроизводительность; ε_t — холодильный коэффициент.

мнению, изложенному в [5], может сделать преимущество применения углеводородов (в частности, изобутана) в бытовых холодильниках, обусловленное отсутствием пагубного воздействия углеводородов на процесс глобального потепления, не вполне очевидным. Повышение стоимости оборудования в углеводородной установке может составить 30 %, не считая более высокой страховки.

Представители Гринписа на европейских форумах, в частности с участием Международного института холода, постоянно подчеркивают, что это именно та, пусть и высокая, цена, которую общество должно платить за пожаро- и взрывобезопасность во имя исключения главной опасности для жителей Земли — глобального потепления. В Европе призывы Гринписа более чем услышаны. В 2003 г. заседание Комиссии по реализации Рамочной конвенции ООН по изменению климата планеты планируется провести в Москве, и не исключено, что наши парламентарии не останутся в стороне от проблем, затронутых Киотским протоколом.

Многие страны гармонизируют свои регламенты относительно применения пожаро- и взрывоопасных соединений. Это сделали, к примеру, Германия (DIN 8975 и 7003), Франция (NF E35-400 и 4002), Международный электротехнический союз (IEC 60335-2-24 и 60335-2-40). Известные консервативностью британцы тоже приняли

новый регламент BS 4434. На примере достаточно взвешенного британского стандарта видно, что речь не идет о меньшей безопасности. Акцент сделан на статистические оценки риска. Не секрет, что статистика рисков — это основа работы, и работы небезуспешной, страховых компаний мира. По оценкам британцев, риск пожара в автомобиле из-за системы кондиционирования, в которой находится 400 г пропан-бутановой смеси (CARE 30), равен $3,05 \cdot 10^{-7}$ автомобиля в год. Статистика всех случаев пожаров автомобилей в Великобритании за 1992 г. — $3,29 \cdot 10^{-3}$ автомобиля. Риск пожара в камере холодильного хранения объемом 27 м³, где применена холодильная установка на этан-пропановой смеси с 5 кг углеводородов, по оценке британцев, — $1,3 \cdot 10^{-5}$ хранилища в год. Статистика аналогичных пожаров в Великобритании за 1992 г. составила $3,5 \cdot 10^{-3}$. Подобные оценки позволили не вводить ограничения на использование углеводородов в герметичных системах при заправке менее 150 г (в ряде регламентов даже 250 г) углеводородов.

Вспомним, что в начале XX в. в бытовой холодильник заправляли 250 г пропана. В веке нынешнем в герметичной системе холодильника такого же объема — лишь 20 г изобутана, причем половина его растворена в смазочном масле. Появились на автосалонах Европы в декабре 2001 г. модели микроавтобуса "Ford Transit" на сжиженном природном газе (СПГ). Автомобиль снабжен двумя газовыми баллонами на 80 л и бензобаком на 80 л. Сжиженного газа хватает на 300 км пробега при расходе его 8,9 кг на 100 км. Баллоны, вентили и сочленения трубопроводов системы СПГ снабжены многократной системой защиты. Автомобиль стал дороже, но разработчики модели предлагают сравнить затраты. Так, в Германии, где рекламировали "Форд", 1 л СПГ дешевле 1 л бензина на 0,5 евро и дешевле 1 л дизельного топлива на 0,3 евро. Соединенные Штаты регламентами ASHRAE 15, UL 250, UL 1995, как полагают, полностью защитили себя от пожаро- и взрывоопасных соединений. Ситуация между тем иногда курьезная, когда на крыше кабины "дальнобойных" автомобилей, бороздящих хайвеи США, находится 50-литровый баллон с бутаном для обо-

грева кабины и категорически запрещен даже 1 л этого газа для охлаждения напитков и кондиционирования воздуха в этой же кабине.

Термодинамически цикл паровой холодильной машины на углеводородах по ряду показателей лучше, чем цикл на R12. Об этом говорят данные, упомянутые в [6]. Два одноступенчатых цикла сравниваются в табл. 4 для достаточно напряженных параметров (при $t_0 = -25^\circ\text{C}$ и $t_k = 55^\circ\text{C}$) [12]. Цикл на смеси, как видно из табл. 4, имеет большее отношение давлений, хотя в конденсаторе давление меньше. Температура конца сжатия в углеводородном цикле в сравнении с фреоновым меньше на 15°C . Холодильные коэффициенты обоих циклов близки. В цикле на смеси углеводородов появился температурный глайд — распространенное в мире обозначение неизотермичности в процессах фазового перехода — кипения и конденсации. Глайд обусловлен зеотропичностью смеси; для испарителя и конденсатора он примерно одинаков — шесть с небольшим градусов. Отметим, что глайд — особенность цикла на зеотропной смеси (независимо — фреонового или углеводородного), причем с глайдом в холодильной технике за прошедшие 10 лет свыклись и достаточно успешно используют эту особенность. Неущербность, осторожно говоря, углеводородных циклов в сравнении с циклами на озоноразрушающих фреонах, тем более для циклов на озонобезопасных фреонах, делает углеводороды в сочетании с совершенным компрессором экономически выгодными, хотя оценки сроков наступления этой выгоды различны и по самым осторожным прогнозам [5] переваливают за 20 лет.

Углеводороды постепенно входят в наш обиход. Бытовых холодильников на углеводородах в мире изготовили более 10 млн штук, главным образом в Германии. Даже для эколого-термоэкономического анализа в [5] был взят серийный немецкий бытовой холодильник на изобутане, потребляющий в сутки 1,19 кВт·ч электроэнергии при полезном объеме 425 л. Компрессоры на изобутане дороже фреоновых примерно в 2,5 раза, однако, принимая во внимание высокую эффективность цикла, фирмы считают возможным окупить затраты за два года. Тепловые насосы на 5 кВт в Голландии строят

Нюрнберг, Германия
16.10 – 18.10.2002



IKK 2002 Nürnberg

23-я международная
специализированная выставка
«Холодильная техника и
кондиционирование»

Правильное решение для будущего.

Организатор

VDKF Wirtschafts- und
Informationsdienste GmbH
Kaiser-Friedrich-Straße 7
D-53113 Bonn
Tel. +49(0)2 28. 2 49 89-48
Fax +49(0)2 28. 2 49 89-49
info@vdkf.com
www.vdkf.com

Проведение

NürnbergMesse GmbH
Messezentrum
D-90471 Nürnberg

Информация

Представительство немецкой
экономики в РФ
1-й Казачий пер., 7
109017 Москва
Тел.: +7.0 95. 2 34 49 50
Телефакс: +7.0 95. 2 34 49 51
sedowa@diht.msk.ru

IKK 2002 в интернете

www.ikk-tradefair.com
www.ikk-online.com

www.ikk-tradefair.com
www.ikk-online.com



NÜRNBERG MESSE

на пропане с заправкой 1 кг хладагента. Емкость для молока охлаждается установкой на 4,5 кВт с заправкой 2 кг пропан-бутановой смеси.

Фактически мы уже живем в другой эпохе. Изменились приоритеты. Так, для углеводородных систем они основываются на минимальных (менее 70 г на 1 кВт холодопроизводительности) заправках углеводородов чистотой до 99,5 % основного продукта, на применении высокоэффективных компактных пластинчатых теплообменников, на существенно более широком использовании герметичных систем, на повышении чувствительности и надежности систем сигнализации и оповещения, на использовании меркаптанов (для придания запаха углеводородам) и ингибиторов пожароопасности, на обязательном требовании о проведении любого сервисного обслуживания только в специально оборудованных помещениях, на применении оборудования и их элементов в пожаро- и взрывобезопасном исполнении и т. д. На этом уровне понимания и реализации действительно становится перспективным исполь-

зование углеводородов в отечественной практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архаров А.М., Лубенец В.В. Новый тип холодильной установки// Холодильное дело. 1996. № 2.
2. Афанасьева И.А., Лунин А.И. Применение озонобезопасных смесевых хладагентов в бытовых холодильных приборах// Холодильная техника. 1997. № 3.
3. Беляев А.Ю., Егоров С.Д. Озонобезопасная смесь C1 – альтернатива хладагенту R12// Холодильная техника. 1995. № 1.
4. Диметиловый эфир – топливо и хладагент для дизельных авторефрижераторов/ А.А. Жердев, С.Д. Глухов, В.Н. Богаченко, А.В. Поляков// Вестник МГТУ. Серия Машиностроение. Спец. вып. – М., 2000.
5. Железный В.П., Хлиева О.Я. Оценка перспектив применения изобутана в бытовой холодильной технике с помощью эколого-термоэкономического метода// Холодильная техника. 2001. № 9.
6. Калнинь И.М., Смыслов В.И., Фадеев К.Н. Оценка перспектив применения экологически безопасных хладагентов в бытовой холодильной техни-

ке// Холодильная техника. 2001. № 12.

7. Подчерняев О.Н., Лунин А.И., Юдин Б.В. Новые озонобезопасные рабочие вещества для холодильных установок// Холодильная техника. 1995. № 6.

8. Углеводороды вместо фреонов в бытовых холодильниках/ В.Н. Новотельнов, Е. Бодио, М. Вильчек, М. Хоровский // Холодильная техника. 1994. № 5.

9. Granryd E. Hydrocarbons as refrigerants. An overview - Preprint of reports on XXth Int. Congress of Refrigeration, IIR, Sydney, 1999.

10. Hewitt N.J., McMullan J.T., Mongey B. Some aspects of using hydrocarbons as components in refrigerant mixtures// Proc. of IIR Intern. Conference, Hannover, Germany, May 10-13, 1994.

11. Tsvetkov O.B. Les frigorigènes nonnuisibles pour l'environnement: priorités du XXI-e siècle// Proc. of IIR Intern. Conference, Sofia, 23-26 September, 1998.

12. Vollmer D., Findeisen E. Calculation of thermodynamic and thermophysical properties of the binary mixture propane/isobutane// Proc. of IIR Intern. Conference, Hannover, Germany 10-13 May, 1994.