

Аммиак – экологически безопасный холодильный агент

Д-р техн. наук, проф.,
академик МАХ **О.Б.ЦВЕТКОВ**

В конце уходящего столетия незамеченной осталась знаменательная дата – 250-летие со дня открытия аммиака. В качестве хладагента аммиак стали применять в 1859 г., когда Ф.Каррэ запатентовал абсорбционную водоаммиачную холодильную машину. В 1872 г. Дэвид Бойл получил патент на конструкцию аммиачного компрессора. Развитие аммиачного компрессоростроения тем не менее более связано с именем Карла Линде. В 1876 г. появился его первый аммиачный компрессор, который проработал в Триесте до 1908 г. К этому периоду аммиак уже широко использовали в технике искусственного холода. Так, из 57 рефрижераторных судов, осуществлявших морские перевозки мяса в Великобританию, 14 использовали воздушные холодильные машины, 27 – углекислотные и 16 – аммиачные.

В России стационарные холодильные машины промышленного назначения начали выпускать заводы Фельзера в Риге и Франца Крулля в Ревеле. Завод Фельзера в 1898 г. освоил производство аммиачных и углекислотных холодильных машин. Завод Крулля с 1904 г. изготовлял абсорбционные холодильные машины, а затем перешел на выпуск аммиачных и углекислотных компрессорных машин. С 1912 г. завод Фельзера прекратил производство холодильного оборудования, а завод Крулля в связи с войной эвакуировали в 1917 г. в Москву. Оборудование сгрузили вблизи завода «Котлоаппарат», где с июня 1920 г. (ныне московский завод «Компрессор») возродился выпуск аммиачных холодильных машин. В конце 1931 г. завод выпустил первый советский аммиачный компрессор ВП-230, разработанный молодыми конструкторами В.П.Барминым и А.А.Гоголиным.

В 30-е годы появился новый класс хладагентов. Их синтезировали из метана, этана и других углеводородов путем замещения атомов водорода фтором, хлором и бромом. Эти соединения, известные под названием фреоны, не имеют запаха, не токсичны, пожаро- и взрывобезопасны. В холодильной технике четко разделились сферы применения фреонов и аммиака. Так, в 50-е годы в мире на долю аммиака приходилось 80 % промышленных установок, 30 % торгового холодильного оборудования, 10 % морского рефрижераторного флота, 15 % холодильных установок в системах кондиционирования воздуха. В 80-е годы аммиак окончательно был вытеснен из морского рефрижераторного флота и заменен на синтетический хладагент R22 (CHClF₂).

Открытие «озоновых дыр» над Южным полюсом в 70–80-х годах неожиданно оказалось связанным с производством и расширением применения фреонов далеко за пределами холодильной техники. Принятый в 1987 г. Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой, ограничил производство и применение фреонов, содержащих атомы хлора и брома.

Более серьезные трудности для синтетических хладагентов возникли в связи с обсуждением последствий глобального потепления вначале на Саммите в Рио-де-Жанейро в 1992 г., а затем в Киото в 1997 г. В Киото страны-участницы Саммита 1992 г. приняли Протокол, где к числу «парниковых» газов, ответственных за глобальное потепление, отнесены все без исключения синтетические хладагенты: гидрофторуглеводороды (ГФУ), перфторуглеводороды (ПФУ) и шестифтористая сера.

Парадокс в том, что в Протокол Киото попали все так называемые озонобезопасные хладагенты.

На самом деле эта новость не была из разряда неожиданных: об этом говорил еще в 1994 г. на Международной конференции МИХ в Ганновере Г. Лоретцен (Норвегия). Здесь же, в Ганновере, вошел в обиход термин «природные хладагенты» (natural working fluids), к числу которых наряду с углеводородами, диоксидом углерода, водой, воздухом и гелием был отнесен и аммиак.

С термодинамической точки зрения аммиак после воды – наилучший хладагент. Теплообменные аппараты на аммиаке обеспечивают прекрасные значения коэффициентов теплоотдачи, более эффективные энергетические показатели холодильных машин и установок. Аммиак достаточно подробно изучен. Известны широкодиапазонные высоконадежные таблицы термодинамических свойств аммиака. Не углубляясь в историю этого вопроса, отметим лишь один 1978 г., когда были опубликованы таблицы Л. Хаара и Дж. Галлахера [8], А.В.Клецкого [3], И.Ф.Голубева и И.И.Перельштейна с соавторами [5]. Работы [3] и [5] имели гриф Государственной службы стандартных справочных данных (ГСССД СССР).

Результаты новейших исследований аммиака отражены в таблицах Р.Тилнер-Ротта, Ф.Хармса-Ватценберга и Х.Баера [10], Т.Эдисона и Дж.Зенгерса [9]. В последней работе описываются термодинамические свойства аммиака в области критической точки.

Основные свойства аммиака приведены ниже.

Химическая формула	NH ₃
Молекулярная масса, кг/кмоль	17,0304
Критическая температура (Международная шкала температур МТШ-90), К	405,367
Критическое давление, МПа	11,336
Критическая плотность, кг/м ³	235
Температура кипения при p = 101325 Па (МТШ-68), К	239,82
Температура тройной точки (МТШ-68), К	195,48
Давление в тройной точке, Па	6065
Теплота парообразования при p = 101325 Па, кДж/кг	1372
Температура вспышки, °С	651
Температура термического разложения, °С	Более 450
Продукт разложения	Водород
Пожароопасная концентрация в воздухе, об. %	15–28
Взаимодействие с металлами	Реагирует с Cu, Zn, их сплавами
Растворимость в минеральных маслах	Не растворяется
Потенциал разрушения озонового слоя (ODP)	0
Потенциал глобального потепления (GWP)	0

Аммиак прекрасно растворяет воду, нерастворим в минеральных маслах. Масляная пленка в испарителях и конденсаторах аммиачных установок ухудшает коэффициенты теплоотдачи аппаратов. По данным [6], устранение только масляной пленки в аммиачных аппаратах позволяет за год снизить потребление энергии на 12–20 %. Амми-

ак не совместим с цинком, медью и их сплавами. Пессимисты считают, однако, что при наличии масляной пленки аммиак способен разрушать и сталь (явление «стресс коррозии»). Эффективным решением смазки аммиачных машин стали полигликолевые масла (PAG), растворяющие аммиак. Специальные присадки позволяют этим маслам растворять минеральные масла, снижать свою способность поглощать воду и не создавать эмульсий в аппаратах [7]. Активный поиск масел, растворяющих аммиак, ведет Одесская государственная академия холода (Украина).

Аммиак токсичен, пожаро- и взрывоопасен, обладает резким запахом. По данным [1], предельно допустимая концентрация аммиака в рабочей зоне 20 мг/м^3 . По ASHRAE Standard, при концентрации аммиака $0,00035 \text{ кг/м}^3$ человек еще способен сам выйти из помещения. Запах аммиака при 0°C ощущается даже при концентрации 5 мг/м^3 . По совокупным оценкам многих стандартов, при концентрации аммиака 7000 мг/м^3 воздуха наступает мгновенный паралич дыхания. При 25 мг/м^3 в помещении можно находиться 8 ч, при концентрации $400\text{--}700 \text{ мг/м}^3$ – не более 1 ч. Стандарты безопасности уточняются и изменяются, как правило, в сторону ужесточения существующих пределов, в целом не опровергая указанных выше оценок [9,10].

Примером могут служить введенные в России с 1 мая 1999 г. Госгортехнадзором новые межотраслевые «Правила устройства и безопасной эксплуатации аммиачных и холодильных установок» (ПБ 09-220-98).

В смеси с воздухом аммиак взрывается при концентрациях от 15 до 28–30 % по объему. Нелишне знать, что при наличии масла в воздухе возникает аэрозоль. Это резко уменьшает порог взрывоопасности, так же как и энергию воспламенения. Наличие масла и воды в присутствии железа снижает более чем на 250°C температуру термического разложения аммиака, которая составляет 450°C (в инертной среде). Полезно знать, что продукт разложения аммиака – водород, который взрывается при концентрации всего лишь 4 % к объему воздуха.

Аммиак не прощает неосторожного обращения. Любая авария с аммиаком ведет к серьезным последствиям. Причины происшествий – утечки аммиака, гидравлические удары, разрывы трубопроводов, пожары. По статистике более чем одна треть аварий связана с человеческим фактором.

В то же время аммиак не разрушает озонового слоя Земли и не способствует глобальному потеплению.

В 1990 г. в мире было произведено промышленным способом 120 млн т аммиака. Из этого количества не более 1–2 % использовано в холодильной технике. По оценке специалистов, сегодня эксплуатируется на аммиаке всего около 100 тыс. холодильных установок. Как отметил вице-президент МИХ А.Стера на XX Конгрессе по холоду в Сиднее (сентябрь 1999 г.), аммиачные установки уже вернулись на морские рефрижераторные суда. В Голландии аммиачный чиллер холодопроизводительностью 300 кВт установлен в административном здании (в системе 160 кг аммиака), промышленный аммиачный чиллер на 2,3 МВт работает на пивоварне. В одном из супермаркетов в Дании находятся в эксплуатации две аммиачные установки – на 100 кВт при -4°C и на 40 кВт при -18°C . В Великобритании разрешена к применению в супермаркетах аммиачная холодильная установка на 375 кВт. В ее системе 110 кг аммиака. Два аммиачных тепловых насоса на 3,9 МВт

работают в Швейцарии. Только за период с 1991 по 1994 г. количество аммиачных чиллеров в системах кондиционирования воздуха увеличилось более чем на порядок [2].

Примеров применения аммиачных холодильных машин в тепловых насосах, супермаркетах, в водоохлаждающих системах, на транспорте и т.д. становится все больше. Но это далеко не повод говорить о безрассудности людей, создающих и применяющих их и тем более дающих разрешение на их применение.

Известная философская аксиома о спирали подтверждается: на новом витке истории аммиака в жизнь вошли принципиально новые конструктивные решения и современные технологические достижения. Создание нового поколения аммиачных холодильных установок идет по пути герметизации, использования новых синтетических масел, применения эффективных пластинчатых теплообменников, резкой минимизации аммиакоемкости систем, совершенствования методов контроля и сигнализации о концентрации аммиака, систем вентиляции, строительства газоизолированных машинных залов и т.д. Называется цифра о достигнутом расходе 70 г аммиака на 1 кВт холодопроизводительности чиллера, установленного в Голландии, и даже о расходе 50 г аммиака на 1 кВт холодопроизводительности.

Переход на аммиак – не дешевое занятие: за безопасность и новые технологии надо платить. Но этот путь, имеющий многочисленные достоинства, перспективен для нашей страны. Аммиак производят в России. Аммиачные компрессоры делают здесь еще с прошлого века. Уже есть заводы, изготавливающие пластинчатые сварные аппараты для аммиака. Есть фирмы, производящие новейшие приборы контроля и сигнализации. За многие годы сложилась сервисная служба и имеются опытные кадры. Более того, инвестиции не уходят из России, создают стабильную занятость, обеспечивают отраслевой «ренессанс», т.е. окупаются и с пользой для страны. Естественно, все это возможно лишь при грамотной протекционистской поддержке со стороны государства. По примеру некоторых стран можно заблокировать аммиак жесткими правилами и нормативами, а можно дать шанс стране, используя опыт крайне недоверчивой, но многоопытной и прагматичной «старушки» Европы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадилькес И.С. Рабочие вещества и процессы холодильных машин. – М.: Госторгиздат.
2. Калнинь И.М. Расширение области применения аммиачных холодильных машин// Холодильная техника. 1996. № 5.
3. Клецкий А.В. Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. Вып. 4. Аммиак. – М.: Изд-во стандартов, 1978.
4. Соколов В.М. Концепция безопасности аммиачных холодильных установок//Холодильная техника. 1999. № 5.
5. Теплофизические свойства аммиака/ И.Ф.Голубев, В.П.Кияшова, И.И. Перельштейн, Е.Б. Парушин. – М.: Изд-во стандартов, 1978.
6. Berends E., Romlin J.G. The influence of oil presence on the performance of ammonia evaporators and condensers// Natural Working fluids'98/ Proc. of the Conference of Comm. B2 with B1, E1 and E2 IIR, Oslo, Norway. 1998.
7. Watson M.C., Oberle J.E., Rajeewski T.E. Lubricants for natural working fluids// Natural Working fluids'98/ Proc. of the Conference of Comm. B2 with B1, E1 and E2 IIR, Oslo, Norway. 1998.
8. Haar L., Gallagher J.S. Thermodynamic properties of ammonia// J. Phys. Chem. Ref. Data. 1978. № 7.
9. Edison T.A., Sengers J.V. Thermodynamic properties of ammonia in the critical region// Int. J. of Refrigeration. 1999. Vol.22.
10. Tillner-Roth R., Harms-Watzenberg F., Baehr H.D. Eine neue Fundamentalgleichung für Ammoniak// DKV-Tagungsbericht. 1993. B.20.