

Хладагенты в неоклиматической реальности

Олег Борисович Цветков, д-р техн. наук, профессор

E-mail: obereg@softrex.com

Юрий Александрович Лаптев, канд. техн. наук, старший научный сотрудник

Владимир Викторович Митропов, канд. техн. наук, доцент
Университет ИТМО

В контексте развития индустрии холода как одного из краеугольных камней современной экономики обсуждаются проблемы климатической нейтральности, возобновляемых источников энергии, защиты климата, создания здоровой экологии, оптимизации рабочих веществ техники низких температур. Отмечены негативные адаптационные деградации применения синтетических хладагентов в XX в., инициировавшие аномальный прогресс в переходе к харизматичным природным холодильным агентам в веке нынешнем.

Ключевые слова: индустрия холода, глобальное потепление, климатическая нейтральность, синтетические рабочие вещества, природные хладагенты.

Tsvetkov O.B., Laptev Yu.A., Mitropov V.V. Refrigerants in a neo-climatic reality
University ITMO

In the context of the development of the refrigeration industry as one of the cornerstones of the modern economy, the issues of climate neutrality, renewable energy sources, climate protection, creating a healthy environment, optimizing the working substances of low temperature technology are discussed. Negative adaptive degradation of the use of synthetic refrigerants in the 20th century is noted, which initiated anomalous progress in the transition to charismatic natural refrigerants in the current century.

Key words: refrigeration industry, global warming, climate neutrality, synthetic working substances, natural refrigerants.

В ноябре 2022 г. в Шарм-эль-Шейхе прошел очередной климатический саммит — COP 27. Цель саммита — создание фонда помощи странам, пострадавшим от последствий глобального изменения климата: гибели людей из-за погодных явлений, повышения глобальной температуры и уровня моря, закисления океана, таяния ледников, деградации земель и лесов, потери биоразнообразия, опустынивания и т.д. Речь идет о сотнях миллиардов долларов США в 2020 г. и 1,1 трлн долларов США к 2050 г. Не решены главные вопросы — какие страны будут платить эту климатическую компенсацию и кто будет ее получать? Дискуссию отложили до ноября 2023 г. в ОАЭ (COP 28).

Ориентир глобального потепления — 1,5 °C на конец XXI в. утвержден в Парижских климатических соглашениях 2015 г. [1, 2]. Энергетика с низкими выбросами парниковых газов рассматривается как апологет успеха. Возможные пути ее реализации — развитие атомной энергетики и переход с угля на ископаемый газ. АЭС несет определенные риски, а природный газ создает парниковый эффект, правда, значительно меньший, чем уголь. Единственным решением этой проблемы «Гринпис» постулирует полный переход на возобновляемые источники энергии (ВИЭ), что сохранит климатическую нейтральность, позволит сократить выбросы парниковых газов (ПГ) в больших масштабах, чем АЭС. ВИЭ, по их мнению, дешевле.

Первый саммит по климату прошел в 1992 г. в Рио-де-Жанейро. Беспокойство вызывала ситуация в период с 1850 по 1960 гг., когда концентрация CO₂ в атмосфере линейно росла с 285 до 320 ppm, но с 1960 г. резко подскочила до 2418 ppm. К сожалению, последняя цифра еще неконтролируема и стремится вверх. Можно вспомнить и недавнее высказывание Генсека ООН Антониу Гутерриша: «Мир находится на трассе в климатический ад — и наша нога жмет на педаль газа».

По оценкам оптимистических пессимистов, к 2100 г. потепление может превысить даже 2,5 °C. Катастрофа — наяву. Например, в Пакистане только от наводнения погибло 1700 человек, 12 тыс. ранено, 33 млн человек были вынуждены покинуть места своего проживания. Малярия,

малярия Денге, холера бесконтрольно распространяются в опустошенной стране. В Африке затоплены целые города: Чад, Нигерия, Южный Судан и Суданская Республика, Сомали, ряд районов Кении, Мадагаскара. Вода смыла остатки плодородной почвы, что реально грозит голодом миллионам людей. Последствия глобального потепления могут привести к фатальным изменениям климата планеты, сопоставимым с последствиями термоядерной войны.

Появился новый термин — таксономия. Это система классификации тех видов хозяйственной деятельности, которые так или иначе способствуют защите климата, создают здоровую экологию. Таксономия ориентирует инвесторов при выборе перспективных капиталовложений, принятии решений госорганами, раздаче субсидий, льгот и разрешений на эксплуатацию. В декабре 2021 г. Еврокомиссия разослала проект решения о признании «зелеными» источниками энергию атома и природного газа. Доминанты «зелености» все еще дискуссионны. Так, в 2022 г. Германия дополнила реальность, отключив очередные три АЭС. Дания, Люксембург, Португалия и Австрия скорее инстинктивно против АЭС, но Франция, наученная историческим опытом, держится и за атомную энергетику, и за природный газ, который, кстати, не отвергает и ФРГ.

Дискуссия продолжается, но в результате компромисса между Парижем и Берлином «зелеными» в ЕС официально считают ветрогенераторы, солнечные батареи, биогазовые установки, ГЭС, а также АЭС и газовые электростанции.

Включение в мантру энергобезопасности атома и газа России выгодно за счет экспорта электроэнергии и использования ее для производства водорода. ФРГ бенефицирует электролиз, Газпром — «голубой» или «бирюзовый» водород, получаемый из отечественного природного газа. Признание «зеленым» природного газа стабилизирует мажорный спрос на российское голубое топливо при любой ситуации.

В круговороте экологических дискуссий оказались холодильные агенты, причем не на обочине событий, а в центре климатического Армагеддона [3, 4]. Вначале речь шла о разрушении озонового слоя Земли, и в 1987 г. был под-

Таблица 1

Природные хладагенты

Вещество	Обозначение	Химическая формула	Молекулярная масса (М), кг/кмоль	Температура кипения при нормальных условиях (Тнк), К	Критическая температура (Ткр), К	Критическое давление (Ркр), МПа
Воздух	R729	–	28,96	78,57	132,52	3,79
Аммиак	R717	NH ₃	17,03	239,56	405,40	11,39
Диоксид углерода	R744	CO ₂	44,01	194,75	304,13	7,377
Этан	R170	C ₂ H ₆	30,07	184,31	305,33	4,872
Пропан	R290	C ₃ H ₈	44,1	230,77	369,85	4,248
Изобутан	R600a	C ₄ H ₁₀	58,12	261,21	407,85	3,640
Н-бутан	R600	C ₄ H ₁₀	58,12	272,21	425,16	3,796
Цикло-пропан	RC270	C ₃ H ₆	42,08	197,15	397,80	5,495
Цикло-пентан	–	C ₅ H ₁₀	70,13	322,15	511,70	4,508
Пропилен	R1270	C ₃ H ₆	42,08	225,17	364,90	4,613

писан знаменитый Монреальский протокол ООН. Создана новая реальность с полным запретом озоноразрушающих веществ. Монреальский протокол был ратифицирован всеми странами планеты, хотя речь шла о хлорсодержащих галогенопроизводных предельных углеводородах, в частности о самых востребованных хладагентах — R12, R11, R22, R23, R113, R502 и др. На саммите 1992 г. в Рио-де-Жанейро в центре внимания уже оказалось глобальное потепление и инициирован поиск виновных. В итоге в круг забвения Конференция ООН в Киото (1997 г.) включила диоксид углерода, метан, холодильные агенты (отдельно выделена шестифтористая сера) и окислы азота.

Эти вещества обладают потенциалом глобального потепления (ПГП). Значения потенциала изменяются от единицы для диоксида углерода до нескольких десятков тысяч единиц для шестифтористой серы (R846). Экологическое ущемление затронуло не только озоноразрушающие хладагенты R11, R12, R22, R502, R23, R32, но и озонобезопасные R134a, R125 и др., включая многочисленные смесевые композиции. Пострадали, разумеется, системы кондиционирования воздуха, многочисленные пищевые технологические стереотипы, измеряемые сотнями тысяч и десятками миллионов. Эти жизненно важные системы активно используются и в настоящее время, хотя прогресс в экологически релевантных решениях не всегда очевиден.

Синтезированы и новые хладагенты с потенциалом глобального потепления не более десяти — гидрофторхлоролефины (ГФХО) [5]. В молекуле галоолефинов присутствует двойная связь углерод-углерод, что делает ее нестабильной в условиях атмосферы. Даже при наличии атомов хлора ГФХО озонобезопасны. Существуют системы, полностью функционирующие на ГФХО, но чаще — на смесях. В практику вошли галоолефины R1132(E), R1234zf, R1336mzz(E), R1234yf, R1233zd(E), R1224yd(Z), R1234ze(Z), R1234ze(E), R1234zd(E), R1123, смеси R32/R1234ze(E), R1234yf+R245d, R1123+R32, R1123+R134a, R744+R1234ze(E), R1234yf+R600a, R1234yf+R1234ze(E), R1234ze(E)+R32, R32+R161+R1234ze(E), R1234yf+R134a, R1234ze(E)+R134a и др.

Галоолефины, не содержащие атомов хлора, либо слабогорючи (A2L), либо огнеопасны (A3). Продукт разложения галоолефинов — трифторуксусная кислота (TFA). ГФХО производят эту кислоту в разы больше, чем гидрофторуглероды [6], а горение галоолефинов сопровождается образованием токсичного фтористого водорода

(HF) и еще более нежелательного фторфосгена (COF₂). Об опасности появления этих соединений в атмосфере Земли сообщается в сентябрьском номере журнала *Atmosfera* за 2022 г. Кислота попадает с дождем на Землю и, поскольку это чрезвычайно стойкий химический продукт, аккумулируется в реках, озерах, на влажных грунтах, в водных потоках. По оценкам Германского агентства по окружающей среде, предельная концентрация TFA в питьевой воде — 60 мг/л, однако уже 10 мг/л — значение, которое не может не вызывать озабоченности. Ввиду все более широкого применения ГФХО к 2036 г. этот далеко не нейтральный факт не подлежит забвению.

Исторический опыт показал, что применение синтетических рабочих веществ со временем перестало быть акселератором прогресса. Индустрия холода пережила далеко не безболезненные крушения надежд в отношении как гидрофторхлоруглеродов, так и гидрофторуглеродов. Похожая абберация не исключена и для ГФХО.

Периодически повторяющиеся негативные адаптационные деградации при использовании синтетических рабочих веществ естественно инициируют прогресс в использовании природных хладагентов. Оптимизм в этой сфере не был преобладающим. До 1930 годов выбора просто не было, он появился в тридцатые годы и продержался более 30 лет. Последствия не осуществившегося триумфа синтетических хладагентов индустрия холода прочувствовала в семидесятые годы прошлого века, но они не забыты и в столетии нынешнем.

Речь уже идет не о том, как слезть с синтетической иглы, а о глобальном переходе к аммиаку, диоксиду углерода, воде, воздуху, природным углеводородам (табл. 1) — харизматичным природным хладагентам [7, 8]. Сегодня для крупных холодильных установок промышленность предпочитает аммиак, для средних — диоксид углерода (каскадные или комбинированные схемы) и углеводороды (пропан, бутан). Для мелких холодильных установок в торговле, в коммерческом холоде удобны углеводороды, при кондиционировании воздуха — доминирует углекислый газ вплоть до систем мощностью 3–4 кВт.

К 2036 г. техника низких температур предполагает отказаться от галопроизводных предельных углеводородов с высокими показателями парникового эффекта и перейти к хладагентам с ПГП=150 и менее. Подобные показатели позволяют реализовать смесевые композиции — R444A, R445A, R744/R134a/R1234ze(E), R454A (R32/R1234yf),

R513A (R1234yf/R134a), R452B (R32/R125/R1234yf), DR23 (R32/R125/R134a/R1234yf) и др.

Ситуация естественно бивалентна, но все-таки позволяет рассматривать природные хладагенты как основные рабочие вещества второй половины XXI в. и формировать стратегию развития индустрии холода уже на основе целевых ориентиров и условий внутренней устойчивости, а не постоянно изменяющихся прогнозов.

Среди природных хладагентов долгожитель индустрии холода — **аммиак (R717)** [4, 9], который начали применять еще в XIX в. Можно вспомнить аммиачный компрессор, установленный Карлом фон Линде в Триесте в 1876 г. После завершения многолетней работы его торжественно установили в музей.

Аммиак токсичен. Запах аммиака ощущается при концентрации 1 мг/м³, а раздражающее воздействие — при 250 мг/м³. Пребывание в атмосфере, где в 1 м³ содержится 0,5–1,0 г аммиака, допустимо лишь короткое время. Реальная опасность здоровью возникает при наличии 2,5 г аммиака в 1 м³ воздуха. Последствия вдыхания аммиака — ожог легких и летальный исход, а попадание аммиака на поверхность пищевых продуктов делает их непригодными для употребления.

Аммиачные установки работают сегодня на судах, в системах длительного хранения пищевых продуктов, при этом используются современные решения с предельно малой заправкой хладагентом. Похоже они переживут и XXI в., так как реализуют самые высокоэффективные системы искусственного охлаждения.

Аммиак используют в системах с температурами от минус 45 до 10 °С холодопроизводительностью (Q_0) от 200 до 5000 кВт, хотя созданы установки с Q_0 менее 50 кВт. В ЕС при заморозке пищевых продуктов применение аммиака достигает 75 %. Аммиак служит и в тепловых насосах производительностью до 6 кВт, причем масса хладагента может не превышать 0,1 кг.

По стандартам ASHRAE аммиак должен иметь чистоту 99,98 % с содержанием воды менее 150 ppm, масла — менее 3 ppm и неконденсирующихся газов — менее 0,2 мг/г.

При сгорании аммиака образуется азот, тогда как при восплавлении ГФУ и ГФХО — вредные соединения. Нижний предел горючести аммиака в смеси с воздухом — 15 % об. Для УГВ, кстати, эта цифра колеблется от 1,3 % (R600a) до 2,1 % (R290). Аммиак не горит на открытом воздухе, только в замкнутом пространстве. Температура самовозгорания 650 °С. Минимальная энергия воспламенения аммиака — 14 МДж, в то время как для углеводородов — 0,26 МДж. Электроразряд в 440 В не воспламеняет аммиак.

В мире используют 3 млрд т NH₃ ежегодно, а в качестве хладагента — всего от 300 до 500 тыс. т. Потери аммиака раньше достигали 5–10 % от заправки, в современных системах — менее 1 %. Стоимость аммиака в России — рубли за 1 кг в сравнении с тысячами за современные синтетические хладагенты.

На эффективность работы аммиачной холодильной установки ощутимо влияет присутствие воды. Вода инициирует химические реакции, от последствий которых страдают клапаны и регуляторы, возникает коррозия со всем негативным сопровождением, ощутимо растут эксплуатационные расходы.

Один килограмм аммиака обеспечивает холодопроизводительность на 1/3 большую, чем 1 кг широко извест-

ного R22. Выработка холода аммиачными холодильными установками в 3–5 раз дешевле, чем для их фреоновых аналогов. Привлекают и более высокие коэффициенты теплоотдачи при кипении и конденсации, чем у фреонов. Аммиачные тепловые насосы экономичны. В тепловом насосе в Цюрихе для СКВ производительностью 5,6 МВт затраты топлива снижены на 85 % при соответствующем уменьшении выбросов CO₂ на несколько тысяч тонн в год. Воздушно-водяной тепловой насос с 3,5 кг R723 (азеотропная смесь 60 % NH₃ и 40 % диметилового эфира) позволяет нагревать воду до 65 °С при производительности 24 кВт с тепловым коэффициентом 4,2.

Применение аммиака требует специализированного персонала, аттестованного и медицински освидетельствованного, при круглосуточной работе и постоянном ведении документации. За многие годы складывается стойкое впечатление, что человечество не может позволить себе не использовать аммиак.

Широко известен **диоксид углерода (R744)** [10]. Потенциал глобального потепления CO₂ равен единице. При атмосферном давлении (P=0,1 МПа) диоксид углерода существует только в твердой фазе (сухой лед) при температуре минус 78,4 °С. Выше этой температуры твердая фаза переходит в газ. Особенность R744 — исключительно высокая объемная холодопроизводительность, что делает холодильную систему чрезвычайно компактной.

R744 не требует специальной утилизации, общедоступен, имеет низкую стоимость. Диоксид углерода в отсутствии воды неактивен. Давление в системе с углекислым газом весьма высокое, и вода извне не может проникнуть. Однако эта опасность не исключена при ремонте системы, в результате диффузии, из-за недостаточного осушения системы, при заправке компрессорным маслом, дозаправках CO₂ из емкостей, где доля воды могла оказаться достаточно высокой. Осушка даже более значима для диоксида углерода, чем для других хладагентов, и является главным условием для предотвращения замерзания воды и химических реакций. На реактивность R744 также влияют воздух, масла, оксиды, примеси, неметаллические включения, но крайне желательны осушители.

Термодинамические свойства обеспечивают высокую энергоэффективность систем на R744. Диоксид углерода имеет низкий предел концентрации в воздухе, не обладает запахом, т.е. CO₂ не сигнализирует подобно аммиаку о своем присутствии. Углекислый газ тяжелее воздуха (аммиак легче) и концентрируется внизу, что небезопасно для помещений с ограниченным объемом. Концентрация углекислого газа в воздухе, допустимая для обслуживающего персонала при 40-часовой рабочей неделе, составляет 5000 мг/кг (т.е. 0,5 %). Стоит заметить, что у аммиака это значение всего лишь 25 мг/кг.

Диоксид углерода можно получать из пищевого сырья (сбраживание) — био CO₂. Его рекомендуют для пищевых и медицинских установок. Углекислый газ, полученный из природного газа и пищевого сырья, может содержать также тяжелые металлы, канцерогены, циановодород, амины, угарный газ, циклические углеводороды, что небезопасно.

Харизма R744 однако не способна полностью заменить аммиак. Есть и нюансы взаимоотношений R744 и R717. В случае одновременных утечек CO₂ и аммиака образуется карбонат аммония, который катастрофически разрушает трубы теплообменных аппаратов.

Таблица 2
Воспламеняемость природных рабочих веществ

Хладагент	Температура воспламенения, °С	Предел воспламенения при 20 °С, % об.	
		нижний	верхний
R290	470	2	11
R1270	455	2	11
R600a	460	2	9
R717	630	15	30
Природный газ	650	5	15

Есть проблемы у CO₂ с маслами. При плотности масла меньше плотности CO₂ масло всплывает на поверхность, делая его отделение более сложным, чем для систем с аммиаком. Смешиваются с углекислотой полиэфирные масла (POE), что в принципе решает задачу с распределением масла. Полезно помнить, что масло POE крайне гигроскопично и его необходимо периодически заменять. Особенность CO₂ — высокое давление в системе до 100 бар и более, т.е. стоит иметь в системе специальную холодильную машину для снижения давления при остановке углекислотной установки.

Углеводороды широко используют в бытовых холодильных приборах, а также холодильных установках в диапазоне температур кипения от минус 50 до 10 °С. Углеводороды пожароопасны (табл. 2), требуют крайне осторожного обращения, что лимитирует массу заправляемого в систему хладагента. Заправка обычно не превышает 0,15 кг, но осваивают и системы с заправкой 1 кг, 2,5 кг и более. Углеводороды совместимы с минеральными и алкилбензолными холодильными маслами.

В промышленных системах охлаждения с температурами не ниже 0 °С интересно применение в качестве хладагента **воды (R718)**. Эти системы очень нужны, но их распространение сдерживает дефицит промышленных турбокомпрессоров, работающих на очень низких давлениях и с огромными объемными расходами.

Воздух (R729) привлекателен для систем кондиционирования воздуха в самолетах и других транспортных средствах при температурах до минус 40 °С.

Переход на природные рабочие вещества реален, тем более с учетом возросших цен на синтетические хладагенты и введенных санкций. Это эффективный и экономически оправданный способ ослабить эмиссию парниковых газов, стабилизировать энергобезопасность. Успешность подобных намерений многократно возрастает при энергетической оптимизации всей низкотемпературной системы.

В апреле 2023 г. Международная Академия холода (МАХ) отмечает 30-летний юбилей. История началась в 1992 г. в ленинградском холодильном институте (ЛТИХП), когда группа энтузиастов — А. М. Архаров, Б. А. Иванов, М. П. Кузьмин, И. И. Орехов и О. Б. Цветков направили в Минюст РФ ходатайство сперва о создании Академии холода. На общем собрании в апреле 1993 г. холодильщики высказались за ее преобразование в Международную Академию холода (МАХ). Минюст РФ инициативу одобрил. Все это проходило при активной поддержке РАН, академика И. А. Глебова, Нобелевского лауреата, академика Ж. И. Алферова, Газпрома и лично В. С. Черномырдина, академиком РАН Ю. С. Васильева и И. А. Рогова.

Сегодня в МАХ более 1700 представителей из десятков стран. Академия активно участвует в организации титульных международных и российских форумов, посвященных развитию индустрии холода, пищевым технологиям, рабочим веществам техники низких температур, разработкам систем КВ, органических циклов Ренкина, проблемам глобальной экологии. МАХ помогает развитию холодильного бизнеса, особенно активно эмпатируя императиве нашего времени — системам на природных холодильных агентах.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **UNEP, The Kigali amendment (106): the amendment to the Montreal Protocol agreed by Twenty-Eight Meeting of the Parties (Kigali, 10–15 October 2016), In UNEP website (on line), 2017.**
2. **Клименко, В. В.** Монреальский протокол и проблема глобального потепления климата планеты// В. В. Клименко, А. Г. Терешин// Холодильная техника. 1996. №5. С. 10–11.
3. **Максимов, Б. Н.** Промышленные фторорганические продукты// Б. Н. Максимов [и др.]. — СПб.: Химия, 1996. — 544 с.
4. **Цветков, О. Б.** Холодильные агенты// О. Б. Цветков. — СПб.: СПбГУНиПТ, 2003. — 216 с.
5. **Brown, J. S.** HFOs — new low global warming potentials refrigerants// J. S. Brown// ASHRAE Journal. 2009. V. 51 (8). P. 22–29.
6. **Garry, V.** The rising threat of HFOs and TFA to Health and the environment// V. Garry// Atmosphere. 2022. V. 9. P. 1–3.
7. **Дубровин, Ю. Н.** С чем вошла холодильная отрасль в непростой 2023 год// Ю. Н. Дубровин// Империя холода. 2023. № 1 (118). С. 22–24.
8. **Natural refrigerants a way of the future**// International Journal of Refrigeration. 2018. V. 92. P. IV–V.
9. **Саткевич, А. А.** Основной курс термодинамики// А. А. Саткевич. — Ленинград: изд-во Военно-технической Академии, РККА, 1925 г. — 271 с.
10. **Liquefied natural gases as energy for the future. Editorial**// International Journal of Refrigeration. 2022. V. 138. P. IV.
11. **Selecting on energy optimal cooling system using natural refrigerants**// International Journal of Refrigeration. 2022. V. 136. P. 184–208.
12. **R744 in food retail supermarkets**// International Journal of Refrigeration. 2022. V. 133. P. 326–333.