

Хладоны: быть или не быть?

Человечество эффективно борется с производством хладагентов

Сергей Ким

Облегчая жизнь и труд человека, плоды научно-технического прогресса почти всегда наносили урон природе. Эта закономерность прослеживается на примере хладагентов, или хладонов.

Что такое хладоны?

Хладоны, фреоны, хладагенты — эти термины хорошо знакомы не только специалистам, работающим в области

Многие химические вещества, созданные человеком, проникая в стратосферу, способны разрушать озоновый слой. Все они имеют общие свойства: инертны в тропосфере и активны в стратосфере, кроме того, они очень устойчивы, но под воздействием ультрафиолетового излучения распадаются на химически активные элементы, разрушающие озоновый слой.

холодильно-компрессорного оборудования и установок, но и простым обывателям. Пользуясь повседневно бытовыми приборами и товарами, потребители вряд ли задумываются о химических или физико-химических свойствах этих веществ, а также об их влиянии на окружающую среду.

Для экологов понятие хладоны имеет зловещий оттенок, так как ассоциируется с озоновыми дырами и глобальным потеплением.

Приносят ли эти вещества больше пользы или вреда? Можно без них обойтись или они незаменимы?

Не только холод

Холодильные агенты, являясь инертными, негорючими, простыми в производстве и хранении веществами, получили широкое применение в качестве:

- охлаждающих жидкостей в промышленных и бытовых холодильных агрегатах и кондиционерах;
- распылителей (пропеллентов) в аэрозольных баллончиках различного назначения;
- вспенивателей в производстве пенопластов и пенополиуретанов;

- инертных растворителей;
- реагентов для сухого травления при изготовлении интегральных схем;
- чистящих средств.

Некоторые хладоны применяют для синтеза фтормономеров и других органических продуктов, бромсодержащие хладоны используют в огнетушащих составах в качестве ингибиторов пламени и флегматизаторов горения углеводородов.

Хладон или фреон

За рубежом наибольшее распространение получило термин «фреон», в бывшем СССР наиболее широко использовался термин «хладон». Распространено и нейтральное название — хлорфторуглероды.

Хладоны, содержащие атомы хлора и фтора, имеют условное обозначение ХФУ (хлорфторуглероды, англ. CFC).

Если в молекуле хладона присутствуют атомы фтора, хлора и водорода, такие вещества имеют аббревиатуру ГХФУ (гидрохлорфторуглероды, англ. HCFC).

Обозначение ГФУ (гидрофторуглероды, HFC) означает наличие в молекуле хладона водорода и фтора. У перфторуглеродов (PFC) в молекуле присутствуют атомы углерода и фтора.

Таблица 1. Хронология событий

Годы	Создание хладагентов и запреты на их использование
1930–1931	Создание первого фреона (ХФУ)
1931–1956	Расширение сфер применения хладагентов
1974	Появление теории о связи истощения озонового слоя стратосферы с широким использованием человеком ХФУ
1970–1984	Обнаружение «озоновых дыр» над Южным полюсом. Основные виновники их образования — хладоны
1985	Подписана Венская конвенция по защите озонового слоя Земли
1987	Объем производства ХФУ в мире превысил 1 млн т
1987	Подписан Монреальский протокол, регламентирующий прекращение использования озоноразрушающих хладонов
1989	Вступил в действие Монреальский протокол
1996	Начал действовать запрет в отношении ХФУ хладагентов, согласно требованиям Монреальского протокола
1997	Подписан Киотский протокол в дополнение к Рамочной конвенции ООН об изменении климата, призванный снизить выброс парниковых газов в атмосферу

Типы хладонов

Основные типы хладонов и их влияние на озоновый слой:

- ХФУ, обладающие самым высоким потенциалом истощения озона. Хладагенты этого типа включают: R-11, R-12, R-13, R-500, R-502 и R-503.
- ГХФУ, например, R-22. Содержание атомов водорода в ГХФУ приводит к более короткому времени существования этих хладагентов в атмосфере по сравнению с ХФУ, в результате — меньшее влияние на истощение озонового слоя.
- ГФУ не содержат хлора. Они не разрушают озоновый слой и имеют короткий период жизни в атмосфере. ГФУ считаются долгосрочными альтернативными заменителями ХФУ и ГХФУ для большинства холодильных систем.

Таким образом, хладоны могут иметь различный химический состав, но выполняют схожие функции.

Экскурс в историю

Человек испытывал потребности в искусственном холоде издавна. Стремление как можно дольше сохранять продукты питания, без которых человечество не может существовать, стимулировало исследователей к работе в этом направлении. Используя аммиак, эфиры, сернистый ангидрид из-за токсичности, коррозионной активности и пожароопасности не устраивали потребителей. Необходимы были новые безопасные хладагенты.

История появления и распространения хладонов берет свое начало в 1928 году, когда в лаборатории американской корпорации General Motors Research был выделен и синтезирован химический элемент, получивший впоследствии название ТМ фреон-12. Вещество было практически нетоксичным, негорючим и не вызывающим коррозии. Кроме того, оно обладало множеством весьма привлекательных свойств, одним из которых были простота и дешевизна производства, которые быстро возвели его в ранг «газа столетия».

В 1930 году объединенными усилиями компаний General Motors Corporation (США) и DuPont (США) было начато промышленное производство фреона-12, тогда же вводится и всеобщее обозначение хладагента буквой R (R-12, ХФУ-12). Несколько позже, в 1949 году, компания DuPont становится полным собственником СП и крупнейшим производителем ХФУ-12.

В 1932 году корпорация Carrier Engineering Corporation начинает производство газа фреон-11 (ТМ Carrene N1). С этого момента появляются новые марки хладонов, объем их производства в мире растет значительными темпами.

Так, после фреона-12 были синтезированы хлорфторбромпроизводные метана, пропана и бутана. Эти вещества обладали уникальными свойствами: отсутствие токсичности и запаха, пожаро- и взрывобезопасность. Хладагенты R12 и R22 применяли в качестве аэрозолей в парфюмерной и лакокрасочной промышленности, в упаковках инсектицидов. Хладагент R113 оказался прекрасным растворителем и использовался для обезжиривания, а также в качестве реагента при химической чистке одежды. R11 широко применяли в качестве вспенивателя пенополиуретановой изоляции. Галоны (R12B1, R13B1, R114B2) — непревзойденные пламегасители.

Универсальность свойств хладонов привела к тому, что непосредственно в холодильной технике использовали не более 20–30 % от общего мирового производства подобных продуктов.

Фреоны позволили совершить своего рода холодильную революцию. Искусственный холод шагнул в дома всех жителей. В настоящее время миллиарды жителей не представляют жизни без домашних холодильников и морозильников, кондиционеров (особенно автомобильных), так как существенно

Таблица 2. Озоноразрушающие ХФУ и ГХФУ

Обозначение	Химическая формула	*ОРС	ПГП** (100 лет)
R11	CCl ₃ F	1,0	4 000
R12	CCl ₂ F ₂	1,0	8 500
R12B1	CClBrF ₂	3,0	–
R13	CClF ₃	1,0	11 700
R13B1	CBrF ₃	10,0	5 600
R21	CHCl ₂ F	0,04	–
R22	CHClF ₂	0,05	1 700
R113	CClF ₂ -CCl ₂ F	0,8	5 000
R114	CClF ₂ -CClF ₂	1,0	9 300
R115	CClF ₂ -CF ₃	0,6	9 300
R123	CF ₃ -CCl ₂ H	0,02	93
R124	CHClF-CHF ₃	0,023	480
R141b	CH ₃ -CCl ₂ F	0,11	630
R142в	CH ₃ -CClF ₂	0,06	2 000
R502	R22/R115	0,18	4 510
R503	R13/R23	0,5	11 900
R504	R32/R115	0,133	2 900

* Озоноразрушающая способность (ОРС, ODP) представляет собой соотношение между воздействием на озоновый слой того или иного вещества и воздействием на него аналогичной массы ХФУ-11. Таким образом, ОРС ХФУ-11 принимается за 1,0. К пяти учитываемым видам ХФУ относятся ХФУ-11, ХФУ-12, ХФУ-113, ХФУ-114 и ХФУ-115.

** Потенциал глобального потепления (ПГП, GWP) — коэффициент, введенный в Киотском Протоколе, который позволяет проводить равноценное сравнение различных парниковых газов с точки зрения их влияния на глобальное потепление и/или продолжительности их присутствия в атмосфере. Диоксид углерода используется как эталон, т. е. его коэффициент глобального потепления равен 1. ПГП может меняться с течением времени, поэтому в большинстве случаев применяется временной потенциал потепления 100 лет.

уменьшились потери при хранении и переработке пищевых продуктов.

Источник озоновых дыр

Однако спустя несколько десятилетий после начала промышленного выпуска хладонов, в 1974 году, впервые была обнаружена гипотеза, выдвинутая американскими химиками, о связи озоновых дыр с фреонами.

Согласно теории, главными виновниками гибели атмосферного озона являются атомы хлора, входящие в составе фреонов, которые под действием солнечной радиации отделяются от молекул синтезированных человеком химических веществ в результате химической ре-

акции. В июне 1974 года эту гипотезу обнародовала пресса. Через два года Национальная академия наук США официально поддержала данную гипотезу. А уже в 1977 году собравшиеся в Вашингтоне представители 32 стран, выработали первый план действий по защите озонового слоя и запрещению использования и производства фреонов-разрушителей.

Далее были приняты международные документы, способствующие постепенному снижению производства и полному запрещению ХФУ-хладагентов к 2010 году — Венская Конвенция (1985 г.), Монреальский Протокол (1987 г.), Лондонский Протокол (1990 г.), Киотская Конвенция (1997 г.).

Таким образом, с начала производства до момента официального признания наносимого хладонами вреда прошло 47 лет, а до первых реальных действий по ограничению и запрещению — 55 лет. В масштабах истории человечества это не такие уж большие цифры, но значительные объемы произведенных за этот

Таблица 3. Потребление ХФУ в мире в 1990–2005 гг.

Период	1990	1995	2000	2005	Прирост (1990–2005 гг.)
Потребление, тыс. т с учетом ОРС *	730,9	283,9	148,3	41,2	снижение в 17,7 раз

UNEP, 2007

Degussa СТАНОВИТСЯ Evonik.

Evonik Industries – новый мировой лидер в специальной химии. В основе наших оптимальных инновационных решений – 160 лет творческого опыта.

На наших специалистов и высочайшее качество полагаются клиенты более чем в 100 странах мира.

www.degussa-is-evonik.com

Evonik. Power to create.



период времени хладонов уже успели нанести серьезный урон.

Первые успехи

Итак, благодаря международным инициативам, мировое потребление ХФУ-хладагентов, представляющих наибольшую угрозу для озонового слоя, стало сокращаться. За период с 1990 по 2005 годы оно снизилось в 17,7 раз, достигнув в 2005 году 41,2 тыс. т с учетом ОРС (в 1990 году объем потребления превышал 700 тыс. т с учетом ОРС).

Среди регионов, в 2005 году основным потребителем ХФУ стал Азиатско-Тихоокеанский регион — 65,6 % от общемировых объемов, второе и третье место занимали Латинская Америка и Карибский бассейн — 16,4 %, Африка — 9,4 %.

Запрет — лучший стимул научных исследований

Вкусив все блага искусственного холода, человечество вряд ли захочет добровольно расстаться с этим удобством. Но если нельзя использовать одни вещества, то необходимо искать альтернативу. Первоначально большинство ХФУ были заменены на ГХФУ, которые получили весьма широкое распространение.

Далее появились переходные хладагенты, большинство которых представляли собой бинарные, тройные и даже четырехкомпонентные смеси известных фреонов. Производители синтезировали новые, озонобезопасные хладагенты. Безопасные смесевые композиции могут быть основаны на хладагентах R125, R32, R134a и R143a и других, в отдельных случаях к ним добавляют пропан, бутан, изобутан, диоксид углерода, эфиры.

Появление новых рабочих веществ потребовало срочного исследования их теплофизических свойств, стали появляться банки данных о свойствах хладагентов, экспериментальные и аналитические данные для некоторых новых

Таблица 5. Показатели ПГП некоторых природных хладагентов

Вещество	ПГП
Диоксид углерода	1
Этан	3
Этилен	3
Пропан	3
Аммиак	0
Циклопропан	3
Пропилен	3

Таблица 4. Потребление ГХФУ в мире в 1995–2005 гг.

Период	1995	2000	2005
Потребление, тыс. т с учетом ОРС	32,6	38,1	31,7

UNEP, 2007

Список на уничтожение

В число ГХФУ, применение которых будет поэтапно прекращено, входят ГХФУ-22, ГХФУ-123, ГХФУ-124, ГХФУ-133a, ГХФУ-141b, ГХФУ-142b, ГХФУ-225ca и ГХФУ-225cb.

видов, хотя изначально большинство свойств устанавливалось теоретическими методами.

Глобальное потепление на смену дырам

Казалось бы, все достаточно просто: ГХФУ полностью заменят ХФУ, и проблема решена. Однако озоновая тема оказалась тесно связана с глобальным потеплением.

ГХФУ разрушают озон в гораздо меньшей степени, нежели ХФУ, однако они обладают значительно большим потенциалом глобального потепления. Со временем некоторые виды ГХФУ попали под действие не только Монреальского протокола, но и Киотского.

В результате, применение гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ), которые использовались в качестве заменителей хлорфторуглеродов (ХФУ), с 2000 года стало сокращаться, достигнув в 2003–2004 годах около 28–29 тыс. т с учетом ОРС. Дальнейший процесс шел не так гладко. В 2005 году, благодаря увеличению использования этих веществ в Азиатско-Тихоокеанском регионе, был отмечен рост их потребления — до 31,7 тыс. т.

Успех в этом направлении зависит не только от международных организаций, но и от работы правительства, а также природоохранных организаций каждой отдельно взятой страны.

После подписания Киотского протокола стал исключительно актуальным вопрос о применении натуральных хладагильных агентов: аммиака, диоксида углерода, воды и углеводородов, ПГП для которых малы, по сравнению с синтетическими хладагентами.

Имеется множество положительных примеров использования природных хладагентов в различных сферах. Однако процесс перехода — далеко не сиюминутный, и может потребовать несколько лет и даже десятилетий.

Необходимо учитывать тот факт, что объемы выбросов парниковых газов той

или иной холодильной установки зависят не только от величины ПГП хладагентов: не менее важное значение имеет энергоэффективность установок. Может сложиться ситуация, что количество выбросов при производстве электроэнергии, потребляемой установкой, будет значительно больше возможной эмиссии парниковых газов от самого хладагента. Да и непосредственная эмиссия хладагента, обычные утечки, в каждой системе различны (разница весьма существенна — будь то домашний холодильник, промышленный или автомобильный кондиционер, либо целая коммуникационная сеть в супермаркете).

Таким образом, большинство экспертов считают, что решать проблему необходимо комплексно.

Но вернемся к хладагентам и озоновому слою.

Исключения

Как часто бывает, в любых правилах существуют исключения, этому факту нашлось место и в Монреальском протоколе.

Благодаря запретам, использование ХФУ в технологических целях практически прекращено, найдены альтернативные варианты и для иных сфер применения, однако остаются сферы, где человечеству пока не удается найти альтернативные озонобезопасные хладагенты. Если отдельно взятая страна сможет аргументировано доказать невозможность замены опасного вида хладагента, то использование этого вещества в особо важных целях могут разрешить. Например, такая ситуация произошла с ХФУ-113.

В 2008 году Российской Федерации разрешили использовать ХФУ-113 для нужд авиационно-космической промышленности в объеме 140 т, на 2009 год подана заявка на 130 т. Разрешение получено, но в этих случаях имеет место обязательная оговорка — при условии, что соответствующей рабочей группой экспертов не будет найден за этот период альтернативный вариант.

Кроме аэрокосмической сферы, использование ХФУ в 2008 году разрешено еще в дозированных ингаляторах. Обоснование для применения более гуманное: сохранение жизни человеку (дозированные ингаляторы широко применяются больными астмой). Данная сфера применения не подпадает под категорию основных видов применения, то есть их

использование может быть разрешено даже при наличии технически и экономически обоснованных альтернатив или заменителей, которые приемлемы с точки зрения окружающей среды и здоровья человека. Для Российской Федерации разрешенная цифра составила 212 т, для ЕС — 316 т (США подали заявку только на 2009 год — 282 т). Конечно, эти цифры не соизмеримы с миллионами тонн в 90-х годах.

Россия в мире

Показателен тот факт, что Россия не отстает в стороне от глобальных проблем. Еще в 1988 году СССР подписал Монреальский протокол, согласно которому к 1996 году в стране должно было быть прекращено производство озоноразрушающих веществ.

Российская Федерация была одним из крупнейших в мире производителей хладонов, пик производства пришелся на 1990 год — более 110 тыс. т, 20 % мирового объема производства. Потребителями хладонов являлись практически все отрасли промышленности. Производство хладонов с высоким разрушающим потенциалом озонового слоя было прекращено лишь в 2000 году, Россия постепенно стала переходить на озонобезопасные виды хладонов.

Прогноз

Ожидается, что восстановление озонового слоя начнется в предстоящее десятилетие благодаря уменьшению концентрации озоноразрушающих веществ, при условии полного соблюдения Монреальского протокола. Однако озоновая дыра над Антарктикой в 2005 году была почти такого же размера, как в 2000 и 2003 годах, когда она достигла рекордно больших размеров, что неудивительно, если учесть, что в атмосфере все еще велики концентрации хлора и брома. Кроме того, наблюдаемые в стратосфере изменения, связанные с повышенной концентрацией парниковых газов, могут задержать ожидаемое восстановление озонового слоя.

На некоторых российских предприятиях производство озонобезопасных хладонов уже освоено, на других — ведется их создание. Среди производителей можно отметить: «Галоген» (Пермь), «Каустик» (Волгоград), «Химпром» (Волгоград), «Кирово-Чепецкий химический комбинат» (Кирово-Чепецк), «Редкинский завод» (Тверская область), РНЦ «Прикладная химия». Несмотря на это, определенную долю рынка занимает импортная продукция.

Мировые производители хладонов — DuPont, Honeywell, Air Products and Chemicals, Inc. (США), Atofina Chemicals (Франция), Solvay fluor und Derivate GmbH. (Германия), Zhonghao New Materials Co. Ltd (Китай) и др.

Вместе с тем, несмотря на значительное и быстрое сокращение объемов применения озоноразрушающих хладонов,

принятие и действие международных соглашений, ситуация с озоновым слоем Земли стабилизируется не так быстро, как хотелось бы. Решение проблемы глобального потепления будет еще более сложным. Некоторые экологи считают подписанные документы малоэффективными, отмечают наличие в них политических аспектов и популистских мер, причисляют эти соглашения к инструментам экономического давления развитых стран на развивающиеся. При этом нельзя не отметить положительные результаты в снижении объемов потребления озоноразрушающих веществ, поиске новых более безопасных заменителей, и развитии новых технологий в промышленности.

Человечество научилось разрушать, но чтобы выжить, будет вынуждено научиться защищать себя. ■

Огнезащитные арматуры из Германии

PROTEGO® – огневые предохранители и резервуарное оборудование – гарантия безопасности и надёжности вложенных инвестиций в промышленной индустрии

Всемирная сеть специалистов предприятия - высокий технический уровень решения проблем. Сертификация по мировым стандартам, ГОСТ – сертификат, допуск РостехНадзор.



Посетите нас
StocExpo
Russia & the Baltic
Стенд N: 46

Контакты с экспертами Вашей безопасности через
PROTEGO® – сеть предприятий

Braunschweiger Flammenfilter GmbH
Industriestr. 11
D-38110 Braunschweig
phone.: +49 (0) 5307 / 809-0
fax: +49 (0) 5307 / 78 24
email: office@protego.com
web: www.protego.com

