УДК 536.24.08+621. 564.25

П.Т Петрик, Е.Ю. Старикова

К ВОПРОСУ ОБ ОЗОНОБЕЗОПАСНЫХ ХЛАДОНАХ

Хлорфторуглероды (ХФУ), впервые полученные в 1882 г., нашли практическое применение в качестве хладагентов в 30-х годах 20 столетия. В настоящее время их применяют в качестве пропеллентов в аэрозольных упаковках, вспенивателей, растворителей и др. Широкому применению ХФУ обязаны уникальным сочетанием свойств: они обладают высокой теплоемкостью, не горючи и не токсичны, т.е. практически безопасны в быту [1]. Большая часть ХФУ быстро попадает в атмосферу, а в результате циркуляционных процессов, по мнению большого числа ученых, и в стратосферу. ХФУ в стратосфере могут фотодиссоциировать под действием ультрафиолетового солнечного излучения с выделением атомов хлора, либо атомов других галогенов, которые цепным путем будут разрушать озон. Каждый атом хлора, появившийся в стратосфере, может уничтожить до 10^5 молекул озона. А озонный слой оказывает существенное влияние на свойства атмосферы и обеспечивает условия существования флоры и фауны на поверхности Земли [2].

Озоноразрушающая активность ХФУ определяется наличием атомов хлора в молекуле и оценивается *потенциалом разрушения озона ODP*. По озоноразрушающей активности хладагенты делятся на две группы:

- хладагенты с высокой разрушающей активностью ($ODP \geq 1{,}0$) – это хлорфторуглероды (ХФУ или, по международному обозначению, **CFC**) R11, R12, R13, R113, R114, R115 и др. (или иначе CFC11, CFC12, CFC13 и т.д.);

- хладагенты с низкой озоноразрушающей активностью ($ODP \leq 0{,}1$) – это гидрохлорфторуглероды (ГХФУ или, по международной обозначению, **HCFC**) R21, R22, R141b, R142b, R123, R124 (или иначе HCFC21, HCFC22, и т.д.) и др.

- хладагенты, не содержащие атомов хлора (фторуглероды **FC,** гидрофторуглероды **HFC**, углеводороды **HC** и др.) считаются полностью озонобезопасными (*ODP*=0). Таковыми являются R134, R125, R32, R23, R218, RR116, R717(аммиак) ит др. [3], а также R236 и R227.

Производство ХФУ в мире достигло значительных масштабов и в конце 70-х гг. превысило 1 млн. т. До 1980 г. основное место в общем объеме производства ХФУ в развитых странах занимали озоноактивные R11 и R12. Причем большая их часть, до 65-70%, приходилась на производство аэрозольных упаковок, 25-30% - на холодильную технику (в основном R12) и производство пенополиуретанов [4].

С конца 1970-х годов происходил поиск соединений, способных заменить ХФУ, не столь потенциально опасных для озоносферы. Монреальским Протоколом запрещено использование всех озоноопасных хладонов группы **CFC** с 1 января 1996 г. Для менее озоноопасных хладагентов группы **HCFC** установлены более отдаленные сроки – сокращение их производства и использования с 2005 г. и полный запрет с 2020 г. Это определило пути современного развития производства хладагентов на многие годы.

В результате принятых мер по регулированию потребления ОВР озоновый слой начал восстанавливаться и полное его восстановление ожидается к середине текущего столетия [5].

Основные требования к альтернативным хладагентам:

- *экологические* – озонобезопасность, низкий потенциал глобального потепления, негорючесть, нетоксичность;

- *термодинамические* – максимальная приближенность к заменяемым хладагентам по давлениям, температурам, удельной объемной холодопроизводительности, холодильному коэффициенту;

- *эксплуатационные* – термохимическая стабильность, химическая совместимость с материалами и холодильными маслами, достаточная взаимная растворимость с маслом для обеспечения его циркуляции, технологичность для применения;

- *экономические* – наличие товарного производства, доступные цены.

Практически невозможно выбрать альтернативный хладагент, отвечающий всем перечисленным требованиям, поэтому предпочтение следует отдавать таким, которые удовлетворяют принципиальным и определяющим требованиям. Альтернативными веществами могут быть чистые (простые) вещества и смеси. Предпочтение прежде всего отдается чистым веществам [3].

Как известно, парк холодильного оборудования, работающего на озоноопасном хладагенте R12, огромен, и заменить его в короткие сроки на новую озонобезопасную технику практически невозможно. Более реалистичным решением этой проблемы сегодня является перевод холодильного оборудования на смесь хладагентов со свойствами, близкими к свойствам R12, компоненты которой выпускаются отечественной промышленностью в достаточных объемах и имеют малую степень озоноактивности [6].

Можно с уверенностью сказать, что эпоха длительного господства в бытовых холодильных приборах одного хладагента, как это было с R12 в течение более 60 лет, не повторится. В настоящее время, к сожалению, ситуация такова, что никто не владеет оконча-

Таблица

Теплофизические свойства хладона R227 : M = 170 кг/кмоль; $P_{кр}$ = 29,8 Бар; $T_{кр}$ = 103,5 °С.

t, °С	ρ', кг/м^3	$\mu' \cdot 10^4$, Па ·с	λ', Вт/ (м·К)	c_p', кДж/ (кг·К)	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	r, кДж /кг	$\mu'' \cdot 10^6$, Па ·с	λ'', Вт/ (м·К)	c_p'', кДж/ (кг·К)
0	1487	3,6	0,08	1141	11,8	140	12,39	0,88	0,64
10	1451	3,14	0,075	1160	10,4	130,4	12,87	0,93	0,67
20	1413	2,78	0,071	1198	9,0	127,7	13,52	1,00	0,69
30	1375	2,45	0,066	1211	7,8	127,3	14,31	1,07	0,73

тельным решением проблемы экологически безопасного хладагента [7]. Поиск новых хладагентов, заменителей старых продолжается.

Авторами проведено изучение фторпроизводных пропана - хладона R236 (гексафторпропан $C_3F_6H_2$) и R227 (гептафторпропан C_3F_7H), описание свойств которых не обнаружено в литературе, в отличие от свойств давно и широко используемых в холодильной технике хлорсодержащих хладонов. Сообщение об изучении свойств нового хладона R236 представлено ранее [8].

Для расчета закономерностей теплообмена и использования новых хладонов в теплообменной аппаратуре необходимо знание не только их теплофизических свойств, но и коррозионной активности. Интерес к несодержащим хлор хладонам объясняется также их более высокой термостабильностью, так как в результате термического разложения фтор- и хлоруглеродов образуются фторо- и хлорводород, хлор и др., в присутствии которых коррозия конструкционных материалов протекает весьма активно. Чем выше содержание фтора в молекуле хладона, тем выше его термостабильность.

Свойства хладона R227 (таблица) предоставлены Институтом теплофизики СО РАН.

Основными теплообменными процессами, осуществляемыми при работе холодильной техники являются процессы конденсации и кипения различных рабочих тел. Нами были проведены исследования теплообмена при кипении и коденсации хладона R227 в диапазоне температур от +70°С до -17°С и соответствующих давлений и было установлено, что названный хладон устойчив к длительному кипячению (не разлагается, взрыво- и пожаробезопасен), не взаимодействует с испытанными нами материалами, используемыми в холодильных установках (латунь, алюминий АОО, сталь ШХ15, сталь 40, сталь 08Х18Н10Т, медь, паронит, фторопласт, стекло, кварцевое стекло) а, полученные значения коэффициентов теплоотдачи в соответствующих режимах имеют тот же порядок, что и для хладона R12 [9, 10]. Проведенные исследования показали, что озонобезопасный хладон R227 (C_3F_7H) может быть рекомендован к использованию в холодильных установках в качестве чистого рабочего вещества или компонента смеси рабочих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исидоров В.А.* “Озоновый кризис” и возможные экологические последствия его разрешения // Российский химический журнал. 2001. Т. XLV. № 1. С. 43-54.

2. *Тальрозе В.Н., Ларин И.К.* Химическая физика озонного слоя // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 3. С. 507-513.

4. *Гидаспов Б.В., Максимов Б.Н.* Проблемы применения фреонов в холодильной технике // Холодильная техника. 1989. №3. С. 2-4.

6. *Букин В.Г., Шуршев В.Ф., Данилова Г.Н.* Экспериментальное исследование теплообмена при кипении смеси R22 / R142b в испарителе холодильной машины. // Холодильная техника. 1996. №3. С. 10-11.

7. Факты о фреонах // Холодильная техника. 1997. №4. С. 34-35.

3. *Сапронов В.И.* Озонобезопасная холодильная техника // Холодильная техника. 1996. №4. С. 10-12.

5. *Смыслов В.И.* Семинар компании “Дюпон” в Москве // Холодильная техника. 2002. №7. С. 4-5.

8. *Петрик П. Т., Богомолов А.Р., Дворовенко И. В., Старикова Е.Ю., Петрик И.П., Дадонов П.В.* Определение свойств жидкого хладона R236 // Вестн. КузГТУ. 1998. №1. С. 31-33.

9. *Петрик П. Т, Старикова Е.Ю., Дворовенко И. В.,. Богомолов А.Р*. Кипение хладонов на трубах разной ориентации, помещенных в зернистые слои // ИФЖ. 2002. Т. 75. №1. С. 109-111.

10. *Петрик П.Т., Старикова Е.Ю., Дадонов П.В.* Исследование теплообмена при кипении хладона R227 на наклонных трубах // Вестн. КузГТУ. 2000. №6. С. 14-15.

Авторы статьи:

Петрик
Павел Трофимович
- докт. техн. наук, проф., зав. каф. процессов, машин и аппаратов химических производств

Старикова
Елена Юрьевна
- канд. техн. наук, доц. каф. процессов, машин и аппаратов химических производств