

Хладагенты, хладоносители и холодильные масла – ностальгия о будущем.
(О.Б. Цветков, СПбГУНиПТ, Санкт-Петербург)

Синтетические холодильные агенты – незначительная часть производимых в мире химических соединений. На пике своего расцвета в 1986 году в мире производили 1 млн. 300 тыс. тонн хладагентов – галогенопроизводных предельных углеводородов.

Эти вещества часто называют фреоны по фирменному названию первого синтезированного в 1928 году хладагента – фреона 12 – дихлордифторметана. В последние годы хладагенты обозначают как F-газы, либо как CFC-, HCFC- и HFC- хладагенты. Здесь: C – атом углерода, F – атом фтора, H – атом водорода, Cl – атом хлора в аббревиатуре CFC. Согласно классификации ИСО, хладагенты идентифицируют первой буквой английского слова Refrigerant и соответствующим числом. К примеру, фреон 12 – хладагент R12, вода – хладагент R718, аммиак – хладагент R717, пропан – хладагент R290.

Аммиака производят примерно 140 млн. тонн в год, хотя в холодильной технике используют порядка 500 тыс. тонн аммиака за год. Углеводородного сырья в мире производят еще больше.

Почему же холодильные агенты привлекли за последние четверть века столь пристальное и, временами, скандальное внимание общества, в принципе, скорее пользующегося холодом, чем озадаченного заботами о проблемах холодильной техники?

1970 г. – первый Всемирный геофизический год планеты. Проводились комплексные измерения температур, давления, влажности, облачности, магнитных полей, других параметров на континентах планеты, включая Арктику и Антарктику, запускали зонды, изучали параметры и состав верхних слоев атмосферы. К всеобщему удивлению, в стратосфере обнаружили молекулы трихлормонофторметана – фреона 11. Молекула фреона 11 – тяжелее воздуха (ее масса 137,37 кг/кмоль) и, естественно, загадкой стало, как она могла «залететь» в столь высокие дали. Информация заинтересовала не только ученых. В штате Орегон (США) буквально на следующий год после опубликования состава проб атмосферы запретили использование фреонов 11 и 12 в качестве пропеллентов. В свою очередь химики из Беркли (США) в 1974 г. высказали предположение, что молекулы R11 и R12 опасны для озона, образующего своеобразный пояс, защищающий Землю от жесткого ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 300 нм. По гипотезе М. Молина и Ф. Роуланда, под действием жесткого ультрафиолета атом хлора отделяется от молекулы фреона и, оказавшись на свободе, соединяется с молекулой озона. В результате молекула озона разрушается, образуя окись хлора и чистый кислород.

О гипотезе М. Молина и Ф. Роуланда вспомнили еще раз в 1985 году после публикации в журнале «Nature» статьи Дж. Формана о наблюдениях за атмосферой Земли с 1970 по 1984 год в районе английской антарктической

станции «Халли-Бей». Метеозонды подтвердили присутствие окиси хлора и отметили снижение концентрации озона над Антарктикой почти на 30 %. Подобный феномен пресса окрестила «озоновой дырой», а международные организации 22 марта 1985 года в Вене приняли Конвенцию по охране озонового слоя. В сентябре 1987 года в Монреале под эгидой ООН прошла конференция полномочных представителей стран, подписавших Конвенцию, которая приняла «Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой». В «Приложении А» к Протоколу в группу I озоноопасных веществ отнесены фреоны 11, 12, 113, 114 и 115, а в группу II – более опасные вещества, так называемые бромированные фреоны (галоны) 1211, 1301, 2402, молекулы которых включают еще более агрессивный для озона атом брома. Монреальский протокол приняли 16 сентября 1987 года. ООН провозгласила этот день «Днем защиты озонового слоя».

Из Монреальского протокола многие впервые осознали значимость потенциала ODP. Потенциал ODP характеризует степень разрушения озонового слоя и берется относительно потенциала ODP фреона 11, принятого за единицу. Термодинамические характеристики, химические формулы и потенциалы ODP озоноразрушающих фреонов, отнесенных Монреальским протоколом к разряду «регулируемых веществ», приведены в табл. 1 [1, 2].

Таблица 1

Озоноразрушающие CFC- и HCFC-хладагенты

Обозначение	Химическая формула	t_0 , °C	$t_{кр}$, °C	$P_{кр}$, бар	ODP	GWP
R11	CCl_3F	23,8	198,0	44,1	1,0	4000
R12	CCl_2F_2	-29,8	112,0	41,3	1,0	8500
R12B1	$CClBrF_2$	-3,7	154,5	41,24	3,0	–
R13	$CClF_3$	-81,4	28,8	38,7	1,0	11700
R13B1	$CBrF_3$	-57,7	67,0	39,85	10,0	5600
R21	$CHCl_2F$	8,7	178,45	51,9	0,04	–
R22	$CHClF_2$	-40,8	96,1	49,86	0,05	1700
R113	$CClF_2-CCl_2F$	47,6	214,1	34,1	0,8	5000
R114	$CClF_2-CClF_2$	3,8	145,7	32,6	1,0	9300
R115	$CClF_2-CF_3$	-38,0	80,0	31,6	0,6	9300
R123	CF_3-CCl_2H	27,9	183,7	3,67	0,02	93
R124	$CHClF-CHF_3$	-13,2	122,2	35,7	0,023	480
R141b	CH_3-CClF_2	32,2	204,4	42,5	0,11	630
R142b	CH_3-CClF_2	-9,8	137,0	41,4	0,06	2000
R502	R22/R115	-45,4	82,2	40,8	0,18	4510
R503	R13/R23	-88,7	19,5	43,6	0,5	11900
R504	R32/R115	-57,2	66,4	47,6	0,133	2900

Примечание к табл.1.: t_0 – нормальная температура кипения, °С, $t_{кр}$ – критическая температура, °С, $P_{кр}$ – критическое давление, бары

Мониторинг концентрации молекул фреонов в атмосфере Земли ведется с 1975 года непрерывно. Рис. 1, 2 иллюстрируют изменение концентрации озоноразрушающих фреонов CFC-12 (фреон 12), HCFC-22 (фреон 22), HCFC-142в (фреон 142в), HCFC-141в (фреон 141в) и озонобезопасных фреонов HFC-23 (фреон 23), HFC-152a (фреон 152a) и HFC-134a (фреон 134a).

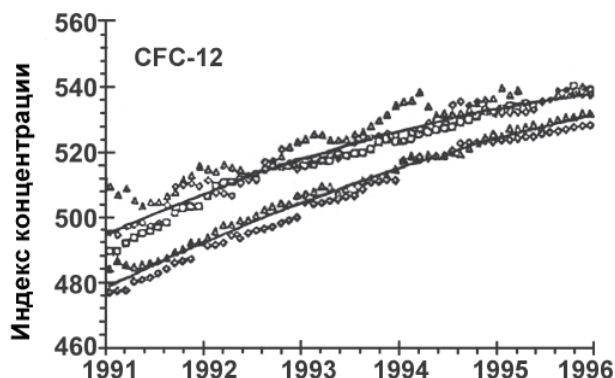


Рис.1. Изменение концентрации фреона-12 (CFC-12) в атмосфере Земли по годам (верхняя кривая – Южный полюс, нижняя кривая – средние широты).

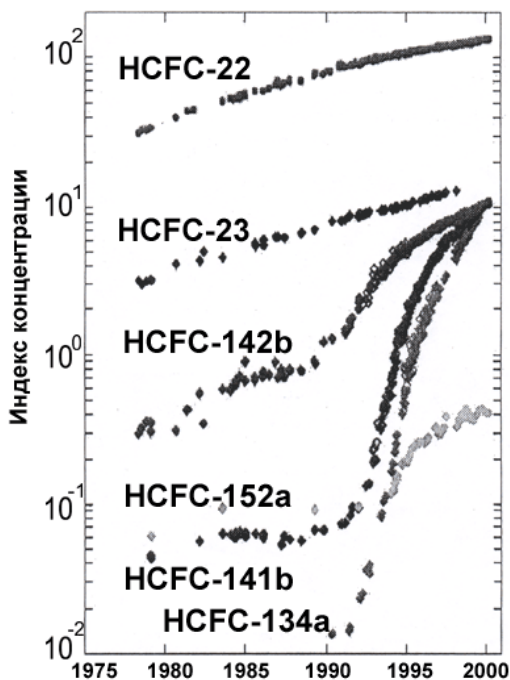


Рис.2. Концентрация синтетических HCFC и HFC хладагентов в атмосфере Земли (по годам).

Концентрации фреонов 11 и 12 к настоящему времени стабилизируются, особенно после 1.01.1996 г., когда производство и потребление R12 в развитых странах было запрещено. Этого нельзя сказать о фреонах 22, 23 и особенно о хладагентах R141в, R142в, R152а и R134а, концентрации которых в атмосфере заметно выросли [1–9].

В табл. 2 приведены характеристики новых – альтернативных синтетических хладагентов, молекулы которых не разрушают озоновый слой. Эти вещества обозначают как HFC-фреоны, в молекулах которых присутствуют только атомы водорода, фтора и углерода. В табл. 2 приведены достаточно перспективные хладагенты, включая хладагент R13I1, в молекуле которого содержится атом йода.

Таблица 2

Озонобезопасные синтетические хладагенты

Хладагент	Химическая формула	t_0 , °C	$t_{кр}$, °C	GWP
R23	CHF_3	-82,1	25,9	12000
R32	CH_2F_2	-51,7	78,2	550
R125	$\text{CHF}_2\text{-CF}_3$	-48,1	66,2	3400
R143a	$\text{CH}_3\text{-CF}_3$	-47,2	72,9	4300
R161	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$	-37,1	102,2	12
R218	C_3F_8	-36,6	71,9	8600
R134a	$\text{CH}_2\text{F-CF}_3$	-26,1	101,1	1300
R152a	$\text{CH}_3\text{-CHF}_2$	-24,0	113,3	120
R134	$\text{CHF}_2\text{-CHF}_2$	-23,0	119,0	1200
R13I1	CF_3I	-22,5	122,0	1
R227ea	$\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$	-15,6	102,8	3500
R236fa	$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	-1,4	124,9	9400
R245fa	$\text{CHF}_2\text{-CHF-CHF}_2$	15,1	154,1	950

В современной технике более востребованы, однако, смеси, чаще всего зеотропные, этих хладагентов. Напомним, что синтез нового альтернативного хладагента R134а происходил с целью заменить им хладагент R12. Это удалось, хотя по эффективности цикл паровой холодильной машины на R134а в области температур ниже +10°C может несколько уступать циклу на R12. В практике вначале просто заменяли R12 на R134а по схеме «in drop», т. е. в систему с R12 заправляли R134а. Оказалось, это недопустимо, поскольку необходимо перед заменой на R134а полностью удалить R12, затем очистить систему даже от следов R12 и минеральных масел, использовавшихся для смазки компрессора. Только после этого можно заправлять R134а в существующую систему, используя, кстати, новое синтетическое масло. Перезаправить оказалось необходимо миллионы холодильных машин, работавших на R12. Вместо R134а начали применять смеси, более толерантные к R12, и

особенно, к минеральному маслу. Часто их называют - «переходные» хладагенты. Особенно популярны смеси R22 с другими хладагентами, поскольку переzapравить систему с R12 на R22 невозможно: давление возрастает в 1,6 раза. Для снижения давления к R22, к примеру, добавляют R142b. Хладагент R142b горюч, поэтому его концентрация не должна в смеси превышать 25-30% по массе. Хладагент R22 менее растворим в маслах, чем R12, поэтому улучшить растворимость с маслами помогает добавление еще одного фреона R21. Подобные смеси разработаны в Астрахани и Санкт-Петербурге и, например, известны как «Астрон 12А», C10M1, «Астрон 12В», C10M2. В последней смеси место R142b занял R134a как пожаробезопасный хладагент. Массовый состав смесей C10M1: 5% R21, 65% R22 и 30% R142b, C10M2: 20% R21, 65% R22 и 15% R134a. Смесь R22 и R142b с добавкой 4% изобутана сертифицирована как хладагент R406A.

Перечень переходных хладагентов дан в табл. 3. Потенциал разрушения озонового слоя смесей незначителен, но все-таки больше нуля. Использование этих смесей – временно, чтобы существующее оборудование смогло доработать до окончания срока эксплуатации.

Таблица 3

«Переходные» холодильные агенты

Хладагент	Компоненты и состав, (масс. %)	ODP	GWP	t ₀ , °C
R401A	R22/R124/R152a 53/34/13	0,03	1080	-33,1
R401B	R22/R124/R152a 61/28/11	0,035	1190	-34,7
R401C	R22/R124/R152a 33/52/15	0,031	870	-28,4
R402A	R22/R125/R290 38/60/2	0,02	2570	-49,2
R402B	R22/R125/R290 60/38/2 (66/32/2)	0,03	2240	-47,4
R403A	R22/R128/R290 75/20/5 (74/20/6)	0,04	2670	-50,0
R403B	R22/R128/R290 56/39/5	0,03	3680	-49,5
R405A	R22/R142b/R152a/RC318 45/5,5/7/42,5	0,033	3300	-27,3
R406A	R22/R142b/R600a 55/41/4	0,053	1700	-32,4
R408A	R22/R125/R143a 47/7/46	0,026	3050	-46,3
R409A	R22/R124/R142b 60/25/15	0,05	1440	-34,2

Продолжение табл. 3

Хладагент	Компоненты и состав, (масс. %)	ODP	GWP	t ₀ , °C
R409B	R22/R124/R142b 65/25/10	0,05	1425	-35,2
R411A	R22/R152a/R1270 87,5/11/1,5	0,042	1440	-38,6
R411B	R22/R152a/R1270 94/3/3	0,045	1540	-41,6
R412A	R22/R142b/R218 70/25/5	0,052	>1300	-38,3
R509	R22/R218 44/56 (азеотроп)	0,032	>13600	-47,1
C10M1	R21/R22/R142b 5/65/30	0,05	1500	-31,0
C10M2	R21/R22/R134a 15/65/20	0,04	1500	-32,2

Хладагенты R12 и R22, R11 и R113 забудут, однако, не скоро. Число домашних холодильников в мире сотни миллионов, и основная часть их использует R12. В США работают чиллеры, содержащие десятки и сотни тонн R12. Миллиарды теплоизоляционных контейнеров из ресторанов быстрого питания «Макдональдс» покоятся на свалках и эммитируют озоноразрушающие R11, R12 или R113 в атмосферу. Китай производит R12 и обещал прекратить производство R12 к 2010 году. Согласно многочисленным поправкам к Монреальскому протоколу, к 2020 г. должно прекратиться производство R22, а в 2030 г. – его потребление. Для «слаборазвитых» Китая и Индии эти сроки объединены и сдвинуты на 2040 г. В Европе и в США процессы исключения R22, также как R142b, R141b, R123 и R21, закончат ранее 2020 года. Тем не менее, R141b еще используют как прекрасный вспениватель для высокоэффективной теплоизоляции, а R123 – в турбокомпрессорных холодильных установках.

Смеси хладагентов, не разрушающих озон, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Озонабезопасные смеси холодильных агентов

Хладагент	Компоненты и состав, (масс. %)	GWP	t ₀ , °C
R404A	R125/R134a/R143a 44/4/52	3260	-46,5
R407A	R32/R125/R134a 20/40/40	1770	-45,5
R407B	R32/R125/R134a 10/70/20	2285	-47,3

Продолжение табл. 4

Хладагент	Компоненты и состав, (масс. %)	GWP	t ₀ , °C
R407C	R32/R125/R134a 23/25/52	1525	-44,0
R410A	R32/R125 50/50	1725	-52,7
R410B	R32/R125 45/55	1490	-51,8
R413A	R134a/R218/R600a	1770	-35,0
R417A	R125/R134a/R600a	1950	-43,0
R507	R125/R143a 50/50	3300	-46,7
R508A	R23/R116 39/61	12300	-85,7
R508B	R23/R116 46/54	12300	-88,0
	R23/R32/R134a 4,5/21,5/74	1630	-42,2

Смесь, в отличие от однокомпонентного хладагента, имеет сервисную специфику, связанную даже с такой, казалось бы, рутинной операцией, как заправка низкотемпературной системы. Особенности сервиса важны для всех зеотропных бинарных смесей, тем более для незеотропных смесей с тремя компонентами. В смесях хладагентов опасны утечки, поскольку первой улетучивается низкокипящая фракция, которая может оказаться пожароопасной (например, фреоны R32, R152a). При утечках изменяется состав циркулирующей смеси, естественно, могут изменяться показатели ее работы. Смеси альтернативных хладагентов требуют синтетических масел. У зеотропных смесей появляется неизотермичность фазовых переходов, так называемые «температурные глайды». Глайды достигают 6–7 градусов. Умеренный температурный глайд имеет смесь R410A. Смесевые хладагенты практически перекрывают температурные области применения R22, R502 и низкотемпературных фреонов 13B1 и 503, т. е. пригодны до минус 80°C.

Предполагали фреоны 22 и 502 заменить хладагентом R125. Однако низкая температура критической точки R125 неблагоприятна для энергетических показателей циклов паровых холодильных машин. Лучше использовать смеси с R125. Компоненты смесей - озонобезопасные хладагентами R143a, R134a, R23 и R32. К примеру, у зеотропной смеси R410A глайд не превышает 0,2°C. В смеси всего два компонента: R32 и R125. Хладагент R410A близок к квазизеотропу, что упрощает заправку системы, исключает фракционирование при утечках.

Хладагент R22 применяют и сегодня весьма широко в системах с холодопроизводительностью от 1-2 кВт до многих мегаватт с заправкой R22 от 1–2 кг до нескольких тонн.

Наряду с потенциалом разрушения озонового слоя (ODP) важное значение имеет потенциал глобального потепления (GWP). Его значение берется относительно потенциала GWP диоксида углерода, принятого за единицу, и связано с радиационным форсингом парникового газа.

Вопрос о потенциале глобального потепления возник на Всемирном Саммите в Рио-де-Жанейро в 1992 году, когда международное сообщество обозначило главные экологические приоритеты, важные для безопасной жизни на Земле:

- глобальное потепление;
- потеря биологического разнообразия;
- загрязнение международных вод;
- озоновый слой атмосферы.

Саммит-92 рассмотрел прогнозы международной группы экспертов по изменению климата (IPCC) и сформировал Комитет представителей государств, подписавших Рамочную конвенцию об изменении климата Земли (COP). Главной опасностью для человечества определено глобальное потепление.

Заседания COP проходят с 1992 г. На третьем заседании Комитета в 1997 г. (COP-3) в Киото принят протокол, завершивший дискуссии о парниковых газах – виновниках глобального потепления. Ими названы: диоксид углерода, метан, оксид азота, HFC-хладагенты, FC-хладагенты (перфторуглероды) и шестифтористая сера. Хладагенты групп CFC и HCFC в Киотском протоколе не упомянуты, поскольку их ранее запретил Монреальский протокол.

Синтетические хладагенты, как парниковые газы, обладают мощными потенциалами глобального потепления (табл. 3 и 4). Так, потенциал глобального потепления R134a в 1300 раз превышает аналогичный потенциал диоксида углерода. Для зеотропа R404A этот рост составляет 3260 раз, для квази-зеотропа R410A – 1725 раз. Эмиссия 1 кг шестифтористой серы (хладагент R846) соответствует эффекту глобального потепления, эквивалентному эмиссии 24,9 тонн диоксида углерода. В одной из скандинавских стран на R846 ввели налог, оценив 1 кг CO₂ в 1,67 цента. Из-за этого стоимость 1 кг R846 возросла сразу на 415 долларов США.

На заседании COP-7 в Буэнос-Айресе (декабрь 2004 г.) Международный институт холода информировал о намерении снизить эмиссии F-газов наполовину к 2020 году. Эмиссии парниковых газов из домашних холодильников (БХП) по статистике не велики – не более 7% заправки. В стационарных системах кондиционирования воздуха (КВ) эти эмиссии - от 3 до 20% заправки, а в транспортных системах КВ выше – до 55-70%. В супермарке-

тах, где проложены километры труб холодильных систем, утечки хладагента по статистике достигают 40% от массы заправленного F-газа.

О присутствии парниковых газов в атмосфере Земли можно судить по табл. 5. Приведены цифры за 2000 г. и прогноз IPCC 2100 года.

Таблица 5

Парниковые газы в атмосфере Земли, % (IPCC, сценарий IS92a)

Годы	2000	2020	2100
CO ₂	65	70,1	75,8
CH ₄	18,5	16,4	13,8
N ₂ O	5,5	6,1	6,7
Хладагенты	10,0	7,2	3,7
Прочие	1,0	–	–

Согласно принятой гипотезы – основа глобального потепления – диоксид углерода. Его доля в семействе парниковых газов составляет уже 2/3 и возрастет до 3/4. Хронологию присутствия CO₂ в атмосфере Земли иллюстрирует табл. 6.

Таблица 6

Диоксид углерода в атмосфере Земли

Годы	1800	1900	1960	1970	1980	1990	2000
Население Земли (млрд.)	1,00	1,60	3,00	3,70	4,44	5,30	6,15
Антропогенная доля CO ₂ (в тоннах)	–	0,5·10 ⁹	9·10 ⁹	14·10 ⁹	20·10 ⁹	26·10 ⁹	30·10 ⁹
Содержание (об.) CO ₂ в атмосфере (ppm)	280	295	315	324	336	352	368
Мировое потребление энергии (эксаджоули = Дж·10 ¹⁸)	–	25	120	215	280	330	365

Доля диоксида углерода возросла с 280 ppm (объемных) в 1800 г. до 368 ppm (объемных) в 2000 году. Рост концентрации CO₂ коррелируется с ростом населения Земли и мировым потреблением энергии. Значимость антропогенного фактора в изменении концентрации CO₂ в 50-е годы впервые обосновали советские ученые Будыко и Кондратьев К.В. и подтвердили американские специалисты по климату Земли в 60-е годы XX века. Вопрос о де-

терминированности климата планеты возник и на первой конференции по экологии (Стокгольм, 1972 г.). В 1985 году прошла I-я Всемирная конференция по климату Земли, после чего появился Международный комитет по наблюдению за изменениями климата Земли (IPCC, 1988 г.). Сказать, что комитет IPCC был всегда единомышлен – значит недооценить чрезвычайную многофакторность проблемы. Арсенал IPCC – наблюдения за климатом и прогнозы, в том числе на основе этих наблюдений. Скептики, к примеру, помнят, как некоторые члены IPCC в разные годы доказывали сперва всеобщее похолодание, теперь – всеобщее потепление. Итогом согласования позиций являются официальные прогнозы IPCC. Первый прогноз IPCC был опубликован в 1990 г., а выдержкой из сценария IS92a IPCC явилась табл. 5. Прогнозы IPCC стали основой Рамочной конвенции ООН по изменению климата (UNFCCC), принятой Саммитом-92 [1–3, 9].

Прогнозы IPCC – драматичны. Предсказано: потепление атмосферы Земли, таяние снегов, подъем уровня океана на десятки метров, исчезновение островных государств, Голландии, Нью-Йорка, Лос-Анджелеса и Санкт-Петербурга, изменение направлений океанских течений, например, Гольфстрима, засуха в Южной Европе, дожди в Саудовской Аравии, таяние вечной мерзлоты и небывалые урожаи зерновых в Сибири. Одни прогнозам верят, другие – отрицают. Больше доверия однако к событиям текущим. К примеру, утончается лед в Арктике, и появились проблемы найти льдину для полярных станций СП, возникли линзы пресной воды в Арктике толщиной до 10 м, началось сползание материкового, толщиной до 4 км (этого раньше просто нельзя было предположить!), льда в океан в Западной Антарктиде. Зимнего периода в Сибири в последние годы не хватает для создания ледяных завес с помощью термосвай, осложнились все виды строительства на Крайнем Севере из-за проблем с вечной мерзлотой. Небывалая жара царил в Европе летом 2004 и 2005 г.г. На Север мигрируют чрезвычайно опасные вредители лесов, известные ранее только в южных широтах и вымерзавшие на Севере за зимний период. Летом 2005 г. температура на Земле Франца-Иосифа в Арктике достигала +15°C. Что бы не говорили, но климат действительно стал изменяться и, что самое беспокойное – чрезвычайно быстро.

Факторы, влияющие на климат Земли, в первом приближении расшифрованы в табл. 7.

Таблица 7

Факторы, влияющие на климат Земли

АНТРОПОГЕННЫЕ	ПРИРОДНЫЕ
Города	Вулканическая активность (SO ₂)
Существенные изменения природного ландшафта	Солнечная активность (протуберанцы, вспышки и т.д.)
Эмиссия SO ₂	Эль-Нино

Продолжение табл. 7

АНТРОПОГЕННЫЕ	ПРИРОДНЫЕ
Эмиссия парниковых газов (CO ₂ , CH ₄ , CFC, HFC, PFC, N ₂ O, SF ₆ тропосферный озон и др.)	Североатлантические циркуляции
Озоновые дыры	Случайные процессы

Воздействие парниковых паров на глобальное потепление можно оценить количественно. Рассматривают так называемый общий эквивалент глобального потепления (TEWI). В первом приближении, в TEWI два слагаемых [1, 3]:

$$TEWI = GWP \cdot M + \alpha \cdot B.$$

Первое – прямая эмиссия M кг парникового газа в атмосферу. Второе – косвенное и учитывает общее число кВт·ч электроэнергии B , использованное холодильной системой за время ее функционирования. Коэффициент α показывает количество диоксида углерода, выделяемое при производстве 1 кВт·ч электроэнергии. При сжигании углей $\alpha \approx 1$, при сжигании мазута $\alpha \approx 0,6$. Электроэнергия, полученная с помощью гидростанций, атомных станций, ветряков, приливных, геотермальных и солнечных электростанций имеет $\alpha = 0$.

При расчетах TEWI учитывают также факторы, еще более косвенно связанные с парниковым эффектом: энергозатраты на производство металла и пластмасс для холодильной установки, на производство самого хладагента, его сбор, хранение, регенерацию и возможное уничтожение, затраты на производство тепловой изоляции и т. д. Учитывают, к примеру, и эмиссию парниковых газов, диффундирующих из изоляции холодильника в атмосферу [3].

Энергетически совершенный цикл по расчетам TEWI может проиграть циклу менее совершенному. Довлеет фактор экологической безопасности рабочего вещества. Так, например, для цикла автомобильного кондиционера термодинамика на хладагенте R134a лучше в сравнении с циклом на CO₂. С другой стороны, потенциал глобального потепления R134a в 1300 раз превышает потенциал диоксида углерода. В случае утечек хладагента, которые в автомобильных кондиционерах достигают 30–50% от заправки, TEWI цикла с CO₂ становится меньше TEWI цикла на R134a. Энергоэкологический анализ предпочтению в этом случае отдает циклу кондиционера на CO₂.

Европа весьма непреклонна в решении проблем глобального потепления. Речь идет о запретительных мерах уже законодательного порядка в отношении F-газов: R21, R22, R141b, R142b и R123. “Сия чаша” затронула и озонобезопасные хладагенты R134a, R125, R32, R143a, R152a, R23, смеси

R404A, R407C, R410A, R507 и др. Предлагают обязательные ежегодные проверки утечек, причем частота проверок будет колебаться от ежемесячных и ежеквартальных до одного раза в полугодие или в год. Планируются штрафные санкции за утечки.

Россия ратифицировала Киотский протокол в декабре 2004 г., после чего сам протокол наконец вступил в юридическую силу с 15 февраля 2005 года. Ратификация предусматривает создание национальной системы оценки антропогенных выбросов, национальную инвентаризацию выбросов парниковых газов, создание национального реестра парниковых газов и кадастра загрязнений, разработку механизма мониторинга выбросов. Квоты на выбросы парниковых газов сегодня можно продать и купить. По сообщениям прессы, Датское агентство по охране окружающей среды покупает в России квоты на 20 млн. евро, по цене шесть евро за 1 тонну диоксида углерода.

По замыслу, Киотский протокол инициирует применение природных хладагентов: вода, воздух, углеводороды, диоксид углерод и аммиак (табл. 8).

Таблица 8

«Природные» хладагенты

Хладагент	Обозначение	Хим. формула	М, кг/кмоль	T ₀ , К	T _{кр} , К	P _{кр} , 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
Циклопропан	RC270	C ₃ H ₆	42,08	197,15	397,80	5,495
Циклопентан		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

Природные хладагенты должны прийти на смену R404A, R134a, R407C и др., снизить заправку хладагентом и обеспечить экономию электроэнергии. Хладагент HFC-134a в бытовых холодильных приборах заменяют на изобутан. Вспениватель R141b заменяют на циклопентан. В установках, где еще применяют HFC- и HCFC-хладагенты, всеми возможными методами снижают массу заправки, предельно минимизируют утечки парникового газа. Хладагент R22 сегодня заменяют на R404A, R407C, в последние годы на R410A.

Хладагенты R134a, R22, R123 остаются в системах кондиционирования воздуха, где особо жесткие требования к безопасности в условиях возможных чрезвычайных ситуаций и терактов.

Снижения TEWI можно добиться разработкой компрессоров под конкретный хладагент. Такой компрессор в сочетании с переменной частотой вращения электродвигателя может сэкономить, по оценкам фирм, до 30% электроэнергии. Переход с R134a на R600a в бытовых холодильных приборах и с R134a на R744 в автомобильных кондиционерах особенно энергетически выгоден при использовании высокоэффективных, ориентированных именно на эти хладагенты, компрессоров. Норвежцы планируют переоборудовать несколько сотен тысяч автомобильных кондиционеров воздуха на R744. Диоксид углерода перспективен в каскадных низкотемпературных схемах для температур ниже минус 33°C. При температурах выше минус 33°C в системах промышленного холода вне конкуренции остается аммиак. Отметим, что 95% промышленных холодильников по статистике в Европе – на аммиаке. Диоксид углерода вне конкуренции в качестве низкотемпературного хладоносителя. Каскадная установка на R717 и R744, созданная в Голландии, к примеру, сэкономила 15% электроэнергии и на 30–40% позволила снизить эквивалентную эмиссию парниковых газов.

Аммиак, углеводороды и диоксид углерода прекрасно работают в циклах тепловых насосов. Однако, и здесь важнейший вопрос – безопасность эксплуатации. Проще безопасность реализовать в циклах с диоксидом углерода. Рынок тепловых насосов – один из самых динамичных в мире. В ФРГ число теплонасосных установок выросло за 2004 год на 30% и превысило сто тысяч единиц. Снижение эмиссии в эквиваленте CO₂ в этом случае достигает сотен тысяч тонн в год в сравнении с отоплением на базе нефтяных бойлеров. Интересно применение новой азеотропной смеси аммиака с диметиловым эфиром (E170) – хладагент R723. С этим хладагентом достигают снижение температуры нагнетания на 20–25°C, улучшается растворимость хладагента в масле, увеличивается объемная холодопроизводительность. Хладагент R723 по некоторым литературным данным позволяет использовать даже медные трубопроводы. По данным разработчиков, экономия в одноступенчатом цикле паровой холодильной машины на R723 достигает 7% энергии.

Холодильная и климатическая техника в развитых странах потребляет до 15% и более производимой в год электроэнергии. В США подобные затраты просто превышают всю энергию, производимую во Франции за год. Один процент экономии энергозатрат холодильных установок Канады, например, может сохранить 100 000 тонн нефти в год. Емкость рынка холодильного и климатического оборудования Евросоюза сегодня 30 млрд. евро, причем только в Германии – 10 млрд. евро. Темпы роста этого рынка в отдельных странах – 20-30% в год. В России наблюдается устойчивый темп роста – 25% в год.

27 июля 2005 года подписано региональное соглашение «Азиатско-Тихоокеанское партнерство чистого развития, энергетической безопасности и изменения климата». Его подписали США, Япония, Австралия, Южная Корея, Китай и Индия. Соглашение о Партнерстве – противовес Киотскому протоколу. Положения Киотского протокола рассчитаны до 2008–2012 г.г. Для стран, подготовивших Партнерство, эти сроки - факультативны. Страны, ратифицировавшие Киотский протокол, сегодня эмитируют примерно 60% общей массы парниковых газов. Страны Партнерства – около 40%. Попытка сторон договориться в Монреале осенью 2005 года не удалась. Видимо, говорить о соглашении ранее 2008–2012 г.г. между двумя группами преждевременно.

Суммируя требования к холодильным агентам в современных условиях, можно сформулировать следующий формат показателей [1– 9]:

- озоноразрушающая способность (ODP);
- потенциал глобального потепления (GWP);
- токсичность;
- пожаро- и взрывоопасность;
- легкость в обнаружении утечек;
- критические параметры и термодинамические свойства;
- свойства переноса;
- теплообменные характеристики;
- температуры замерзания и термического разложения;
- растворимость в смазочных маслах;
- совместимость с применяемыми в машиностроении материалами и водой;
- стоимость.

Природные хладагенты часто называют несколько романтично «green-gases» – зеленые газы, хотя нельзя забывать, что они токсичны, пожаро- и взрывоопасны. В табл. 9, к примеру, речь идет о горючести паров хладагентов в смеси с воздухом.

Таблица 9

Пожаро- и взрывоопасность хладагентов

Показатели	Хладагенты			
	R290	R600a	R717	R152a
Нижний предел горючести в смеси с воздухом, % об.	2,1	1,3	15,0	3,9
Верхний предел горючести в смеси с воздухом, % об.	9,5	8,5	28,0	16,9
Температура самовоспламенения, °С	466	455	651	–
Энергия самовоспламенения, Дж	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,68	0,22

При наличии чуть более одного процента по объему в воздухе изобутана, происходит возгорание. Для аммиака нижний предел на порядок выше, и возгорание происходит при 15% по объему аммиака. Аммиак, кстати, – боевой отравляющий газ. Уже 1000 мг аммиака в 1 м³ воздуха вызывает поражение легких человека, а 2–2,5 г аммиака в одном кубометре воздуха при вдыхании означают летальный исход.

Требования к минимизации заправки хладагента, в том числе в системах с синтетическими хладагентами, расширяющееся использование аммиака и углеводородов, их особые непростые свойства, возродили интерес к косвенным системам охлаждения, использующим промежуточные хладоносители.

Хладоносители выбирают по следующим показателям: температуре замерзания и кипения, теплофизическим свойствам, коэффициентам теплоотдачи, гидравлическим потерям при транспортировке, запаху, воспламеняемости, токсикологическим и наркотическим свойствам, воздействию на окружающую среду и здоровье человека, коррозионной активности, летучести, склонности к пенообразованию, стоимости. Среди хладоносителей: вода, глицерин, пропиленгликоль, этиленгликоль, хлориды магния, натрия, кальция, лития, этанол, метанол, карбонаты, ацетат и формиат калия, сахара, бисшофит, силоксаны. Хладоносителями являются аммиачная вода и диоксид углерода. Правда, в случае с CO₂ имеется небольшое избыточное давление, поскольку в тройной точке CO₂ при –56,57°С упругость паров превышает 0,5 МПа. Характеристики ряда хладоносителей сведены в табл. 10.

Таблица 10

Свойства хладоносителей

Название или торговая марка	t _з , °С	μ·10 ⁶ , Па·с	c _p , кДж/кг	λ, Вт/(м·К)	ρ, кг/м ³	Примечание
Водный раствор NaCl (23,1 % по массе)	–21,2	5750	3,308	0,520	1175	При –15 °С; ρ – при 15 °С;
Водный раствор CaCl ₂ (29,9 % по массе)	–55,0	22560	2,659	0,488	1286	При –30 °С; ρ – при 15 °С;
Водный раствор этиленгликоля (38,8 % по массе)	–26	11080	3,46	0,454	1050	При –15 °С; ρ – при +15 °С;
Асол-К	–57 - –59	7650 - 7670	3,486	0,563	1483 - 1490	При 20 °С;
Нордвэй-ХН-40	–40	41300	2,97	0,431	1240	При –30 °С;
Тосол А-65	–53	4030	3,101	0,39	1077	При 20 °С;

Продолжение табл. 10

Название или торговая марка	t_3 , °C	$\mu \cdot 10^6$, Па·с	c_p , кДж/кг	λ , Вт/(м·К)	ρ , кг/м ³	Примечание
Тосол А-65 (окончание)						μ – при 27 °C
Дихлорметан, CH ₂ Cl ₂	-96,7	759,7	1,110	0,165	1374	При -30 °C; насыщенн. жидкость
Вода	0	1299,2	4,193	0,586	999,7	При 10 °C
Этанол (раствор в воде, 96 % по объему)	-114,5	1799	2,332	0,183	824,4	При 0 °C
Метанол	-98,0	817	2,42	0,210	810	При 0 °C
Диоксид углерода	-56,57 (тройная точка)	144,8	2,095	0,135	1045,9	При -23 °C
Этиленгликоль	-15,6	9566	2,474	0,256	1100,8	При 40 °C
Глицерин	-18	330000	2,45	0,281	1250	При 40 °C
Водный раствор пропиленгликоля (40,0 % по массе)	-20,5	15600	3,740	0,388	1043	При -4 °C
Syltherm XLT	-111,0	4800	1,495	0,115	897	При -40 °C
Freezium	-30	4842	2,94	0,48	1248	При -15 °C
Neogel	-63	69300	2,94	0,458	1260	При -40 °C
Thermogen VP 1869 PUR	-80	24700	2,165	0,16	988	При -40 °C
Tyfoxit 1.24	-55	80830	2,771	0,405	1264	При -40 °C
Dowtherm J	-86	2880	1,664	0,138	907	При -40 °C
Gilotherm D12	-70	6240	1,875	0,134	804,6	При -40 °C
d-limonene	-73	2200	1,58	0,131	882	При -40 °C
HYCOOL 50	-55	37000	($c_p \cdot \rho$) 3320 кДж/ (м ³ ·К)	0,39	–	При -40 °C

Здесь: t_3 – температура замерзания; μ – коэффициент динамической вязкости; c_p – теплоемкость; λ – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность.

Хладоносители не безупречны. Этиленгликоль обладает токсичностью, не безопасен для окружающей среды, не рекомендуется для охлаждения напитков и пищевых продуктов. Пропиленгликоль является пищевой добавкой (E1520), растворим в воде и спиртах, гигроскопичен. В интервале температур от +2 до -20°C пропиленгликоль для предприятий пищевой промышленности один из достаточно безопасных хладоносителей. Этанол пожароопасен, летуч. Метанол при тех же недостатках крайне опасен для человека. Высокой вязкостью обладают водные растворы глицерина, особенно при низких температурах. При использовании глицерина не исключены проблемы с коррозией и с уплотняющими материалами. Высокие значения pH имеет карбонат калия (K_2CO_3) и сравнительно высокую эвтектическую температуру (около -37°C). Как хладоносители, перспективны водные растворы формиата калия (HCOOK) и ацетата калия – соль уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$).

У хладоносителей на водяной основе прекрасные теплофизические характеристики, поэтому сегодня большинство хладоносителей – водные растворы. Существуют однако и безводные – синтетические хладоносители. Водные растворы неорганических солей, спиртов и гликолей недороги, стоимость синтетических хладоносителей существенно выше. Объемная теплоемкость водных растворов на 50–60% выше объемной теплоемкости неводных хладоносителей. Теплопроводность водных растворов (в 2-3 раза), их коэффициенты теплоотдачи выше в сравнении с аналогичными показателями синтетических хладоносителей. Тем не менее синтетические хладоносители имеют важное преимущество – меньшую вязкость, особенно при низких температурах, что позволяют достигать турбулентных режимов течения в трубах и каналах. Неоспоримое достоинство неводных растворов – их коррозионная пассивность. Водные растворы солей натрия, кальция и магния не ядовиты, не токсичны, хотя их высокая концентрация может повредить пищевые продукты, быть даже опасной для пищевода человека при попадании раствора внутрь.

Ахиллесова пята водных растворов (рассолы) – высокая коррозионная активность. Скорость коррозии достигает 1 мм в год и более. Наблюдается неравномерность коррозии трубопроводов и теплообменной аппаратуры из углеродистой стали, появление язвенной коррозии, щелевой коррозии, растрескивание даже аустенитных хромоникелевых сталей, точечная и язвенная коррозия. Подвергается коррозии алюминий, хотя скорость коррозии цветных металлов и алюминиевых сплавов в обычных условиях невелика – сотые доли миллиметров в год. Коррозия интенсивна в открытых рассольных системах, где много кислорода воздуха, особенно на границе раздела рассол – воздух. Продукты коррозии обычно накапливаются и откладываются на стенках трубопроводов. Это опасно, т. е. хладоноситель может проникнуть в охлаждаемые напитки и пищевую продукцию, активизировать процессы коррозии. По статистике, до 0,1% циркулирующего хладоносителя проникает в

охлаждаемые напитки. Напитки, естественно, также проникают в хладоносители.

Свойства хладоносителей улучшают ингибиторами. Известны ингибиторы коррозии: бензотриазол, оксихинолин, толитриазол, бура, алкасиликаты, карбонат натрия, сахара, нитраты солей, пеперидин. Ингибиторы не безопасны. На скорость коррозии влияет pH раствора. У щелочных растворов коррозия меньше, однако величина pH более 8,5-10 скорее нежелательна. Низкая коррозионная активность характерна для растворов пропиленгликоля, этиленгликоля и глицерина в воде. Высокие pH у растворов ацетатов и карбонатов. Исключительно коррозионноактивны – водные растворы солей лития.

Воду, как хладоноситель, применяют для температур +6 - +8°C и несколько ниже, но выше 0°C. Низкотемпературные системы заправляют водными растворами солей или синтетическими хладоносителями. Перспективно использовать в качестве хладоносителя жидкую углекислоту. В промышленных системах применяют также дихлорэтан, трихлорэтилен, толуол, изопентан и др. соединения, имеющие резкий запах, к тому же огнеопасные, не безвредные для человека и среды.

Экологически безопасен жидкий диоксид углерода. Вязкость диоксида углерода в тройной точке в восемь раз ниже вязкости воды и более чем в сто раз ниже вязкости водного раствора хлористого кальция (29,9% соли по массе) при -55,0°C. Жидкая углекислота обеспечивает высокие коэффициенты теплоотдачи, небольшие гидравлические потери при транспортировке по трубопроводам, исключительную компактность систем, возможность использовать медные трубопроводы. Не нужно только забывать, что в системах с CO₂ поддерживают избыточное давление (в тройной точке диоксида углерода давление выше атмосферного).

В последние годы появились водные растворы солей калия: Нордвэй ХН, Tyfoxit, Freezium, Nусool и др. Эвтектическая температура формиата калия порядка -60°C при 53% массового содержания соли в растворе. Растворы формиата калия имеют вязкость немного ниже, чем растворы ацетата калия и гликолей. Ацетат калия и формиат калия не опасны для человека и окружающей среды, более того, являются биоразлагающимися веществами: через 15 дней формиат калия по данным фирм-производителей разлагается на 90% при попадании в окружающую среду. Растворы солей калия не вызывают разрушения слизистых оболочек человека и легко смываются водой. Растворы этих солей коррозионно малоактивны: темпы коррозии не превышают тысячных долей миллиметра в год. Растворы солей калия, однако, плохо сосуществуют с некоторыми мягкими припоями, цинком, гальваническими покрытиями

Из низкотемпературных хладоносителей известны растворы в воде этилкарбатола (марка «Экосол»). Эти растворы химически не активны, их коррозионные свойства соответствуют требованиям ГОСТ 28084-89. Вяз-

кость экосолов – на уровне вязкости растворов этиленгликоля и хлористого кальция. Рекомендуют эти хладоносители до температур -60°C . По мере снижения температуры объем экосола, по данным фирм, уменьшается, т. е. разрыв трубопровода при замерзании хладоносителя в системе не опасен.

В 1967 г. аспирант профессора Ленинградского технологического института холодильной промышленности Курылева Е.С. Чижиков В.А. зарегистрировал изобретение «Способ охлаждения различных объектов». Чижиков В.А. предложил использовать в низкотемпературных системах двухфазный хладоноситель. Двухфазная система получается при охлаждении водных растворов солей ниже эвтектической точки. Микроскопические кристаллы льда не мешают при этом перекачке раствора по трубопроводам, но значительно повышают аккумулирующую способность системы, за счет теплоты плавления льда (при 0°C – 335 кДж/кг). При содержании льда в двухфазной системе 20–25% по объему, с учетом собственной теплоемкости, энтальпия раствора достигает величин 100 кДж/кг и более, превышая энергетические возможности однофазных хладоносителей (рис. 3).

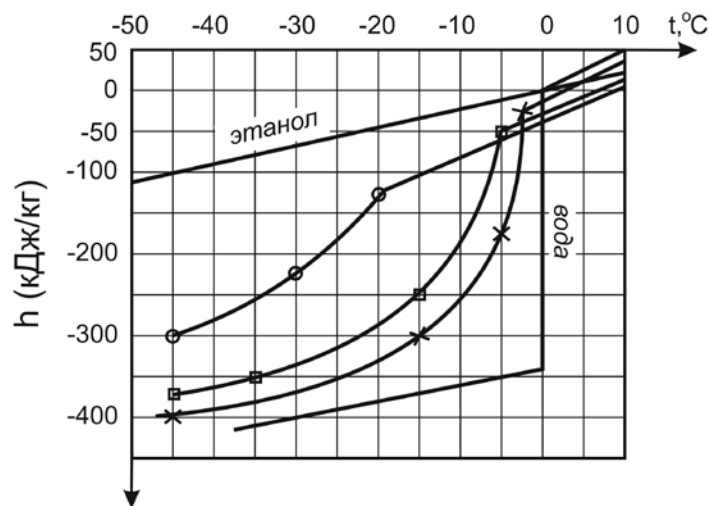


Рис.3. Энтальпия системы вода-этанол

(\times – $x_{\text{мас.}} = 0,05$; \square – $x_{\text{мас.}} = 0,10$; \circ – $x_{\text{мас.}} = 0,10$; x – массовая доля этанола в растворе).

Жидкая фаза разделяет кристаллы льда, что позволяет избежать образования снежных комков. Перекачке поддаются даже суспензии, содержащие до 60% льда по объему и реализующие низкотемпературные уровни, требуемые для техники умеренного охлаждения. При наличии 20–25% льда по объему двухфазная система раствор-лед ведет себя как ньютоновская жидкость. Если концентрация выше 25% система проявляет свойства псевдоэластичного неньютоновского флюида. Фазовый переход лед-вода обеспечивает высокие коэффициенты теплоотдачи. Исследования показывали, что интенсив-

ность теплоотдачи возрастает с увеличением доли льда, причем иногда даже в большей степени, чем от увеличения скорости движения хладоносителя [6].

Коэффициент теплопроводности двухфазной системы, естественно, выше аналогичных значений для гомогенного раствора, но и вязкость гетерогенного раствора тоже возрастает. Грамотный учет этих, в целом, альтернативных тенденций позволяет получать энергоэффективные технологические решения. В литературе двухфазные системы Чижикова В.А. теперь называют «айс-сларри», «жидкий лед» и т. д. Айс-сларри применяют для аккумуляции холода и транспортировки растворов с температурами до -35°C в системах фризеров, охлаждаемых прилавков, для охлаждения рыбы и мяса, пива и молочных продуктов, для хранения пищевых продуктов, для получения искусственного снега, пожаротушения, в системах холодильного транспорта, в супермаркетах и системах комфортного кондиционирования воздуха. В спортивном комплексе университета в Ричмонде (США) площадью 17600 м^2 , к примеру, установлено 6 генераторов айс-сларри по 225 кВт каждый. В небоскребе «Хербис-Осака», построенном в 1997 году, площадью $136\ 823\text{ м}^2$ смонтирован 31 генератор айс-сларри по 260 кВт каждый и 16 аккумуляторов холода, использующих айс-сларри емкостью от 70 до 140 м^3 каждый и аккумулирующие более $80\ 000\text{ кВт}\cdot\text{ч}$ «холода» [6].

Эра озонобезопасных HFC-хладагентов в холодильной технике - эра новых холодильных масел. Минеральные масла – нафтеновые, парафиновые и нафтенопарафиновые, работают с CFC- и HCFC-хладагентами. HFC-хладагенты требуют синтетических масел: алкилбензолные (AB), полиалкиленгликолевые (PAG), полиольэфирные (POE), полиальфаолефиновые (PAO), поливинилэфирные (PVE) и др. Применяют и полусинтетические масла – смесь алкилбензолных и минеральных масел. При выборе смазочных масел холодильных машин [1, 2, 4, 7] должны быть известны:

- температуры застывания и хлопьеобразования;
- температура критической точки;
- температура вспышки, зольность;
- анилиновая точка;
- вязкость масла, вспениваемость;
- кислотное число, гигроскопичность;
- стабильность против окисления;
- цвет;
- показатель преломления;
- растворимость в холодильных агентах, стабильность масла в смеси с хладагентами;
- коэффициент поверхностного натяжения;
- химическая и термическая стабильность;
- смазывающие качества, обобщенный показатель износа, механическая стабильность;

- электрическое сопротивление, теплопроводность, теплоемкость, плотность;
- токсичность, агрессивность к конструкционным материалам, уплотнительным и электроизоляционным материалам;
- стоимость.

Некоторые из показателей масел приведены в табл. 11 и 12.

Таблица 11

Обобщенные показатели холодильных масел

Показатель	Тип масла		
	Н	П	С
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	52	70	69
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	6	8	10
VI	20	90	138
Температура вспышки $t_{всп.}$, °С	200	220	248
Температура застывания $t_{застыв.}$, °С	-40	-32	-51

Примечание: Н – нефтяные масла, П – парафиновые масла, С – синтетические масла.

Таблица 12

Температурные показатели холодильных масел

Масло	$t_{всп.}$, °С	$t_{застыв.}$, °С
ХА30	185	-38
ХФ12-16	160	-40
ХФ22-24	125	-55
ХФ22с-16	225	-58
ХС40	240	-48
ПФГОС-4	210	-128
ХФС134	–	-51
Icematic SW22	240	-60
Shell Clavus 46	195	-39
Shell oil 22-12	180	-36
Icematic SW32	258	-54
EAL Arctic 22	245	<-54
EAL Arctic 32	245	-54
Zerice S68	200	-33

На первом месте – кинематическая вязкость и индекс вязкости масла (VI). Используемые масла охватывают диапазон значений вязкости от 10 до 170 мм²/с. Особенно интересует диапазон вязкости при 40°С от 30 до

70 мм²/с. Маловязкие масла с вязкостью ниже 30 мм²/с применимы в герметичных компрессорах небольшой производительности. Вязкость масел снижается при нагреве, в контакте с хладагентом, возможен даже разрыв масляной пленки между трущимися деталями компрессора и их интенсивный износ. Высокая вязкость затрудняет циркуляцию масла в системе и его возврат в компрессор. Высоковязкие масла необходимы для компрессоров большой производительности, для винтовых машин, когда смазка препятствует утечкам хладагента через зазоры.

Температурную зависимость кинематической вязкости масла относительно вязкости стандартного масла характеризует индекс вязкости – VI. Высокий VI-индекс имеют масла плавно изменяющие вязкость с температурой. Синтетические масла обладают более высоким индексом вязкости в сравнении с минеральными. Температура застывания синтетических масел – ниже –50°С, причем эти масла имеют и более высокую температуру вспышки (более 240°С).

С понижением температуры в масле могут появляться частички парафина, причем парафин осаждается на холодных поверхностях, в коммуникациях системы, в капиллярных трубках, в дроссельных вентилях.

Даже в герметичном компрессоре бытового холодильника температура в аварийных условиях достигает 250°С. Происходит разрушение масла, и появляются метан, этилен, отложения кокса на деталях компрессора, происходит обугливание силикагеля, изменяется цвет масла. При неблагоприятной эксплуатации масло темнеет.

Присутствие воды в масле должно быть, строго говоря, исключено. Вода – катализатор химических реакций, происходящих в маслах, хладагентах, катализатор коррозии. Даже следовые концентрации воды в масле, повышают скорость коррозии более чем в 20 раз. Начинается разложение хладагента, наблюдается появление соляной, фтористой и бромистой кислот, органических кислот. Лучшей способностью растворять воду обладают непредельные и ароматические углеводороды, наихудшей – парафиновые масла. Синтетические масла очень гигроскопичны. Предельное содержание влаги в синтетическом масле ХФ22с-16 достигает 1200 ppm при 25°С, хотя в минеральном масле ХФ12-16 только 110 ppm, т.е. в 10 раз меньше. В синтетическом полиольэфирном масле Isematic SW22 Castrol предельное содержание воды еще больше – 4000 ppm при 20°С. Поглощение влаги из воздуха синтетическими маслами впечатляет. За первый час концентрация воды в открытой емкости с маслом PAG может возрасти с 50 ppm (1 ppm = 1·10⁻⁴ мас. %) до 700 ppm. Синтетическое масло из вскрытой емкости должно быть использовано немедленно. Масла PAG, POE и др. целесообразно хранить под избыточным давлением, а свободное пространство емкости рекомендуют заполнить сухим инертным газом.

В циклах паровых холодильных машин непосредственно контактируют смазочное масло и рабочее вещество. Циркулирует раствор, часто называемый в литературе по-старому – маслофреоновый, который, собственно говоря, и является рабочим веществом парокомпрессионной холодильной машины. Масло является и смазкой и охлаждающей детали компрессора субстанцией. Свойства раствора, разумеется, отличаются от свойств чистого хладагента, а само масло вместе с раствором из картера компрессора попадает в трубопроводы, в ресиверы, в испаритель и конденсатор. Максимальная концентрация масла – в картере компрессора. Значительно меньше масла в теплообменных аппаратах.

Состояние термодинамического равновесия маслофреонового раствора, по Гиббсу, определяется двумя произвольно выбранными параметрами. Главный параметр раствора – массовая концентрация смазочного масла ξ_m . Компоненты раствора могут смешиваться неограниченно, либо иметь зону несмесимости или не смешиваться полностью. Аммиак и диоксид углерода практически не растворяются в минеральных маслах. Фреон R12 с маслом ХФ12-16 и фреон R22 с минеральным маслом ХФ22-24 смешиваются неограниченно, соответственно, до температур минус 42°C и минус 12°C. С синтетическим маслом ХФ22с-16 фреон R22 смешивается неограниченно до минус 60°C [2, 7]. Существуют критические температуры растворения, выше или ниже которых раствор разделяется на слои. Некоторые системы имеют две критические температуры. Фазовые линии, соответствующие различным концентрациям компонентов, образуют кривые растворимости, показанные в качестве примеров на рис. 4а, рис. 4б, рис. 4в.

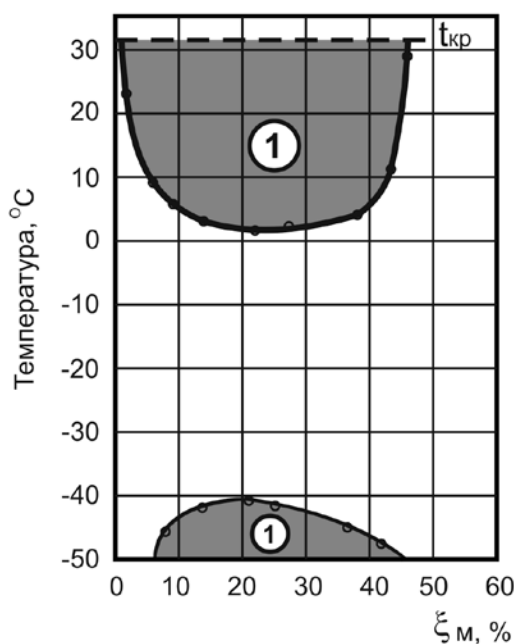


Рис.4а. Фазовая диаграмма системы R744-масло РОЕ (1 – область двух фаз).

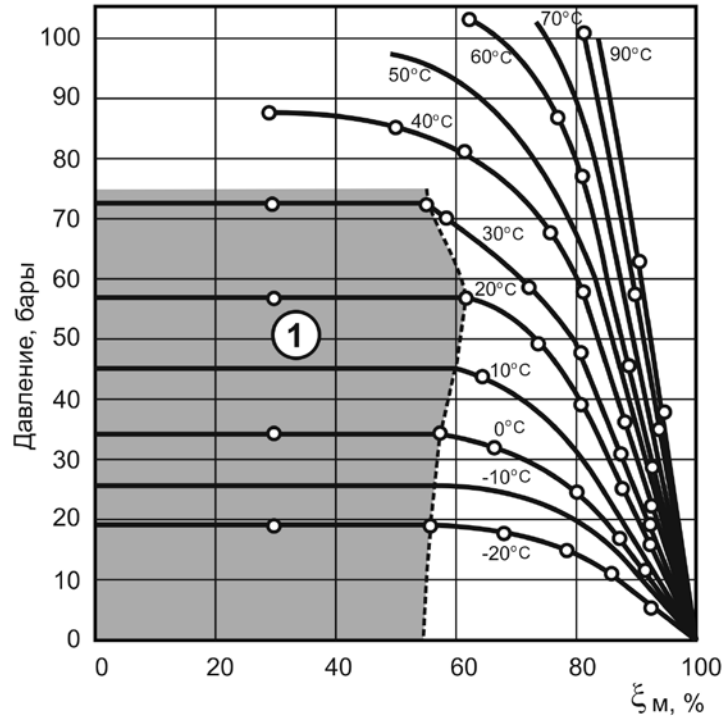


Рис.4б. Фазовая диаграмма системы R744-масло PAG (1 – область двух фаз).

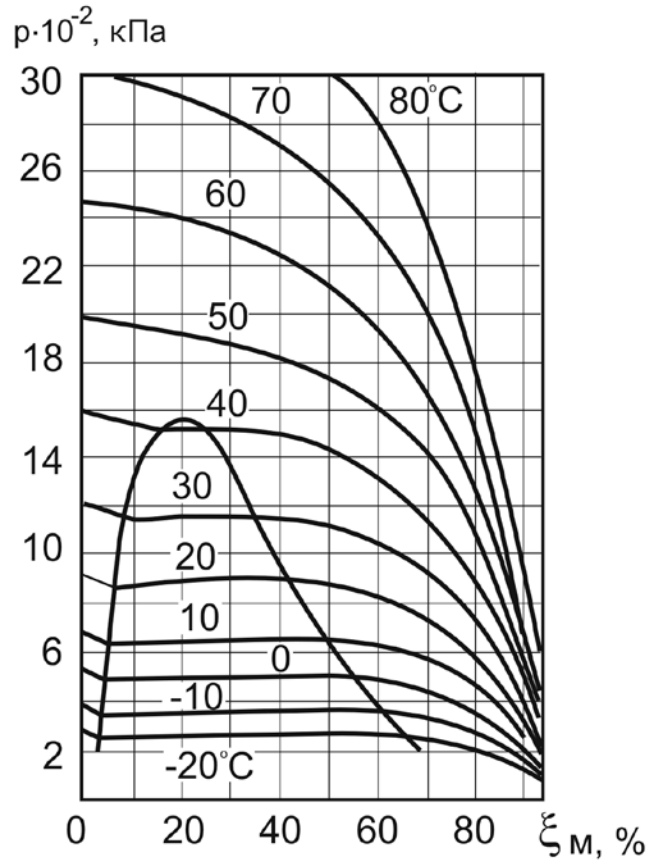


Рис.4в. Фазовая диаграмма системы R22-минеральное масло XM35.

Между пограничными кривыми состояние неустойчиво, система стремится к разделению на слои «богатые» и «бедные» (малое значение ξ_m) маслом. Компоненты с меньшей плотностью всплывают, с большей – располагаются внизу. Так, осаждается масло в виде пленки на низкотемпературной теплопередающей поверхности аммиачных холодильных установок. Выше критической температуры (рис. 4в) растворимость масла и хладагента неограниченна. В системе на рис. 4а две критические температуры растворения (нижняя и верхняя). Вне зон несмесимости раствор гомогенен и его поведение соответствует системам с неограниченной растворимостью (рис. 4а, 4в) [2, 7, 8].

Практически не растворяются в минеральных маслах хладагенты R13, R14 и R115, частично – R142b и R114. Незначительно растворимы в минеральных маслах перфторуглероды – RC318, R846 и др. Азеотроп R502 растворяется в минеральных маслах хуже, чем R22. Хорошая растворимость в минеральных маслах фреонов R11, R12, R21 и R113.

Синтетические масла совместимы с фторхлорбромпроизводными углеводородов, в том числе с HFC-хладагентами. Синтетические масла смешиваются также с аммиаком и диоксидом углерода, стабильны по вязкости, обеспечивают хорошую текучесть в области отрицательных температур и надежный возврат масла в компрессор. Масла класса PAG применимы для углеводородных холодильных машин, в аммиачных системах и в системах с диоксидом углерода. Кривые на рис. 4б представляют фазовое равновесие диоксида углерода с маслом PAG.

Смазочные масла могут быть антагонистами. Не смешивается минеральное масло ХФ22-24 с высококачественными синтетическими маслами. Полиэфирные масла (POE) и минеральные масла не совместимы: при замене CFC-хладагентов (например, R12) на HFC-хладагенты необходимо удалить прежнее минеральное масло.

От растворимости хладагента в масле зависит вспенивание раствора. Пена разрушает масляную пленку между деталями компрессора, приводит к выбросам масла из картера компрессора. Вспенивание может произойти и в дроссельном устройстве. Применяют пеногасящие присадки, силиконовые жидкости, подогревают масло в картере компрессора.

С целью повышения растворимости в минеральные масла добавляют алкилбензол пониженной вязкости, синтетические кремнийорганические масла (ПФГОС4, ФМ5, 6АП и др.). Изготовители улучшают антиокислительные, противокоррозионные, противозадирные, пеногасящие и другие характеристики смазочных масел. В качестве примера можно назвать противоизносные синтетические присадки Fuchs КМН (до 10–20% к массе базового масла), группу присадок типа PROA, содержащих поляризованные молекулы, имеющие сильное химическое сродство с молекулами металла.

Низкотемпературную установку заправляют маслами, к сожалению, с практически известными только фирме-изготовителю видами присадок. Не

исключено, что масла одного типа, но от разных фирм, могут стать несовместимыми, и, оказавшись вместе в холодильной машине, образовывать желеподобные структуры, выводящие систему из строя.

Выбор масла, особенно его замена в действующей установке, требуют крайне неформального отношения. Синтетические масла дороги. В цене заправки современного бытового холодильника, использующего озонобезопасный хладагент R134a, доля синтетического масла достигает 70%.

Хладагенты, хладоносители и масла – интереснейшие объекты теплофизических исследований. Еще в конце XX века все было просто и ясно, и теплофизика ограничивалась исследованием свойств небольшого, форматированного холодильного пространства, изучив его, действительно, в совершенстве. Это были хладагенты R12, R22, R502, водные растворы солей кальция и натрия, ряд минеральных масел и т.д. Сегодня изучаемая система перешла в разряд диффузной: число ее элементов возросло на порядок, причем появились будоражащие общество все более жесткие ограничители в лице международных обязательств.

За фреоны, исследованные в XX веке, и сегодня не стыдно. Не стыдно за тот вызывающий сегодня белую зависть и ностальгию огромный вклад в их изучение, который внесло нынешнее поколение теплофизиков и холодильщиков России и мира. Сегодня уже новое летоисчисление на календаре этой крайне непредсказуемо эволюционирующей области теплофизики. В этом, кажущемся вечным, непостоянстве еще не известно, к чему мы вернемся в очередном цикле эволюции через какие-нибудь 25, тем более, 50 грядущих лет. Впрочем, очень рад ошибиться!

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков О.Б. Холодильные агенты. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2004. – 216 с.
2. Бабакин Б.С. Хладагенты, масла, сервис холодильных систем. – Рязань: Узорочье, 2003. – 470 с.
3. Железный В.П., Жидков В.В. Эколого-энергетические аспекты внедрения альтернативных хладагентов в холодильной технике. – Донецк: Донбасс, 1996. – 144 с.
4. Холодильные машины/А.В. Бараненко, Н.Н. Бухарин, В.И. Пекарев и др./Под ред. Л.С. Тимофеевского. – СПб: Политехника, 1997. – 992 с.
5. Промышленные фторорганические продукты: Справочное издание/Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.С. Серушкин и др. – СПб.: Химия, 1996. – 544 с.
6. Ice Slurries// Proceed. of an Intern. Meeting in Horw/Lucerne, Switzerland, 16 – 18 May, 2001. – 170 p.
7. Холодильные компрессоры/А.В. Быков, Э.М. Бежанишвили, И.М. Калинин и др./ Под ред. А.В. Быкова. – М.: Колос, 1992. – 304 с.

8. Heide R., Fahl S. Mischbarkeit von Schmierölen mit Kohlendioxid// Luft und Kältetechnik. – 2001. – N 10. – S. 466–470.
9. IPCC/TEAP Special Report, ISR N 92 – 9169 – 118 – 6.