

УДК 621.564

Озонобезопасные хладагенты*Д-р техн. наук Цветков О.Б., д-р техн. наук Бараненко А.В.**канд. техн. наук Лаптев Ю.А. max_iar@gunipt.spb.ru**Университет ИТМО**Институт холода и биотехнологий**Д-р техн. наук Сапожников С.З. serg.sapozhnikov@mail.ru**НИУ СПбГПУ**канд. техн. наук Ховалыг Д.М. kovalyg.d@gmail.ru**University of Illinois at Urbana-Champaign**Пятаков Г.Л. giorgiy@mail.ru**ООО «АйСиДжи»*

Рассмотрены протоколы международных совещаний и Постановление Правительства РФ № 228 от 14 марта 2014 года, касающиеся полного запрещения использования галогенопроизводных предельных углеводородов CFC- и HCFC-классов из-за их воздействия на озоновый слой Земли. Следствием запрещения озоноразрушающих хладагентов стали поиски новых, экологически безопасных рабочих веществ техники низких температур с нулевым потенциалом разрушения озонового слоя (ODP) и незначительным потенциалом глобального потепления (GWP). Новые хладагенты должны быть термодинамически эффективными, а также эффективны с точки зрения процессов теплообмена, нетоксичны и взрывопожаробезопасны.

Хладагент R22 и другие хладагенты HCFC-класса исключаются из обращения вследствие воздействия на озоновый слой. Группу альтернативных хладагентов представляют HFC-производные предельных углеводородов, но даже среди них трудно найти рабочее вещество, способное заменить R22 во всем диапазоне его активного применения в индустрии холода.

Приведены таблицы веществ CFC- и HCFC-классов, которые исчезают из обращения и их возможные альтернативы. Альтернативные хладагенты потребуют внесения изменений в дизайн холодильных систем и в системы госконтроля за рабочими веществами, используемыми в низкотемпературной технике. Даны списки веществ, вошедшие в Постановление Правительства РФ № 228 от 14 марта 2014 года в соответствии с редакциями Монреальского протокола по веществам, разрушающим озоновый слой.

Ключевые слова: холодильные агенты, озоновый слой, Монреальский протокол, экологическая безопасность, галогенопроизводные предельных углеводородов.

Ozone layer-safe refrigerants*D.Sc. Tsvetkov O.B., D.Sc. Baranenko A.V.**Ph.D. Laptev YU.A. max_iar@gunipt.spb.ru**University ITMO**191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9**D.Sc. Sapozhnikov S.Z. serg.sapozhnikov@mail.ru**SPbSPU**Ph.D. Kovalyg D.M. kovalyg.d@gmail.ru,**University of Illinois at Urbana-Champaign**Pjatakov G.L. giorgiy@mail.ru**ООО «AiS&Dzhi»*

Because of their environmental impact an international protocols and the goals established by Russian Federal Government Decree № 228 designed 14.03.2014 to phase out completely production of the CFCs and HCFCs halogenated compounds are considered. These impending a new urgency in the search for replacement fluids. The new refrigerants should be environment friendly with zero ODP and low GWP. It should also meet many conflicting criteria: a good thermodynamic efficiency and heat transfer properties it should be safe (non-toxic, non-flammable). R22 and another HCFC-refrigerants is now being ruled out because of its alleged adverse effect to the environment. Alternatives must be sought among the HFCs but among these non of the pure compounds can pretend to be substitute to R22 through its whole range of applications. The compounds that might be replaced and the hydrogen-containing compounds are listed. Emerging alternatives to CFCs and HCFCs include newly developed refrigerants, innovative designs and strong federation control. The regulations by RF Government Decree № 228 designed 14.03.2014 issued the implement the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer.

Key words: refrigerants, Montreal Protocol, hydrochlorofluorocarbons, ozone layer, environmental regulation.

Процессы, происходящие в холодильных машинах, могут быть осуществлены только при посредстве некоторого химического вещества, называемого рабочим веществом или холодильным агентом [1]. Известны десятки холодильных агентов, среди которых первым можно назвать воздух, использовавшийся в воздушных холодильных машинах в начале XIX века. Затем появились хлористый этил, хлористый метил, аммиак, сернистый ангидрид, углекислота, закись азота, этилен, пропан и другие хладагенты для компрессорных холодильных машин [2]. Эти хладагенты, однако, не могли удовлетворить даже в начале XX века возросшие потребности общества в искусственном холоде из-за раздражающего запаха, токсичности, взрыво- и пожароопасности, химической активности к цветным металлам и прокладкам, плохой совместимостью к смазочным маслам и т. д.

Подлинный переворот в технике низких температур произошел в 1928 году, когда Томас Мидгли с сотрудниками синтезировал дифтордихлорметан, вещество, полученное из метана (CH_4), в молекуле которого четыре атома водорода заменили двумя атомами хлора и двумя атомами фтора [3]. Первая тонна дифтордихлорметана, названного в те годы «фреон-12», была произведена в 1931 году. В 1987 году в мире было произведено 1 млн 300 тыс. тонн разных синтетических хладагентов, полученных замещением атомов водорода атомами хлора, фтора и брома в молекулах предельных углеводородов – метана, этана, пропана и бутана. Эти бесцветные, без запаха, безвредные для человека и химически стабильные вещества позволили достигать температур до $-130\text{ }^\circ\text{C}$ [4–7].

Синтетические хладагенты стали применяться также в качестве пропеллентов, эффективных растворителей, как эффективное средство пожаротушения, для получения пенопластов, полимеров и эластомеров, для ингаляций, в качестве высокоэффективного газового диэлектрика, в качестве тепло- и хладоносителей, флегматизаторов горючих веществ, в лазерах, для синтеза лекарственных веществ, масел, пестицидов, пленок, средств защиты растений, красителей и т. п. [8, 9].

Молекулы синтетических хладагентов имеют высокую химическую стабильность, т. е. они способны существовать в атмосфере Земли десятки и даже сотни лет. И когда в семидесятых годах прошлого века метеозонды, запущенные в Антарктиде, зафиксировали в стратосфере Земли резкое снижение концентрации озона почти на 30 % («озоновые дыры»), там же обнаружили и молекулы синтетических хладагентов. Согласно одной из гипотез, под действием жесткого ультрафиолетового излучения атомы хлора и брома могут отделяться от молекул хладагентов и, поглощая атомарный кислород, разрушать озоновый слой Земли [10–13].

В марте 1985 года в Вене по инициативе ООН была принята Конвенция по охране озонового слоя, а в 1987 году в Монреале подписан «Протокол по веществам, разрушающим озоновый слой». В

приложения к Монреальскому протоколу попали все хладагенты, в молекулах которых присутствовали атомы хлора и брома. Были определены потенциалы разрушения озонового слоя (ОРП) для хладагентов. Потенциалы ОРП для дифторхлорметана (хладагент R12) и трихлорметана (хладагент R11) приняты за единицу [14–16].

В июне 1992 года в Рио-де-Жанейро по инициативе ООН состоялся Саммит глав государств и правительств, основным вопросом которого стало обсуждение климатических изменений, происходящих на планете, прежде всего, связанных с воздействием парниковых газов на климат Земли. В Киото в декабре 1997 года принят Киотский протокол, зафиксировавший список парниковых газов – виновников изменения климата Земли. Это – диоксид углерода, метан, закись азота, все синтетические хладагенты и шестифтористая сера. Введено понятие потенциала глобального потепления – ПГП. За единицу принят ПГП диоксида углерода [17–19].

Для обозначения хладагентов установлены международные стандарты, которые классифицируют хладагенты и обеспечивают их унифицированное наименование. Используются следующие основные стандарты [20, 21]:

- ISO/CD 817:2007 – «Хладагенты — обозначение и классификация безопасности»,
- ANSI/ASHRAE 34-2007 – «Обозначение и классификация безопасности хладагентов».

Эти стандарты эквивалентны, в них принята общая система нумерации. Стандарты разработали и приняли: Международная организация по стандартизации (ISO), Американский национальный институт стандартов (ANSI) и Американское общество инженеров по теплотехнике, охлаждению и кондиционированию воздуха (ASHRAE). Стандарт постоянно обновляется, поскольку разрабатываются новые хладагенты.

Допускается несколько обозначений хладагентов: символьное, торговая марка, химическое название, химическая формула. Наиболее распространенным является символьное обозначение. Оно состоит из буквы R (Refrigerant) и определяющего числа. Цифры числа связаны с химической структурой молекулы хладагента. Последняя цифра равна числу атомов фтора в молекуле, предпоследняя – на единицу превышает число атомов водорода. Третья цифра от конца – на единицу меньше атомов углерода. Число атомов хлора равно разности от вычитания суммы атомов фтора и водорода из общего числа атомов, присоединенных к атому углерода в молекуле. Для производных ряда метана третья цифра равна нулю, она опускается, поэтому числовое обозначение галогенопроизводных ряда метана – двухзначное [2, 3].

При наличии в молекуле хладагента атомов брома считается, что они замещают атомы хлора. После цифры в обозначении хладагента ставится буква «В» и далее цифра, обозначающая число атомов брома.

Обобщенная химическая формула синтетического хладагента имеет вид



где m, n, p, q и r – соответственно число атомов углерода, водорода, фтора, хлора и брома в молекуле хладагента.

Перед обозначениями циклических соединений ставится буква «С».

Пример обозначений синтетических хладагентов: химическое соединение CHF_2Cl обозначается как R22. Здесь: последняя цифра «2» – число атомов фтора (2), предпоследняя цифра «2» – число атомов водорода (1) плюс 1, третья цифра «0» – число атомов углерода (1) минус 1. Ноль не пишется. Остается

R22. Тетрафторметан CF_4 обозначается как R14, дифтордибромметан CF_2Br_2 – как R12B2, пentaфторэтан $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ – как R115, октафторциклобутан C_4F_8 – как RC318.

Начиная с галогенопроизводных ряда этана в соединениях появляются изомеры. Изомеры имеют одинаковое цифровое обозначение и отличаются строчной латинской буквой в конце него: a, b, c и т.д. Симметричные изомеры обозначаются только цифрой. Степень симметрии молекул определяется суммой атомных масс элементов, соединенных с каждым из атомов углерода. Буква «a» означает, что изомер разбалансирован только одним атомом.

Так, соединение тетрафторэтан $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ имеет две разновидности: $\text{CHF}_2\text{-CHF}_2$ – хладагент R134 и соединение $\text{C}_2\text{F}_3\text{-CH}_2\text{F}$ – хладагент R134a.

Числовое обозначение ненасыщенных соединений начинается с единицы. Например, соединение $\text{CH}_2=\text{CHF}$ – хладагент R1141.

Для обозначений холодильных агентов – эфиров используется латинская буква «E», например, хладагент E134 имеет химическую формулу $\text{CHF}_2\text{-O-CHF}_2$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{OF}_4$).

Холодильные агента по гомологическим рядам и другим признакам делятся на следующие группы:

- хладагенты ряда метана: R10, R11, R12, R13, R14;
- хладагенты ряда этана: от R110 до R170;
- хладагенты ряда пропана: от R216 до R290;
- хладагенты ряда бутана (циклические): от RC316 до RC318;
- неазетропные смеси хладагентов: от R400;
- азетропные смеси хладагентов: от R500;
- смешанные органические составные хладагенты: от R600;
- азотные соединения: от R630;
- неорганические соединения: от R702;
- ненасыщенные органические соединения: от R1112a.

Обозначения неазетропных смесей хладагентов условно начинаются с цифры 4. Номер смеси указывает состав смеси, но не сообщает о пропорциях, в которых представлены компоненты. Буква, добавленная к номеру хладагента, различает неазетропные смеси, имеющие те же самые компоненты в различных пропорциях. Например, хладагент R410A представляет собой смесь хладагентов R32, R125 и R134a с содержанием 20 массовых % R32, 40 % R125 и 40 % R134a, а хладагент R407C – смесь тех же хладагентов в пропорции 23/25/52.

Неазетропные смеси меняют свой состав при изменении агрегатного состояния – кипении и конденсации. Изменяющийся состав жидкости меняет температуру кипения или конденсации. Подобное изменение температуры называют «температурное скольжение» (глайд).

Азеотропные смеси кипят и конденсируются без изменения концентраций в жидкой и паровой фазах, т. е. как индивидуальные вещества. Азеотропные смеси обозначаются числами 500, 501, 502 и т. д., например R502, R 507.

В соответствии с международными стандартами, таким образом, имеем:

– к группе ХФУ–хладагентов (хлорфторуглероды) относятся хладагенты R11, R 12, R12B1, R13, R13B1, R113, R114, R115 и все зеотропные и неазетропные смеси, в которые входят эти хладагенты;

– группу ГХФУ–хладагентов (гидрохлорфторуглероды) составляют хладагенты R21, R22, R123, R124, R141b, R142b и все зеотропные и неазетропные смеси, в которые входят ГХФУ–хладагенты;

- к группе ГФУ–хладагентов (гидрофторуглероды) относятся R23, R 32, R125, R143a, R161, R134a, R152a, R227ea, R236fa, R245fa, RE347mcc, R1234yf и смеси на их основе;
- к группе ПФУ–хладагентов (перфторуглероды) относятся R14, R116, R218, RC318;
- к природным хладагентам относятся воздух (R729), аммиак (R717), диоксид углерода (R744), вода (R717), все углеводороды, например, пропан (R290), бутан (R600), изобутан (R600a) и др.

В настоящее время существуют четыре вида синтетических хладагентов:

- хладагенты ХФУ–класса (хлорфторуглеводороды). Это парниковые и озоноразрушающие газы, в молекулах которых содержатся атомы хлора, фтора и углерода. Для ХФУ–класса ОРП > 0,1 (табл. 1);

Таблица 1

**ХФУ–хладагенты
(выведенные из употребления/регулируемые Монреальским протоколом)**

Тип	Хладагент	Химическая формула	Время жизни в атмосфере, годы	ОРП	ПГП (100 лет)
ХФУ	R11	CCl ₃ F	45	1	4750
ХФУ	R113	CCl ₂ F-CClF ₂	85	1	6130
ХФУ	R114	CClF ₂ -CClF ₂	300	1	10040
ХФУ	R115	CClF ₂ -CF ₃	1700	0,44	7370
ХФУ	R12	CCl ₂ F ₂	100	1	10890
ХФУ	R13	CClF ₃	640	1	14420
ХФУ	R400	R12/R114 (50.0/50.0)	–	1	10000
ХФУ	R500	R12/R152a (73.8/26.2)	–	0,738	8100
ХФУ	R502	R22/R115 (48.8/51.2)	–	0,25	4700
ХФУ	R503	R23/R13 (40.1/49.9)	–	0,559	15000

- хладагенты ГХФУ–класса (гидрохлорфторуглероды). Это парниковые и озоноразрушающие газы, в молекулах которых имеются атомы хлора, фтора, водорода и углерода. Для них 0,1 > ОРП > 0 (табл. 2);

- хладагенты ГФУ–класса (гидрофторуглероды). Это парниковые озонобезопасные газы, молекулы которых содержат атомы фтора, водорода и углерода. ОРП этих хладагентов равен нулю (табл. 3);

- хладагенты ПФУ–класса (перфторуглеводороды). Это парниковые озонобезопасные газы, молекулы которых содержат атомы фтора и углерода. ОРП этих хладагентов равен нулю.

Таблица 2

**Однокомпонентные ГХФУ–хладагенты
(сокращаемые/регулируемые Монреальским протоколом)**

Тип	Хлад-агент	Химическая формула	Время жизни в атмосфере, годы	ОРП	ПГП (100 лет)
ГХФУ	R123	CHCl ₂ -CF ₃	1,3	0,02	77
ГХФУ	R124	CHClF-CF ₃	5,8	0,02	609
ГХФУ	R142b	CH ₃ -CClF ₂	17,9	0,07	2310
ГХФУ	R21	CHClF ₂	–	0.05	1850
ГХФУ	R141b	CH ₃ -CCl ₂ F	–	0.11	630

Таблица 3

Однокомпонентные ГФУ–хладагенты (регулируемые Киотским протоколом)

Тип	Хладагент	Химическая формула/ общепринятое на- звание	Время жизни в атмосфере, годы	ОРП	ПГП (100 лет)
ГФУ	R125	$\text{CHF}_2\text{-CF}_3$	29	0	3500
ГФУ	R134a	CHF-CF_3	14	0	1430
ГФУ	R143a	$\text{CH}_3\text{-CF}_3$	52	0	4470
ГФУ	R152a	$\text{CH}_3\text{-CHF}_2$	1,4	0	124
ГФУ	R161	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$ флористый этил	0,21	0	12
ГФУ	R227ea	$\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$	42	0	3220
ГФУ	R23	CHF_3 хлороформ	270	0	14760
ГФУ	R236ea	$\text{CHF}_2\text{-CHF-CF}_3$	10,7	0	1370
ГФУ	R236fa	$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	240	0	9810
ГФУ	R245fa	$\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	7,6	0	1030
ГФУ	R32	CH_2F_2 хлористый метилен	4,9	0	674
ГФУ	R1234yf	$\text{CF}_3\text{-CF=CH}_2$ тетрафторпентан	–	0	4
ГФУ	RE347mcc	$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CH}_3$	–	0	575

Производство ХФУ–хладагентов запрещено с 1 января 1996 года. Производство ГХФУ–хладагентов прекращается с 1 января 2020 года. Производство ГФУ–хладагентов, не разрушающих озоновый слой Земли, но являющихся опасными парниковыми газами, планируется сократить почти в 7 раз от нынешнего уровня в 2030 году [22–24].

Запрет хладагентов ХФУ-класса техника низких температур преодолела в два этапа: сначала синтезировали серии смесевых хладагентов, так называемых хладагентов переходного периода. Основой смесевых композиций был хладагент R22, к которому добавляли либо озонобезопасные хладагенты, либо озоноразрушающие хладагенты с небольшим озоноразрушающим потенциалом, не более одной десятой единицы ОРП, например, R142b, R21 (табл. 4) [25].

Таблица 4

Многокомпонентные смеси ГХФУ–хладагентов (регулируемые Монреальским протоколом)

Тип	Хлад-агент	Химическая формула	Время жизни в атмосфере, годы	ОРП	ППП (100 лет)
Смесь ГХФУ	R401A	R22/R152a/R124 (53,0/13,0/34,0)	–	0,033	1200
Смесь ГХФУ	R401B	R22/R152a/R124 (61,0/11,0/28,0)	–	0,036	1300
Смесь ГХФУ	R401C	R22/R152a/R124 (33,0/15,0/52,0)	–	0,027	930
Смесь ГХФУ	R402A	R125/R290/R22 (60,0/2,0/38,0)	–	0,019	2800
Смесь ГХФУ	R402B	R125/R290/R22 (38,0/2,0/60,0)	–	0,03	2400
Смесь ГХФУ	R403A	R290/R22/R218 (5,0/75,0/20,0)	–	0,038	3110
Смесь ГХФУ	R403B	R290/R22/R218 (5,0/56,0/39,0)	–	0,028	4500
Смесь ГХФУ	R405A	R22/R152a/142b/RC31 8 (45,0/7,0/5,5,0/42,5)	–	0,026	1370
Смесь ГХФУ	R406A	R22/R600a/R142b (55,0/4,0/41,0)	–	0,056	1900
Смесь ГХФУ	R408A	R125/R143a/R22 (7,0/46,0/47,0)	–	0,024	3200
Смесь ГХФУ	R409A	R22/R124/R142b (60,0/25,0/15,0)	–	0,046	1600
Смесь ГХФУ	R409B	R22/R124/R142b (65,0/25,0/10,0)	–	0,045	1600
Смесь ГХФУ	R411A	R1270/R22/R152a (1,5/85,5/11,0)	–	0,044	1600
Смесь ГХФУ	R411B	R1270/R22/R152a (3,0/94,0/3,0)	–	0,047	1700
Смесь ГХФУ	R412B	R22/R218/R142b (70,0/5,0/25,0)	–	0,053	2300
Смесь ГХФУ	R414A	R22/R124/R600/ R142b (51,0/28,5/4,0/16,5)	–	0,043	1500
Смесь ГХФУ	R414B	R22/R124/R600/ R142b (50,0/39,0/1,5/9,5)	–	0,039	1400
Смесь ГХФУ	R415A	R22/R152a (82,0/18,0)	–	0,041	1500
Смесь ГХФУ	R415B	R22/R152a (25,0/75,0)	–	0,013	550
Смесь ГХФУ	R416A	R134a/R124/R600 (59,0/39,5/1,5)	–	0,008	1100
Смесь ГХФУ	R418A	R290/R22/R152a (1,5/96,0/2,5)	–	0,048	1700

Смесь ГХФУ	R420A	R134a/R142b (88,0/12,0)	–	0,0089	1500
Смесь ГХФУ	R509A	R22/R218 (44,0/56,0)	–	0,022	5700
Смесь ГХФУ	C10M1	R21/R22/R142b (5,0/65,0/30,0)	–	0,05	1500
Смесь ГХФУ	C10M2	R21/R22/R134a (15,0/65,0/20,0)	–	0,04	1500

В процессе переходного периода созданы полностью безопасные для озона хладагенты с потенциалом разрушения озонового слоя равным нулю. Также использованы ранее применявшиеся озонобезопасные хладагенты R32, R143a, R23, R116 и др. в качестве компонент озонобезопасных смесевых хладагентов, заменяющих R22, R502, R13, R503 и другие озоноразрушающие соединения. Заменой R12 стал R134a. Смесевые хладагенты перекрыли все интервалы температур для реализации низкотемпературных систем. Из особенностей применения неазеотропных смесей еще раз отметим непостоянство температур кипения и конденсации (глайд) и необходимость использования для ГФУ-хладагентов синтетических масел (табл. 5) [9].

Таблица 5

Многокомпонентные смеси ГФУ–хладагентов

Тип	Хлад–агент	Химическая формула	Время жизни в атмосфере, годы	ОРП	ПГП (100 лет)
Смесь ГФУ	R404A	R125/R143a/R134a (44,0/52,0/4,0)	–	0	3900
Смесь ГФУ	R407A	R32/R125/R134a (20,0/40,0/40,0)	–	0	2100
Смесь ГФУ	R407B	R32/R125/R134a (10,0/70,0/20,0)	–	0	2800
Смесь ГФУ	R407C	R32/R125/R134a (23,0/25,0/52,0)	–	0	1600
Смесь ГФУ	R407D	R32/R125/R134a (15,0/15,0/70,0)	–	0	2400
Смесь ГФУ	R407E	R32/R125/R134a (25,0/15,0/60,0)	–	0	1600
Смесь ГФУ	R410A	R32/R125 (50,0/50,0)	–	0	2100
Смесь ГФУ	R413A	R218/R134a/600a (9,0/88,0/3,0)	–	0	2100
Смесь ГФУ	R417A	R125/R134a/R600 (46,6/50,0/3,4)	–	0	2300
Смесь ГФУ	R419A	R125/R134a/RE170 (77,0/19,0/4,0)	–	0	3000
Смесь ГФУ	R421A	R125/R134a (58,0/42,0)	–	0	2600
Смесь ГФУ	R421B	R125/R134a (85,0/15,0)	–	0	3200
Смесь ГФУ	R422A	R125/R134a/R600a (85,1/11,5/3,4)	–	0	3100

Окончание табл. 5

Тип	Хлад-агент	Химическая формула	Время жизни в атмосфере, годы	ОРП	ПГП (100 лет)
Смесь ГФУ	R422B	R125/R134a/R600a (55,0/42,0/3,0)	–	0	2500
Смесь ГФУ	R422C	R125/R134a/R600a (82,0/15,0/3,0)	–	0	3100
Смесь ГФУ	R422D	R125/R134a/R600a (65,1/31,5/3,4)	–	0	2700
Смесь ГФУ	R423A	R134a/R227ea (52,5/47,5)	–	0	2300
Смесь ГФУ	R424A	R125/R134a/600a/ R600/R601a (50,5/47,0/0,9/1,6)	–	0	1370
Смесь ГФУ	R425A	R32/R134a/R227ea (18,5/69,5/12,0)	–	0	1500
Смесь ГФУ	R426A	R125/R134a/R600/ R601a (5,1/93,0/1,3/0,6)	–	0	1500
Смесь ГФУ	R427A	R31/R125/143a/ R134a (15,0/25,0/10,0,0/50,0)	–	0	2170
Смесь ГФУ	R429A	RE170/R152a/R600a (60,0/10,0/30,0)	–	0	–
Смесь ГФУ	R430A	R152a/R600a (76,0/24,0)	–	0	–
Смесь ГФУ	R431A	R290/R152a (71,0/29,0)	–	0	–
Смесь ГФУ	R434A	R125/R143a/R134a/ R600a (63,2/18,0/16,0/2,8)	–	0	–
Смесь ГФУ	R435A	RE170/R152a (80,0/20,0)	–	0	–
Смесь ГФУ	R437A	R125/R134a/R600/ R601a (19,5/78,5/1,4/0,6)	–	0	–
Смесь ГФУ	R507A	R125/R143a (50,0/50,0)	–	0	4000
Смесь ГФУ	R508A	R23/R116 (39,0/61,0)	–	0	13000
Смесь ГФУ	R508B	R23/R116 (46,0/54,0)	–	0	13000

Синтезированный недавно хладагент R1234yf – тетрафторпропилен с потенциалом глобального потепления ПГП = 4, прошел надзорные инстанции США и рекомендован для автомобильных кондиционеров. Появилась информация о синтезе нового хладагента под условной аббревиатурой XP-10 с потенциалом глобального потепления чуть более 600. Подобный хладагент планируют использовать в коммерческих холодильных установках вместо R22. Заметим, что ПГП хладагента R32 всего лишь 650, т. е. этот хладагент может быть заменой запрещаемому R22. К контраргументам относительно применения R32 можно отнести более высокое давление в конденсаторе и горючесть R32.

Прекращение потребления хлорфторбромуглеводородов в новых системах охлаждения и кондиционирования воздуха завершено в развитых странах, действующих в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола [19].

Приемлемой заменой озоноразрушающему хладагенту R22 считают смеси на основе ГФУ: R407C и R410A. Поиск новых альтернативных рабочих веществ продолжается, поскольку скоро планируется вывод из обращения хладагентов, имеющих высокие ПГП, по причине их воздействия на климат Земли. Нельзя упустить главное – переход от хладагентов с высоким ПГП к озонобезопасным хладагентам с низким ПГП при одновременном повышении энергоэффективности систем [26–29].

Ряд новых наименований для хладагентов с нулевым ОРП приняты в виде приложения к ASHRAE 34-2007 (в скобках – состав смеси в массовых %):

- R429A E170/R152a/R600a (60,0/10,0 /30,0);
- R430A R152a/R600a (76,0/2400);
- R431A R290/R152a (7100/2900);
- R432A R1270/E170–диметиловый эфир (CH₃–O–CH₃) (80,0/20,0);
- R433A R1270/R290 (30,0/7000);
- R434A R125/R143a/R134a/R600a (63,2/18,0/16,0/2,8);
- R435A E170/R152a (80,0/20,0);
- R436A R290/R600a (56,0/44,0);
- R436B R290/R600a (52,0/48,0);
- R437A R125/R134a/R600/R601 (19,5/78,5/1,4/0,6);
- R510A E170/R600a (88,0/12,0).

Озоноопасность и большой парниковый эффект синтетических хладагентов побудили к более широкому применению природных холодильных агентов в качестве рабочих веществ низкотемпературной техники [25, 30].

24 марта 2014 года Правительством Российской Федерации принято Постановление № 228 «О мерах государственного регулирования потребления и обращения веществ, разрушающих озоновый слой». В нем приведен перечень веществ, разрушающих озоновый слой (табл. 6). Обращение этих веществ в России подлежит государственному регулированию.

Таблица 6

Перечень веществ, разрушающих озоновый слой, обращение которых подлежит государственному регулированию

Холодильный агент	Вещество	Химическое название	Химическая формула
I. Список А			
Группа I			
R11	ХФУ–11	Фторхлорметан	CFCl ₃
R12	ХФУ–12	Дифтордихлорметан	CF ₂ Cl ₂
R113	ХФУ–113	1,1,2–трифторхлорэтан	C ₂ F ₃ Cl ₃
R114	ХФУ–114	1,1,2,2–тетрафторслоэтан	C ₂ F ₄ Cl ₂
R115	ХФУ–115	пентафторхлорметан	C ₂ F ₅ Cl
II. Список В			
Группа I			
R13	ХФУ–13	Тетрахлорметан	CF ₃ Cl
R111	ХФУ–111	Фторпентахлорэтан	C ₂ FCl ₅

R112	ХФУ–112	Дифтортетрахлорэтан	$C_2F_2Cl_4$
R211	ХФУ–211	Фторгептахлорпропан	C_3FCl_7
R212	ХФУ–212	Дифторгексахлорпропан	$C_3F_2Cl_6$
R213	ХФУ–213	Трифторпентахлорпропан	$C_3F_3Cl_5$
R214	ХФУ–214	Тетрафтотетрахлорпропан	$C_3F_4Cl_4$
R215	ХФУ–215	Пентафтортрихлорпропан	$C_3F_5Cl_3$
R216	ХФУ–216	Гексафтордихлорпропан	$C_3F_6Cl_2$
R217	ХФУ–217	Гептафторхлорпропан	C_3F_7Cl
Группа II			
R10	–	Четыреххлористый углерод тетрахлорметан	CCl_4
Группа III			
R140		Метилхлороформ 1,1,1–трихлорэтан	$C_2H_3Cl_3$
III. Список C			
Группа I			
R21	ГХФУ–21	Фторхлорметан	$CHFCl_2$
R22	ГХФУ–22	Дифторхлорметан	CHF_2Cl
R31	ГХФУ–31	Фторхлорметан	CH_2FCl
R121	ГХФУ–121	Фтортетрахлорэтан	C_2HFCl_4
R122	ГХФУ–122	Дифтортрихлорэтан	$C_2HF_2Cl_3$
R123a	ГХФУ–123a	Трифтордихлорэтан	$C_2HF_3Cl_2$
R123	ГХФУ–123	Трифтордихлорэтан	$CHCl_2-CF_3$
R124a	ГХФУ–124a	Тетрафторхлорэтан	C_2HF_4Cl
R124	ГХФУ–124	Тетрафторхлорэтан	$CHFCl-CF_3$
R131	ГХФУ–131	Фтортрихлорэтан	$C_2H_2FCl_3$
R132	ГХФУ–132	Дифтордихлорэтан	$C_2H_2F_2Cl_2$
R133	ГХФУ–133	Трифторхлорэтан	$C_2H_2F_3Cl$
R141	ГХФУ–141	1–фтор, 2,2–дихлорэтан	$C_2H_3FCl_2$
R141b	ГХФУ–141b	1,1,1–фторхлорэтан	CH_3-CFCl_2
R142	ГХФУ–142	1–хлор, 2,2–дихлорэтан	$C_2H_3F_2Cl$
R142b	ГХФУ–142b	1,1,1–дифторхлорэтан	CH_3-CF_2Cl
R151	ГХФУ–151	Фторхлорэтан	C_2H_4FCl
R221	ГХФ–221	Фторгексахлорпропан	C_3HFCl_6
R222	ГХФУ–222	Дифторгептахлорпропан	$C_3HF_2Cl_5$
R223	ГХФУ–223	Трифтортетрахлорпропан	$C_3HF_3Cl_4$
R224	ГХФУ–224	Тетрафтортрихлорпропан	$C_3HF_4Cl_3$
R225	ГХФУ–225	Пентафтордихлорпропан	$C_3HF_5Cl_2$
R225ca	ГХФУ–225ca	1–трифтор, 2–дифтор, 3–дихлорпропан	CF_3-CF_2- $CHCl_2$
R225tb	ГХФУ–225tb	1,1–дифторхлор, 2–дифтор, 3–хлорфторпропан	CF_2Cl-CF_2- $CHFCl$
R226	ГХФУ–226	Гексафторхлорпропан	C_3HF_6Cl
R231	ГХФУ–231	Фторпентахлорпропан	$C_3H_2FCl_5$
R232	ГХФУ–232	Дифтортетрахлорпропан	$C_3H_2F_2Cl_4$
R233	ГХФУ–233	Трифторхлорпропан	$C_3H_2F_3Cl_3$
R234	ГХФУ–234	Тетрафтордихлорпропан	$C_3H_2F_4Cl_2$
R235	ГХФУ–235	Пентафторхлорпропан	$C_3H_2F_5Cl$
R241	ГХФУ–241	Фтортетрахлорпропан	$C_3H_3FCl_4$

R242	ГХФУ-242	Дифтортрихлорпропан	$C_3H_3F_2Cl_3$
R243	ГХФУ-243	Трифтордихлорпропан	$C_3H_3F_3Cl_2$
R244	ГХФУ-244	Тетрафторхлорпропан	$C_3H_3F_4Cl$
R251	ГХФУ-251	Фтортрихлорпропан	$C_3H_4FCl_3$
R252	ГХФУ-252	Дифтордихлорпропан	$C_3H_4F_2Cl_2$
R253	ГХФУ-253	Трифторхлорпропан	$C_3H_4F_3Cl$
R261	ГХФУ-261	Фторхлорпропан	$C_3H_5FCl_2$
R262	ГХФУ-262	Дифторхлорпропан	$C_3H_5F_2Cl$
R271	ГХФУ-271	Фторхлорпропан	C_3H_6FCl

Список литературы

1. Холодильные машины / А.В. Бараненко, Н.Н. Бухарин, В.И. Пекарев, Л.С. Тимофеевский/ Под ред. Л.С. Тимофеевского. – СПб: Политехника, 2006. – 944 с.
2. *Цветков О.Б.* Холодильные агенты. – СПб: СПбГУНиПТ, 2003. – 216 с.
3. *Бабакин Б.С.* Хладагенты, масла, сервис холодильных систем. – Рязань: Узорочье, 2003. – 470 с.
4. *Цветков О.Б.* Хладагенты и экологическая безопасность //Холодильная техника. – 1997. – № 1. – С. 20–22.
5. Промышленные фторорганические продукты/ Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин, В.С. Зотиков, И.А. Семерикова, В.П. Степанов, Н.Г. Сагайдакова, Г.И. Каурова. – СПб.: Химия, 1996. – 544 с.
6. *Цветков О.Б.* Холодильные агенты: XX век и великая холодильная революция// Холодильная техника. – 2000. – № 1. – С. 7–9.
7. *Абдусаматов Х.И., Лаповок Е.В., Ханков С.И.* Периодические изменения энергетического баланса и криосферы Земли под воздействием долговременных вариаций солнечной постоянной // Вестник Международной академии холода. 2014. № 3. С. 41–44.
8. *Цветков О.Б., Лантев Ю.А.* Холодильные агенты без границ // Вестник Международной академии холода. 2010. № 1. С. 24–27.
9. *Цветков О.Б., Цветков О.Н., Лантев Ю.А.* Свойства холодильных масел и маслофреоновых растворов. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 188 с.
10. Экология и холодильная техника/ Б.С. Бабакин, К.В., К.В. Показеев, В.А. Выгодин, Т.О. Чаплина. – М.: ДеЛи принт, 2009. – 532 с.
11. *Кароль И.Л., Киселев А.А.* Озон и фреоны: развод по-монреальски // Холодильный бизнес. – 2001. – № 6. – С. 4–5.
12. *Ларин И.К.* Фреоны и озоновый слой Земли // Холодильная техника. – 2002. – № 1. – С. 34–37.
13. Molina M.J., Rowland F.S. Stratospheric sink for chlorofluorome thanes; chlorine atoms catalyzed destruction of ozone// Nature. – 1974. – Vol. 249. – P. 810–814.
14. *Бараненко А.В.* Холод в глобальном мире// Холодильная техника. – 2013. – № 3. – С. 4–9.
15. Справочник по международным договорам по охране озонового слоя: Венская конвенция (1985), Монреальский протокол (1987), Шестое издание (2003)-ISBN:92-807-2316. – ЮНЕП, 2003.
16. Отчет группы экспертов по технологии и экономической оценке, май 2008, Том 1, Отчет о ходе работ. – ЮНЕП/ТОЭО, 2008.
17. *Цветков О.Б.* Хладагенты и окружающая среда// Холодильная техника. – 2013. – № 1. – С.4–7.

18. *Цветков О.Б.* Холодильные агенты на посткиотском экологическом пространстве// Холодильная техника. – 2012. – № 1. – С.70-72
19. *Цветков О.Б., Лантев Ю.А.* Киотский протокол за чертой 2012 года// Империя холода. – 2012. – Март. – С. 56.
20. ASHRAE. Стандарты; обозначение и классификация безопасности хладагентов. – ANSI/ASHRAE 34-2007.
21. Хладагенты. Обозначение и классификация безопасности. – ISO/TC 86/SC 8 N 134, ISO/CD 817:2007, дата: 2007-05-08. – Международная организация по стандартизации (ИСО), 2007.
22. Позиция Российского союза предприятий холодильной промышленности по вопросу Североамериканской поправки к Монреальскому протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой// А.В. Бараненко, Ю.Н. Дубровин, А.С. Любимов, Н.А. Белозеров, И.М. Калнинь. – Холодильная техника. – 2013. – № 7. – С. 4–7.
23. *Цветков О.Б., Лантев Ю.А.* Гидрофторуглероды – в индустрии холода после 2012 года// Холодильная техника. – 2012. – № 3. – С. 32–34; № 4. – С. 6–8.
24. *Цветков О.Б.* Климатические доминанты альтернатив ГХФУ-хладагентов // Холодильная техника. – 2012. – № 6. – С. 4–6.
25. *Железный В.П., Жидков В.В.* Эколого-энергетические аспекты внедрения альтернативных хладагентов в холодильной технике. – Донецк: Изд-во Донбасс, 1996. – 144 с.
26. *Цветков О.Б., Лантев Ю.А.* Энергосбережение в холодильной технике и проблемы экологии – развитие и перспективы // Вестник Международной академии холода. 2011. № 2. С. 3–9.
27. *Бараненко А.В., Кириллов В.В., Сивачев А.Е.* О выборе хладоносителя для систем косвенного охлаждения // Вестник Международной академии холода. 2010. № 1. С. 22–24.
28. Coulomb D. The refrigerants future: the phase down of HFCs and its consequences // Вестник Международной академии холода. 2014. № 1. С. 3–6.
29. Coulomb D. World tendencies and priorities in development of low-temperature engineering// Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 3–7.
30. *Цветков О.Б.* Аммиак - экологически безопасный холодильный агент // Холодильная техника. – 2000. – № 3. – С. 8–9.

References

1. Kholodil'nye mashiny / A.V. Baranenko, N.N. Bukharin, V.I. Pekarev, L.S. Timofeevskii/ Pod red. L.S. Timofeevskogo. – SPb: Politehnika, 2006. – 944 s.
2. Tsvetkov O.B. Kholodil'nye agenty. – SPb: SPbGUNiPT, 2003. – 216 s.
3. Babakin B.S. Khladagenty, masla, servis kholodil'nykh sistem. – Ryazan': Uzoroch'e, 2003. – 470 s.
4. Tsvetkov O.B. Khladagenty i ekologicheskaya bezopasnost' // *Kholodil'naya tekhnika*. – 1997. – № 1. – С. 20–22.
5. Promyshlennyye ftororganicheskiye produkty/ B.N. Maksimov, V.G. Barabanov, I.L. Se-rushkin, V.S. Zotikov, I.A. Semerikova, V.P. Stepanov, N.G. Sagaidakova, G.I. Kaurova. – SPb.: Khimiya, 1996. – 544 s.
6. Tsvetkov O.B. Kholodil'nye agenty: XX vek i velikaya kholodil'naya revolyutsiya// *Kholodil'naya tekhnika*. – 2000. – № 1. – С. 7–9.

7. Abdusamatov Kh.I., Lapovok E.V., Khankov S.I. Periodicheskie izmeneniya energeticheskogo balansa i kriosfery Zemli pod vozdeistviem dolgovremennykh variatsii solnechnoi postoyannoi // *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2014. № 3. S. 41–44.
8. Tsvetkov O.B., Laptev Yu.A. Kholodil'nye agenty bez granits // *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2010. № 1. S. 24–27.
9. Tsvetkov O.B., Tsvetkov O.N., Laptev Yu.A. Svoistva kholodil'nykh masel i maslofreono-vykh rastvorov. – SPb.: SPbGUNIPT, 2010. – 188 s.
10. Ekologiya i kholodil'naya tekhnika/ B.S. Babakin, K.V., K.V. Pokazeev, V.A. Vygodin, T.O. Chaplina. – M.: DeLi print, 2009. – 532 s.
11. Karol' I.L., Kiselev A.A. Ozon i freony: razvod po-monreal'ski // *Kholodil'nyi biznes*. – 2001. – № 6. – S. 4–5.
12. Larin I.K. Freony i ozonovi sloi Zemli // *Kholodil'naya tekhnika*. – 2002. – № 1. – S. 34–37.
13. Molina M.J., Rowland F.S. Stratospheric sink for chlorofluorome thanes; chlorine atoms catalyzed destruction of ozone// *Nature*. – 1974. – Vol. 249. – P. 810–814.
14. Baranenko A.V. Kholod v global'nom mire// *Kholodil'naya tekhnika*. – 2013. – № 3. – S. 4–9.
15. Spravochnik po mezhdunarodnym dogovoram po okhrane ozonovogo sloya: Venskaya konventsiya (1985), Monreal'skii protokol (1987), Shestoe izdanie (2003)-ISBN:92-807-2316. – YuNEP, 2003.
16. Otchet gruppy ekspertov po tekhnologii i ekonomicheskoi otsenke, mai 2008, Tom 1, Otchet o khode rabot. – YuNEP/TOEO, 2008.
17. Tsvetkov O.B. Khladagenty i okruzhayushchaya sreda // *Kholodil'naya tekhnika*. – 2013. – № 1. – S.4–7.
18. Tsvetkov O.B. Kholodil'nye agenty na postkiotskom ekologicheskom prostranstve // *Kholodil'naya tekhnika*. – 2012. – № 1. – S.70-72
19. Tsvetkov O.B., Laptev Yu.A. Kiotskii protokol za chertoj 2012 goda// *Imperiya kholoda*. – 2012. – Mart. – S. 56.
20. ASHRAE. Standarty; oboznachenie i klassifikatsiya bezopasnosti khladagentov. – ANSI/ASHRAE 34-2007.
21. Khladagenty. Oboznachenie i klassifikatsiya bezopasnosti. – ISO/TC 86/SC 8 N 134, ISO/CD 817:2007, data: 2007-05-08. – Mezhdunarodnaya organizatsiya po standartizatsii (ISO), 2007.
22. Pozitsiya Rossiiskogo soyuza predpriyatij kholodil'noi promyshlennosti po voprosu Severoamerikanskoi popravki k Monreal'skomu protokolu po veshchestvam, razrushayushchim ozonovi sloi// A.V. Baranenko, Yu.N. Dubrovin, A.S. Lyubimov, N.A. Belozarov, I.M. Kalnin'. – *Kholodil'naya tekhnika*. – 2013. – № 7. – S. 4–7.
23. Tsvetkov O.B., Laptev Yu.A. Gidroftoruglerody – v industrii kholoda posle 2012 goda// *Kholodil'naya tekhnika*. – 2012. – № 3. – S. 32–34; № 4. – S. 6–8.
24. Tsvetkov O.B. Klimaticheskie dominanty al'ternativ GKHFU-khladagentov // *Kholodil'naya tekhnika*. – 2012. – № 6. – S. 4–6.
25. Zheleznyi V.P., Zhidkov V.V. Ekologo-energeticheskie aspekty vnedreniya al'ternativnykh khladagentov v kholodil'noi tekhnike. – Donetsk: Izd-vo Donbass, 1996. – 144 s.
26. Tsvetkov O.B., Laptev Yu.A. Energoberezhenie v kholodil'noi tekhnike i problemy eko-logii – razvitie i perspektivy// *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. – 2011. – № 2. – S. 3–9.
27. Baranenko A.V., Kirillov V.V., Sivachev A.E. O vybore khladonositelya dlya sistem kosvennogo okhlazhdeniya // *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2010. № 1. S. 22–24.
28. Coulomb D. The refrigerants future: the phase down of HFCs and its consequences // *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. – 2014. – № 1. – S. 3–6.
29. Coulomb. D. World tendencies and priorities in development of low-temperature engineering// *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. – 2012. – № 4. – S. 3–7.
30. Tsvetkov O.B. Ammiak - ekologicheski bezopasnyi kholodil'nyi agent// *Kholodil'naya tekhnika*. – 2000. – № 3. – S. 8–9.