

**Примечание:** Публикация является дополненным вариантом статьи, опубликованной в книге "Материалы X Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ". Казань: Бутлеровские сообщения. 2002. С.54-57. УДК 661.97. Поступила в редакцию 10 ноября 2002 г.

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОЙ ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

© Цветков Олег Борисович\* и Лаптев Юрий Александрович<sup>+</sup>

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий.

Ул. Ломоносова, 9. г. С-Петербург 191002. Россия.

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** холодильная техника, озонобезопасные хладагенты, теплофизические свойства, экология.

### Резюме

Представлена история возникновения и развития холодильной техники умеренного холода, а также номенклатура хладагентов. Освещены экологические проблемы использования хладагентов, а именно: разрушение озонового слоя под их воздействием, а также их высокий потенциал глобального потепления. В настоящее время наметился переход к натуральным хладагентам. Обосновывается актуальность исследования теплофизических свойств природных хладагентов и их смесей.

Холод используют для бытовых и производственных целей. Обычно лед намораживали, укрывали опилками и в теплое время года расходовали для сохранения продуктов питания. В 1834 г. Якуб Перкенс изобрел паровую холодильную машину. Джон Горри в качестве холодильного агента предложил воздух. Табл. 1. содержит некоторые судьбоносные реперы развития техники искусственного холода.

В 1908 г. состоялся Первый международный конгресс по холоду. Используемые в качестве рабочих веществ аммиак, эфиры, сернистый ангидрид из-за токсичности, коррозионной активности и пожароопасности не устраивали потребителей. Стало ясно, что без новых, безопасных хладагентов дальнейший прогресс техники невозможен, прежде всего, для малых холодильных установок в быту, торговле, на транспорте, в системах кондиционирования.

В 1928 г. на заседании Американского химического общества был продемонстрирован первый синтетический холодильный агент – дихлордифторметан (галогенозамещенный углеводород ряда метана). Было создано вещество с заранее заданными свойствами. В 1930 г. началось промышленное производство этого хладагента, названного фреоном 12.

Аббревиатура «фреон» – торговая марка фирмы-производителя. В СССР для хладагентов был принят термин «хладон». Распространение получило нейтральное название «хлорфторуглероды». Фреоны, содержащие атомы фтора и фтора, обозначают как ХФУ (хлорфторуглероды или CFC–хладагенты). Фреоны, содержащие атомы фтора, хлора и водорода, обозначены как ГХФУ (гидрохлорфторуглероды или HCFC). Обозначение ГФУ (гидрофторуглероды, HFC) означает наличие в молекуле водорода и фтора. У перфторуглеродов (PFC) в молекуле атомы углерода и фтора [1].

После фреона 12 были синтезированы хлорфторбромпроизводные метана, пропана и бутана. Эти вещества обладали уникальными свойствами: отсутствие токсичности и запаха, пожаро- и взрывобезопасность. Хладагенты R12 и R22 применяли в качестве аэрозолей в парфюмерной и лакокрасочной промышленности, в упаковках инсектицидов. Хладагент R113 оказался прекрасным растворителем и использовался для обезжиривания, а также в качестве реагента при химической чистке одежды. Хладагент R11 широко применяли в качестве вспенивателя пенополиуретановой изоляции. Галоны (R12B1, R13B1, R114B2) – непревзойденные пламягасители. В холодильной технике поэтому использовали не более 20-30% от общего мирового производства фреонов.

Фреоны позволили совершить своего рода холодильную революцию. Искусственный холод шагнул в дома жителей. В настоящее время в мире – сотни миллионов домашних холодильников и морозильников, десятки миллионов кондиционеров, особенно автомобильных; преобразилась торговля, существенно уменьшились потери при хранении и переработке пищевых продуктов. В 1986 г. в мире было произведено 1.3 млн. тонн синтетических рабочих веществ, главным образом хладагентов R11, R12, R22, R113, R115 и галонов.

В семидесятых годах английские ученые с помощью зондов обнаружили в верхних слоях атмосферы следы CFC-11. Причина появления молекул фреонов в стратосфере – высокая химическая и термическая стабильность, длительное, так называемое, «время жизни». Для некоторых фреонов это время составляет сотни лет.

В 1974 г. появилась гипотеза, согласно которой хлор под воздействием ультрафиолета покидает молекулу фреона и реагирует со стратосферным озоном, превращая его в кислород. В результате реакции высвобождается очередной атом хлора, готовый реагировать с молекулой озона. Одна молекула хлора может разрушить десятки тысяч молекул озона.

Стратосферный озон полезен, т.к. поглощает опасное жесткое ультрафиолетовое излучение Солнца. Уменьшение содержания озона повышает интенсивность ультрафиолетового излучения, что подавляет иммунитет человека, увеличивает число глазных заболеваний, заболеваний раком кожи, оказывает негативное воздействие на сельское хозяйство, на леса и природные экосистемы. Под влиянием ультрафиолета уменьшается количество фитопланктона, который является одним из основных поглотителей диоксида углерода.

Табл. 1. Реперные точки ретроспективы развития техники умеренного холода.

Год	Событие
1744	Открыт аммиак
1787	Ожижение аммиака
1834	Изобретена паровая холодильная машина (Якоб Перкинс)
1834	Получен диоксид углерода в твердой фазе
1834	Эффект Пельтье
1844	Изобретена воздушная холодильная машина (Джон Горри)
1859	Изобретена абсорбционная водо-аммиачная холодильная машина (Фердинанд Каррэ)
1869	Дроссель-эффект
1872	Патент на конструкцию аммиачного компрессора (Дэвид Бойль)
1881	Построена углекислотная холодильная машина (К. Линде и Ф. Виндхаузен)
1889	Освоено промышленное производство двухступенчатых углекислотных компрессоров
1910	Создана парожеткорная холодильная машина (М. Леблан)
1930	Начало производства хладагента R12
1935	Начало производства хладагента R22
1953	Начало производства хладагента R502
1985	Подписана Венская конвенция по охране озонового слоя
1987	Подписан Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой
1989	Вступил в силу Монреальский протокол
1996	Начал действовать запрет в отношении CFC-хладагентов
1997	Подписан Киотский протокол

Табл. 2. Озоноразрушающие CFC- и HCFC-хладагенты.

Обозначение	Химическая формула	$t_0$ , °C	$t_{кр}$ , °C	$p_{кр}$ , бар	ODP	GWP (100 лет)
R11	CCl <sub>3</sub> F	23.8	198.0	44.1	1.0	4000
R12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-29.8	112.0	41.3	1.0	8500
R12B1	CClBrF <sub>2</sub>	-3.7	154.5	41.24	3.0	-
R13	CClF <sub>3</sub>	-81.4	28.8	38.7	1.0	11700
R13B1	CBrF <sub>3</sub>	-57.7	67.0	39.85	10.0	5600
R21	CHCl <sub>2</sub> F	8.7	178.45	51.9	0.04	-
R22	CHClF <sub>2</sub>	-40.8	96.1	49.86	0.05	1700
R113	CClF <sub>2</sub> - CCl <sub>2</sub> F	47.6	214.1	34.1	0.8	5000
R114	CClF <sub>2</sub> - CClF <sub>2</sub>	3.8	145.7	32.6	1.0	9300
R115	CClF <sub>2</sub> - CF <sub>3</sub>	-38.0	80.0	31.6	0.6	9300
R123	CF <sub>3</sub> - CCl <sub>2</sub> H	27.9	183.7	3.67	0.02	93
R124	CHClF- CHF <sub>3</sub>	-13.2	122.2	35.7	0.023	480
R141b	CH <sub>3</sub> - CCl <sub>2</sub> F	32.2	204.4	42.5	0.11	630
R142в	CH <sub>3</sub> - CClF <sub>2</sub>	-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

$t_0$  – нормальная температура кипения;  $t_{кр}$  – критическая температура  
 $p_{кр}$  – критическое давление

Табл. 3. «Переходные» холодильные агенты.

Хлад-агент	Компоненты и состав (масс. %)	ODP	GWP (100 лет)	$t_0$ , °C	Торговая марки и фирма-производитель
R401A	R22/R124/R152a 53/34/13	0.03	1080	-33.1	SUVA MP39 Фирма "Du Pont"
R401B	R22/R124/R152a 61/28/11	0.035	1190	-34.7	SUVA MP66 "Du Pont"
R401C	R22/R124/R152a 33/52/15	0.031	870	-28.4	SUVA MP52 "Du Pont"
R402 A	R22/R125/R290 38/60/2	0.02	2570	-49.2	SUVA HP80 "Du Pont"
R402 B	R22/R125/R290 60/38/2 (66/32/2)	0.03	2240	-47.4	SUVA HP81 "Du Pont"
R403A	R22/R218/R290 75/20/5 (74/20/6)	0.04	2670	-50.0	Iseeon 69-S "Rhodia"
R403B	R22/R218/R290 56/39/5	0.03	3680	-49.5	Iseeon 69-L "Rhodia"
R405A	R22/R142b/R152a/R318 45/5,5/7/42,5	0.033	3300	-27.3	G2015
R406A	R22/R142b/R600a 55/41/4	0.053	1700	-32.4	GHG 12 "Solvay"
R408A	R22/R125/R143a 47/7/46	0.026	3050	-46.3	Forane FX 10 "Atochem"
R409A	R22/R124/R142b 60/25/15	0.05	1440	-34.2	Forane FX 56 "Atochem"
R409B	R22/R124/R142b 65/25/10	0.05	1425	-35.2	Forane FX 57 "Atofina"
R411A	R22/R152a/R1270 87,5/11/1,5	0.042	1440	-38.6	G2018A
R411B	R22/R152a/R1270 94/3/3	0.045	1540	-41.6	G2018B
R412A	R22/R142b/R218 70/25/5	0.052	>1300	-38.3	Arcton TP5R
R509	R22/R218 44/56 (азеотроп)	0.032	>13600	-47.1	Arcton TP5R2

температурами для компонентов. В табл. 5 приведены некоторые перспективные озонобезопасные смеси холодильных агентов.

Зеотропные смеси обладают неизотермичностью (так называемый температурный глайд), подвержены фракционированию, требуют новых синтетических масел. Новые масла очень дороги, гигроскопичны, склонны к вспениванию. При утечках смеси из холодильной системы возникают сложности с дозаправкой [3].

Появление новых рабочих веществ потребовало срочного исследования их теплофизических свойств. В основном это оказались расчетные методы. Экспериментальных исследований, тем более для смесей, крайне мало. Появились банки данных о свойствах хладагентов, т.е. можно рассчитать равновесные свойства, свойства переноса холодильных агентов, построить диаграммы и рассчитать параметры цикла холодильной машины. У эйфорически настроенных пользователей создается впечатление, что все исследовано и остается только грамотно пользоваться банками данных.

Озоновая проблема оказалась тесно связанной с глобальным

Мониторинг озонового слоя над Антарктидой с 1970 по 1984 годы, показал, что в весенние месяцы количество озона сокращалось на 30-50%. Возникали так называемые «озоновые дыры». Уменьшение слоя озона было обнаружено также над Арктикой и в средних широтах. Виновиками появления озоновых дыр стали считать CFC- и HCFC-хладагенты (табл. 2).

22 марта 1985 г. была принята Венская Конвенция ООН по охране озонового слоя Земли. 14-16 сентября 1987 г. Международная конференция полномочных представителей 55 стран мира, созванная ЮНЕП, приняла Монреальский протокол к Венской конвенции ООН по веществам, разрушающим озоновый слой [2]. В 1988 г. к Монреальскому протоколу присоединился Советский Союз. Протокол вступил в силу в 1989 г. В мае 1995 г. вышло Постановление № 526 Правительства России «О первоочередных мерах по выполнению Венской конвенции об охране озонового слоя и Монреальского протокола, по веществам, разрушающим озоновый слой».

В приложении А к Протоколу были выделены регулируемые озоноразрушающие вещества. В группу I зачислены хладагенты R11, R12, R113, R114, R115, во вторую группу попали бромированные хладагенты (галоны): R12B1 (галон 1211), R13B1 (галон 1301), R114B2 (галон 2402). В приложениях впервые приведены значения потенциала разрушения озонового слоя (ODP) холодильных агентов. Потенциалы R11 и R12 приняты за единицу (см. табл. 2). С 1 января 1996 г. производство CFC-хладагентов в мире согласно Монреальскому протоколу должно быть запрещено.

Требования Монреальского протокола инициировали поиски озонобезопасных рабочих веществ холодильной техники. Появились переходные хладагенты. Большинство переходных агентов представляют собой бинарные, тройные и даже четырехкомпонентные смеси известных фреонов (см. табл. 3).

Синтезированы новые, озонобезопасные хладагенты, к примеру, HFC-134a. В качестве альтернативы R12 рассматриваются озонобезопасные вещества R152a, R143a, R227ca, R227ea, R245cb и др. (см. табл. 4).

Безопасные смесевые композиции основаны в основном на хладагентах R125, R32, R134a и R143a. В отдельных случаях к ним добавляют пропан, бутан, изобутан, диоксид углерода, эфиры. Поиск новых смесей базируется на бинарных композициях с веществами, имеющими существенно различные температуры нормального кипения, и на тройных смесях с промежуточными

Табл. 4. Озонобезопасные холодильные агенты.

Хладагент	Химическая формула	$t_0$ , °C	GWP (100 лет)
R14	CF <sub>4</sub>	-127.9	6300
R23	CHF <sub>3</sub>	-82.2	11700
R32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-51.7	650
R116	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-78.4	12500
R125	CF <sub>3</sub> -CHF <sub>2</sub>	-48.5	2800
R134a	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> F	-26.2	1300
R143a	CF <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	-47.3	3800
R152a	CHF <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-24.1	140
R218	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-36.1	(7000) (>34000)
R227ea	CF <sub>3</sub> -CHF- CF <sub>3</sub>	-17.3	2900
R227ca	CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> - CHF <sub>2</sub>	-16.0	-
R236ea	CF <sub>3</sub> -CHF- CHF <sub>2</sub>	6.5	-
R236fa	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> - CF <sub>3</sub>	-0.7	8000
R245ca	CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	25.0	610
RC318	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	-5.8	9100

потеплением. Ультрафиолет интенсивно разрушает поглотители парниковых газов – лес и фитопланктон, способствует образованию метана. Влияние глобального потепления на климат Земли было отмечено в Декларации глав государств, принятой в Рио-де-Жанейро в августе 1990 г., где отмечалось, что тайфуны, цунами, засухи – прямое следствие глобального потепления.

В 1992 г. в Рио-де-Жанейро состоялся Всемирный саммит глав государств по проблемам окружающей среды и развитию, который определил четыре экологических приоритета человечества:

- глобальное потепление;
- потеря биологического разнообразия;
- загрязнение международных вод;
- сокращение озонового слоя в стратосфере.

По решению Саммита была создана международная группа экспертов по изменению климата (IPCC).

Изменение климата Земли, по мнению IPCC, началось в 1750 г. Ответственными за изменение климата Земли являются диоксид углерода, метан, окись азота, шестифтористая сера и перфторуглероды, т.е. синтетические холодильные агенты были идентифицированы как парниковые газы. Конференция в Киото (1997 г.) утвердила обязательные для развитых стран квоты сокращения выбросов парниковых газов. США не подписали Киотское соглашение, хотя на долю США приходится четверть эмиссий парниковых газов, выброшенных в атмосферу Земли.

Синтетические хладагенты имеют значительный потенциал глобального потепления (GWP). Для хладагента R134a GWP в 1300 раз превышает потенциал глобального потепления диоксида углерода, принятого за единицу. Для R404A – в 3750 раз, для R125 GWP – в 3200, для R143a – в 4400 раз. Наиболее опасным парниковым газом оказалась шестифтористая сера (GWP = 24900).

Прогноз эмиссий хладагентов в атмосферу различен. В домашних холодильниках – примерно 7% от заправки системы. Для стационарных систем кондиционирования – от 3 до 20%, хотя в автомобильных кондиционерах – 55-70%. В супермаркетах холодильная система – километры трубопроводов и тонны рабочего вещества. Утечки могут составить до 40% массы заправленного в систему холодильного агента.

Европа призывает запретить в ближайшее десятилетие все HFC-хладагенты. Норвегия и Дания взимают налоги за эмиссии диоксида углерода. В Дании эмиссия 1 кг диоксида углерода недавно стоила 1.67 цента и введена шкала стоимости синтетических хладагентов, пропорциональная парниковому эффекту. Согласно этой шкале 1 кг R134a стоит 21.6 доллара США, R404A – 62.5 доллара, а 1 кг шестифтористой серы обходится в 415 долларов США. Оборудование, работающее в Европе на HFC-агентах, Гринпис предлагает лишать знаков экологической чистоты [4].

После Киотского протокола стал исключительно актуален вопрос о применении натуральных холодильных агентов: аммиака, диоксида углерода, воды и углеводов (табл. 6).

Величина GWP (Global warming potential) хладагентов характеризует парниковый эффект, но энергоэффективность холодильных машин и аппаратов может оказывать более ощутимое влияние на климат Земли, чем прямые выбросы рабочих веществ. Для эффективной оценки введен так называемый общий коэффициент эквивалентного потепления TEWI [5]

$$TEWI = GWP \cdot M + \alpha B. \quad (1)$$

Здесь GWP – потенциал глобального потепления;  $M$  – масса вытекшего (эмиссия) хладагента, кг;  $\alpha$  – масса диоксида

углерода, выделяющегося при производстве 1 кВт·ч электроэнергии, кг CO<sub>2</sub>/кВт·ч;  $B$  – количество энергии, потребленное холодильной системой за время ее функционирования, кВт·ч. Для гидро-электростанций  $\alpha = 0$ .

При производстве электрической энергии за счет сжигания нефти и угля  $\alpha$  составляет до 0.8 кг CO<sub>2</sub>/кВт·ч. Величина эмиссии часто может оказаться меньше второго слагаемого формулы (1). Например, в домашнем холодильнике при мощности компрессора порядка 0.1 кВт находится около 100 г агента. В этом случае первое слагаемое в формуле (1) не превысит 1% от TEWI, 99% – это количество диоксида углерода, выделяемого при производстве электроэнергии, например, за 15 лет работы холодильника.

Говоря о замене синтетических хладагентов на природные рабочие вещества, необходимо не забывать, что главное – не допустить снижения энергетических показателей холодильной системы. В герметичных установках (домашние холодильники и

Табл. 5. Перспективные оонобезопасные смеси холодильных агентов.

Хлад-агент	Компонеты и состав (масс. %)	GWP (100 лет)	$t_0$ , °C	Торговая марки и фирма-производитель
R404A	R125/R134a/R143a 44/4/52	3260	-46.5	SUVA HP62 "Du Pont", Forane FX 70 "Atochem", Meforex M55, Reclin 404A
R407A	R32/R125/R134a 20/40/40	1770	-45.5	Klea 60 "ICI"
R407B	R32/R125/R134a 10/70/20	2285	-47.3	Klea 61 "ICI"
R407C	R32/R125/R134a 23/25/52	1525	-44.0	SUVA 9000, Klea 66, Genetron 407C "Allied Signal", Meforex M95, Reclin HX3
R410A	R32/R125 50/50	1725	-52.7	Genetron AZ 20, Solkane 410A
R410B	R32/R125 45/55	1490	-51.8	SUVA 9100, Forane FX 220
R413A	R134a/R218/R600a	1770	-35.0	Isceon 49 "Rhodia"
R417A	R125/R134a/R600a	1950	-43.0	Isceon 59 "Rhodia"
R507	R125/R143a 50/50	3300	-46.7	Genetron AZ 50, Meforex M57
R508A	R23/R116 39/61	12300	-85.7	Klea 508 Klea 5R3
R508B	R23/R116 46/54	12300	-88.0	SUVA 95
R510A	R125/R143a R23/R32/R134a 4,5/21,5/74	1630	-42.2	FX-220
Хла-дон М	R218/R846 95/5			(Россия)
	R32/R125/R143a 10/45/45	3330	-48.4	FX-40
	R32/R125/R134a/ R143a 10/33/21/36	2850	-49.4	HX4 (Хохст)
	R125/R134a/RE170	2400	-43.0	FX90 "Atofina"
	R32/R125	2360	-51.0	FX80 "Atofina"
C1	R152/R600a 70/30 (азеотроп)		-29.5	(Россия)
CM1	R134/R218/ R600 62/33/5			(Россия)
CM2	R134a/R600a			(Россия)
CM3	R1243/R600a R290/R600a 50/50			(Россия)
	R170/R290	3	-49.2	CARE 50
	R290/R600a	3		CARE 30

морозильники, бытовые кондиционеры, небольшие холодильные шкафы и прилавки, охладители напитков), где эмиссии хладагентов в атмосферу можно практически исключить, переход на новые рабочие вещества требует серьезного термодинамического анализа и проверки. Природные хладагенты далеко не безобидны. О токсичности аммиака, о пожаро- и взрывоопасности углеводородов знает каждый. Осторожность не окажется излишней, если в холодильниках и морозильниках для дома, больниц, магазинов, кафе и ресторанов и в системах бытового кондиционирования будет применен менее проблематичный хладагент. Сложнее обстоит вопрос с автомобильными кондиционерами, коммерческими и промышленными, в том числе транспортными холодильными системами и тепловыми насосами. Здесь эмиссии синтетических агентов практически неизбежны и впечатляюще с точки зрения их воздействия на климат Земли. Ставка на безвредность синтетических хладагентов в этих условиях лишь слабое утешение к неизбежности требований международных обязательств. Уже сегодня в автомобильных кондиционерах (производство которых, кстати, превышает 20 млн. в год) начали применять диоксид углерода, в контейнеровах и океанских рефрижераторах – аммиак, в тепловых насосах и супермаркетах – углеводороды и тот же аммиак.

Табл. 6. Природные хладагенты.

Обозначение	Формула	$t_0, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{кр}}, \text{бар}$	GWP
Диоксид углерода R744	$\text{CO}_2$	-78.5	30.98	73.77	1
Этан R170	$\text{C}_2\text{H}_6$	-88.6	35.0	48.7	3
Этилен R1150	$\text{C}_2\text{H}_4$	-103.5	9.5	53.4	3
Пропан R290	$\text{C}_3\text{H}_8$	-41.6	96.7	42.48	3
i-бутан R600a	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	-11.7	134.7	36.4	3
Аммиак R717	$\text{NH}_3$	-33.4	132.35	113.53	0
n-бутан R600	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	-0.88	152.07	37.96	3
Цикло-пропан RC270	$\text{C}_3\text{H}_6$	-32.9	124.65	54.95	3
Цикло-пентан	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	49.0	238.6	45.08	3
Пропилен R1270	$\text{C}_3\text{H}_6$	-47.98	91.8	46.13	3
Воздух R729		-194.6	-140.6	37.90	0
R846	$\text{SF}_6$	-63.8			24900

Процесс перехода – далеко не сиюминутный, и потребует многих лет и десятилетий. Для теплофизиков имеется уникальная возможность проведения в этот период ширококомасштабных исследований исключительно широкого класса веществ. Среди ранее использовавшихся хладагентов CFC-типа наиболее полно изучены R12 и R22. Среди озонобезопасных хладагентов наибольший интерес исследователей проявлен к R134a, R125 и шестифтористой сере. Из природных хладагентов по степени внимания лидируют диоксид углерода, аммиак, метан, этан и пропан. Совсем недостаточно изучены смеси холодильных агентов. Ранее их предпочитали не применять. Теперь на рынке появилось огромное количество бинарных, тройных и четырехкомпонентных неазеотропных субстанций. О степени их изученности можно косвенно судить по табл. 7. Здесь приведены данные о числе публикаций, имевшихся в середине 90-х годов в банке данных университета Киото [6]. Безусловно, теперь этот банк значительно вырос, но тенденции, видимо, сохраняются. В табл. 7 перечислены все сколько-нибудь важные для техники хладагенты и число публикаций об их свойствах. Не вдаваясь в детали, отметим, что буквой «E» обозначены эфиры, двузначные числа в обозначении – производные метана, трехзначные, с единицей в начале – производные этана, с двойкой – пропана. Цифра «4» означает неазеотропную смесь, цифра «5» – азеотропную. Цифра «шесть» относится к бутану, цифра «7» – ко всем неорганическим соединениям, к примеру, R717 – аммиак. В табл. 7 приведены как индивидуальные вещества, так и их смеси. Среди смесей с первой цифрой «4» интерес представляют совсем неожиданные композиции: аммиак и диоксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, синтетические хладагенты и углеводороды, смеси холодильных агентов с маслами.

Важны прецизионные экспериментальные работы по исследованию теплофизических свойств и модели квазиглобального предсказания свойств возможных альтернативных смесевых вариантов. Сейчас появились банки данных. Неискушенный практик, приобретаая пакет прикладных программ такого банка, всерьез полагает, что этому «черному» ящику «все известно о холодильных агентах». Экспериментальные и аналитические исследования известных теплофизических школ должны сегодня терпеливо разъяснять и своими работами доказывать, что это далеко не так. Информационное поле такого рода работ огромно, и здесь можно еще раз напомнить свойства, необходимые промышленности от теплофизиков:

- нормальная температура кипения;
- критические параметры;
- плотность насыщенной жидкости: давление насыщения;
- теплоемкость идеального газа;
- p-v-T-свойства пара и жидкости;
- вязкость и теплопроводность жидкости и пара на линии насыщения и в однофазной области;
- поверхностное натяжение;
- теплоемкость жидкости и пара;
- диэлектрические свойства;
- дипольный момент;
- исследования в области критической точки, в том числе p-v-T-данные, данные о свойствах переноса, калорические исследования.

Табл. 7. Публикации о свойствах хладагентов [6].

Хладагент	Число публикаций	Хладагент		Число публикаций
R12	22	R502		3
R22	69	R503		0
R23	46	R504		0
R32	94	R505		0
R123	91	R506		1
R125	95	R507		1
R134a	96	R290 (пропан)		10
R143	39	R600 (бутан)		2
R152a	103	R600a (изо-бутан)		9
R218	5	R717 (аммиак)		42
R227ea	2	R846 (шестифтористая сера)		5
R227ca	10	E125		2
R236	4	E134		1
R236cb	1	E143a		0
R236ca	0	E245cb		0
R236fa	1	E245fa		1
R245cb	0	E610		0
R245ca	2	E611		0
R245fa	2	R22+R124+R142b		0
R401A	0	R22+R124+R152a		0
R401B	0	R22+R142b+R600a		0
R401C	0	R22+R218+R290		0
R402A	2	R22+R143a		0
R403A	0	R22+R142b+R152a+C318		0
R402B	0	R22+R125+R290		2
R404A	2	R32+R125		26
R406A	16	R32+R134a		43
R407C	14	R32+R125+134a		16
R410	1	R32+R125+R143a		0
R500	11	R32+R125+R134a+R143a		0
R501	9			

Для смесей важны данные по фазовому равновесию жидкости и пара во всем диапазоне концентраций, плотность жидкости и пара,  $p$ - $v$ - $T$ -измерения, измерения теплоемкости смесей, свойств переноса газообразных смесей и растворов. Смесей значительно больше, чем индивидуальных веществ. Поэтому важно подробное изучение некоторых из них (особенно с различными молекулярными массами), принятых за базовые, и разработка на основе этих данных моделей прогноза свойств других возможных композиций, в частности, малоконстантных уравнений состояния вандерваальсовского типа.

В холодильной системе циркулирует смесь холодильного агента с маслом, поэтому желательно знать все перечисленные выше свойства именно для таких систем. Для смесей хладагент-масло необходимы также данные об их взаимной растворимости в широком диапазоне изменения концентрации. Свойства минеральных и синтетических масел также необходимо исследовать с хорошей точностью.

## Литература

- [1] Цветков О.Б. Озонобезопасные холодильные агенты. *М.: ЦИНТИ. 1991.* 25с.
- [2] UNEP Montreal Protocol on substances that deplete the ozon layer. Final act date 16 September. **1987.** 6р.
- [3] Цветков О.Б., Лаптев Ю.А. Поправки и корректировки Монреальского протокола. Прогресс в области холодильных агентов. Проблемы теплофизики и теплообмена в холодильной технике: Межвуз. сб. научн. тр. *СПб.: СПбГАХИТ. 1994.* С.3-11.
- [4] Цветков О.Б. Хладагенты. Тенденции развития. *ХТ. 1997.* №8. С.6-7.
- [5] Железный В.П., Жидков В.В. Эколого-энергетические аспекты внедрения альтернативных хладагентов в холодильной технике. *Донецк: Донбасс. 1996.* 144с.
- [6] H. Sato, K. Watanabe. Thermodynamic-property database for new refrigerants. *Proc. 19<sup>th</sup> Intern. Congress of Refrigeration. 1995.* Vol.4a. P.519–526.