

Фрагмент отчета ЮНИДО. Раздел «Применение ХФУ и ГХФУ в различных секторах потребления»

В последние 12 лет структура потребления ОРВ в Российской Федерации существенным образом изменилась из-за полной конверсии производства бытовых и промышленных аэрозольных препаратов на озонобезопасные углеводородные пропелленты, а также перемен, осуществленных в секторах промышленности вспенивателей пеноматериалов и хладагентов, ставших основными потребителями переходных ОРВ (ГХФУ).

В секторе хладагентов в производстве различных видов холодильных установок и оборудования для кондиционирования воздуха в Российской Федерации до 2000 г. использовались несколько видов хладонов: ХФУ 11, ХФУ 12, ХФУ 13 и ХФУ 115. При этом наибольшая доля в общем объеме потребления приходилась на ХФУ 12, поскольку этот хладагент применялся не только для производства нового оборудования, но и для сервисного обслуживания и ремонта систем, находящихся в эксплуатации у потребителей.

Сектор хладагентов может быть разделен на следующие подсекторы:

- Производство бытового холодильного оборудования;
- Сервис и ремонт бытового холодильного оборудования;
- Производство торгового холодильного оборудования, включая установки для автомобильного транспорта;
- Сервис и ремонт торгового холодильного оборудования, включая установки для автомобильного транспорта;
- Производство промышленного холодильного оборудования;
- Сервис и ремонт промышленного холодильного оборудования;
- Производство транспортного холодильного оборудования, включая железнодорожные и судовые установки;
- Сервис и ремонт транспортного холодильного оборудования, включая железнодорожные и судовые установки;
- Сервис и ремонт промышленного холодильного оборудования, включая железнодорожные и судовые установки;
- Производство кондиционеров воздуха;
- Сервис и ремонт кондиционеров воздуха;
- Производство холодильного оборудования и кондиционеров воздуха специального назначения;
- Сервис и ремонт холодильного оборудования и кондиционеров воздуха специального назначения.

В последнее десятилетие во втором и частично в первом подсекторах широко применялись смесевые хладагенты на основе ГХФУ 21, ГХФУ 22 и ГХФУ 142b, а во всех остальных – ГХФУ 22 и ХФУ 12.

Ситуация с продолжающимся потреблением в стране ХФУ 12 осложняется его использованием в основном для сервисного обслуживания

бытовой холодильной техники, т.к. количество находящихся в настоящее время в эксплуатации у населения «озоноопасных» холодильников и морозильников, эксплуатируемых постоянно в квартирах и частных домах и сезонно – на дачных участках, оценивается в 50-55 млн шт. Учитывая значительный возраст основной части этого оборудования (от 15 до 45 и более лет), ежегодно в ремонте (с заменой хладагента) нуждаются потенциально около 1,0-1,5 млн холодильных агрегатов. С учетом типовой нормы заправки, составляющей 0,15 кг, общий годовой объем ХФУ 12 или его заменителей, необходимый для обеспечения функционирования холодильников и морозильников старого образца, оценивается в 150-225 мт. При этом реальный уровень потребления этих веществ может существенно отличаться от указанных объемов (отказ владельцев от ремонта, потери при заправке, рециклинг хладагентов и ряд других факторов, плохо поддающихся оценке).

Для ретрофита и сервисного обслуживания холодильной техники на ХФУ 12 достаточно широко применялись и применяются смесевые хладагенты российского производства на основе ГХФУ, которые не требуют замены компрессора и минерального масла ХФ12-16. К этим хладагентам относятся:

- АФ1 (60% R22/40% R142b);
- С10М1А (65% R22/30% R142b/5% R21);
- С10М1Б (65% R22/20% R142b/15% R21);
- С10М1В (65% R22/15% R134a/20% R21);
- С10М1Г (50% R22/30% R142b/20% R21);
- С10М2 (60,5% R22/14,8% R134a/24,7% R21);
- Экохол 3 (40% R22/48% R142b/12% RC318);
- М1LE марка А (50% R22/20% R21/30% R142b).

Также российской промышленностью было освоено производство ряда озонобезопасных смесевых хладагентов на основе ГФУ (R134a, R152a, R218) и углеводородов (изобутан – R600a, бутан – R600) для использования в действующем холодильном оборудовании в качестве заменителя ХФУ 12:

- С1 (70% R152a/30% R600a);
- СМ1 (33% R218/62% R134a/5% R600).

Ситуация с сервисным обслуживанием промышленного и торгового холодильного оборудования, все еще находящегося в эксплуатации на территории Российской Федерации, во многом аналогична описанной выше. При этом общий ежегодный объем потребления ХФУ-12 и его заменителей оценивается в 15-20 мт (в основном в сельской местности). К сожалению, применение смесевых хладагентов в холодильных системах с негерметичными (сальниковыми) компрессорами оказалось во многих случаях нецелесообразным из-за утечек более летучих компонентов. Изменение вследствие этого фракционного состава хладагента приводит к снижению холодопроизводительности, а затем к выходу системы из строя.

В значительном количестве случаев ремонт как бытовых, так и торговых холодильников оказывается нецелесообразным в связи с тем, что его стоимость может достигать 30-40% от цены нового агрегата аналогичного класса в озонобезопасном исполнении.

В Российской Федерации широкое распространение среди пенопластов получили пенополиуретаны, пенополистиролы и пенополиолефины. Формирование их структуры осуществляется путем вспенивания полимерных систем. Классификация применяемых для вспенивания веществ основана на механизме процесса газовыделения.

Химические вспениватели – индивидуальные вещества и смеси веществ, выделяющие газ в результате процессов термического разложения или за счет разнообразных химических реакций взаимодействия между собой или другими компонентами полимерной композиции. К химическому методу вспенивания полиуретанов относится реакция изоцианата с водой или муравьиной кислотой с выделением газообразных диоксида углерода или смеси оксида или диоксида углерода.

Физические вспениватели – вещества, выделяющиеся в виде газа в результате физических процессов испарения или десорбции при повышении температуры или при уменьшении давления. К физическим вспенивателям относятся низкокипящие летучие жидкости, алифатические и галогенсодержащие углеводороды.

Требования, которым должны соответствовать физические вспениватели:

- низкая молекулярная масса;
- инертность в жидкой фазе;
- растворимость в полимерной композиции;
- термическая стабильность и инертность в газовой фазе;
- достаточная упругость пара при комнатной температуре;
- высокая летучесть при действии внешнего подогрева или теплоты реакции;
- низкая теплоемкость;
- низкая скрытая теплота газообразования;
- низкая скорость диффузии (по сравнению с воздухом) в полимерном материале;
- низкая коррозионноактивность;
- низкая воспламеняемость и горючесть;
- низкая токсичность;
- экономическая доступность.

В качестве физического вспенивателя пеноматериалов в Российской Федерации до 2000 г. широко применялся ХФУ 11, а в ряде технологических процессов – ХФУ 12 и ХФУ 113. Широкое распространение ХФУ в этом секторе объясняется их негорючестью, малой токсичностью, низкими коэффициентами диффузии в полимерных пленках, обусловленными сравнительно высокой молекулярной массой и плотностью, а также более низкими коэффициентами теплопроводности по сравнению с воздухом и

рядом других газообразных веществ. Низкая теплопроводность ХФУ также обуславливает возможность проведения процесса вспенивания полимеров в условиях, близких к адиабатическим, что позволяет осуществлять более точное управление процессом полимеризации. После 2000 г. вместо ХФУ большинство потребителей стали использовать ГХФУ 141b, а в ряде случаев – смесь ГХФУ 22/ГХФУ 142b и воду/диоксид углерода.

Вспененные полимеры можно разделить на две группы, каждая из которых характеризуется специфичной стратегией сокращения использования ОРВ: теплоизолирующие и нетеплоизолирующие материалы.

К секторам, потребляющим теплоизоляционные пенопласты, относятся:

- производство бытового и торгового холодильного оборудования;
- стационарные холодильники (холодильные склады и хранилища);
- транспортные холодильники (автомобильные, железнодорожные и т.д.);
- теплоизоляция стен, чердачных перекрытий, крыш, дверных и оконных проемов и т.д.;
- изоляция труб для бесканальной прокладки;
- изоляция труб в жилых помещениях;
- прокладочные материалы при выполнении строительных работ.

К секторам, потребляющим нетеплоизоляционные пенопласты, относятся:

- мебельная промышленность;
- обувная промышленность;
- автомобильная промышленность (элементы салона и рулевого управления);
- изготовление упаковочных материалов;
- изготовление изоляционных и уплотнительных материалов в строительной промышленности.

Таблица «Использование ГХФУ в качестве вспенивателей в производстве теплоизолирующих пенопластов»

Пенопласты	R141b	R142b	R22	R22/141b	R22 142b	R22/C ₃ -C ₆
Сэндвич-панели, теплоизоляция зданий	+	+	+	+	+	-
Бытовое холодильное оборудование	+	+	+	+	+	+
Торговое холодильное	+	+	+	+	+	+

оборудование						
Плиточный пенопласт	+	-	+	+	-	+
Пенополистирол плиточный	-	+	+	-	+	+
Фенольные пенопласты, теплоизоляция зданий, труб	+	+	+	-	+	+
Полиизоцианураты, теплоизоляция труб	+	-	+	-	+	+
Пенополиуретаны однокомпонентные	-	-	+	-	+	-
Полиолефины, теплоизоляция в строительстве	-	+	+	-	+	+

Таблица «Использование ГХФУ в качестве вспенивателей в производстве нетеплоизолирующих пенопластов»

Пенопласты	R141b	R142b	R22	R22 142b	R22/C₃-C₆
Эластичные пенополиуретаны	+	-	-	-	-
Интегральные пенопласты	+	-	-	-	-
Пенополиолефины	-	+	+	+	+
Прокладочно-уплотнительные материалы	-	+	+	+	+

Смесевые вспениватели на основе ГХФУ имеют следующие соотношения компонентов: 50% R22/50% R141b, 40% R22/60% R142b, 60% R22/ 40% R142b.

Таблица «Использование озонобезопасных альтернатив в качестве вспенивателей в производстве теплоизолирующих пенопластов»

Пенопласты	C ₃ -C ₆	R134a	R152a	R245fa	CO ₂	HCOOH
Сэндвич-панели, теплоизоляция зданий	+	+	+	+	+	+
Бытовое холодильное оборудование	+	+	+	+	+	+
Торговое холодильное оборудование	+	+	+	+	+	+
Плиточный пенопласт	+	+	+	+	+	+
Пенополистирол плиточный	+	+	+	-	+	-
Фенольные пенопласты, теплоизоляция зданий, труб	+	-	-	+	+	-
Полиизоцианураты, теплоизоляция труб	+	+	+	-	+	-
Пенополиуретаны однокомпонентные	+	+	+	-	+	-
Полиолефины, теплоизоляция в строительстве	+	+	+	-	+	-

Таблица «Использование озонобезопасных альтернатив в качестве вспенивателей в производстве нетеплоизолирующих пенопластов»

Пенопласты	R134a	R152a	CO ₂	C ₃ -C ₆	Метиленхл	R152a/C ₃ -
------------	-------	-------	-----------------	--------------------------------	-----------	------------------------

					орид	С ₆
Эластичные пенополиуретаны	+	+	+	+	+	-
Интегральные пенопласты	+	+	+	+	+	-
Пенополиолефины	+	+	+	+	+	+
Прокладочно-уплотнительные материалы	+	+	+	+	+	+

Вода является основным химическим вспенивателем при получении пенополиуретанов. В результате ее взаимодействия с избыточным изоцианатом образуется диоксид углерода, вспенивающий полимерную массу. У этого метода, не смотря на его техническую простоту, имеется ряд недостатков, с которыми должны считаться как производители полимерных систем, так и потребители пенопластов: неоднородность образующейся пены, повышение ее плотности, а также химической активности полимеров, что требует использования более производительного оборудования. Кроме этого, из-за большей вязкости полиольного компонента для получения необходимой производительности необходимо обеспечить его регулируемый подогрев.

Применение муравьиной (метановой) кислоты в качестве вспенивателя позволяет вдвое увеличить удельное газовыделение и, как следствие, снизить расход изоцианата. Однако к недостаткам этого метода, аналогичным применению воды, добавляется выделение достаточно ядовитого оксида углерода ($\text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 30 \text{ мг/м}^3$).

Относительно новым альтернативным ГХФУ 141b вспенивателем, позволяющим использовать существующее технологическое оборудование без какой-либо модернизации, является метилформиат, широко применяющийся в ряде стран БРИКС и развивающихся странах (Бразилия, Южно-Африканская Республика, Индия и др.). В настоящее время наибольшее распространение получила рецептура на основе метилформиата – Ecomate Systems, состав которой запатентован.

При подборе рецептуры для вспенивания необходимо учитывать содержание метанола в метилформиате – оно должно быть менее 2%. Посредством введения ингибирующих и противопожарных присадок в ее состав можно получить приемлемые показатели по коррозионной активности и воспламеняемости (свыше 61 °С) готовой системы.

В рамках Проекта ЮНИДО/ГЭФ/Минприроды России «Поэтапное сокращение потребления ГХФУ и стимулирование перехода на не содержащее ГФУ энергоэффективное холодильное и климатическое

оборудование в Российской Федерации посредством передачи технологий» планируется апробировать технологию конверсии на метилформиат на 1-2 предприятиях, специализирующихся на производстве готовых полиуретановых систем (ООО «НВП «Владипур», г. Владимир, ООО «Дау Изолан», г. Владимир). Представляется, что такой подход позволит решить проблему конверсии предприятий, работающих на «непредпентанизированных» заливочных машинах и не располагающих финансовыми ресурсами для замены технологического оборудования в среднесрочной перспективе.

