

П. А. УШЕНКО, аспірантка НТУ «ХП»

Е. Г. БРАТУТА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»

ФРЕОНИ Й НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ: ІСТОРИКО-ТЕХНІЧНИЙ АСПЕКТ

У статті простежується два наукові підходи відносно впливу фреонів, що використовуються як холодагенти у системах кондиціонування повітря та холодильному устаткуванні, на руйнування озонового шару атмосфери.

В статье прослеживается два научных подхода относительно влияния фреонов, использующихся в качестве хладагентов в системах кондиционирования воздуха и холодильном оборудовании, на разрушение озонового слоя атмосферы.

In the article two world opinions in relation to influence of freons used as coolant in the systems of climatization and refrigeration equipment, on destruction of ozone layer of atmosphere are traced.

Стан навколишнього середовища є дуже важливим як для кожної окремої людини, так і для всього суспільства. Він, як виявляється, залежить від багатьох чинників. Ця стаття є дискусійною, бо після ознайомлення з нею у читача з'являться питання, які він забажає з'ясувати для себе, щоб схилитися до тієї чи іншої думки.

Достатньо велика кількість інформаційних джерел, літератури, періодичних видань щодо впливу фреонів на озоновий шар планети, які зростають у геометричній прогресії, дають підставу вважати обрану тематику достатньо актуальною. Зацікавленість у цьому питанні простежується і на політичному рівні, і на науково-дослідницькому, не залишає байдужими різні верстви населення. У кандидатській дисертації Корба Є. М. присвятив окремий розділ своєї наукової праці аналізу впливу фреонів на стан навколишнього середовища, а саме зменшенню товщі озонового шару [3].

Багато джерел інформації з технічної точки зору стосовно застосування фреонів як робочих тіл у холодильній техніці та техніці штучного клімату. Стрімкий історичний розвиток холодагентів привів людство до появи питання чи винні фреони нового покоління у тому, що сьогодні відбувається з озоновим шаром. Особливо докладно обговорюється і описується ця тема у засобах масової інформації. Наукові праці за цією темою поділяються на два протилежні напрями. Автори-дослідники одних вважають, що фреони причетні до руйнування озонового шару і появи озонових дір. Інші впевнені, що фреони не приносять шкоду навколишньому середовищу і не мають до нього жодного стосунку. Ці дві зовсім різні думки і роблять статтю цікавою для широкого кола читачів, змушують замислитись над тим, що відбувається навколо нас. При написанні статті також були проаналізовані офіційні документи [4, 6]. Узагальнення опрацьованих матеріалів знайшли своє відображення у цій статті.

Відомо, що як у самостійному функціонуванні, так і в складі систем кондиціонування повітря, в усіх холодильних установках як робоче тіло застосовуються спеціальні холодоагенти. Це газоподібні речовини, які при певному тиску й температурі здатні переходити в рідкий стан (конденсуватися) або випаровуватися. Ці процеси разом із процесами стискування й дроселювання створюють основу термодинамічного циклу холодильних машин.

Перший кондиціонер з електроприводом компресора розроблений у 1902 році Уїллісом Хевіленд Керрієром (Willis Haviland Carrier), де в якості холодоагенту використовувався аміак. Разом з тим, пари аміаку виявилися вкрай токсичними й небезпечними для здоров'я людей [1]. У зв'язку з цим виникла необхідність у холодоагентах, альтернативних аміаку.

Так, хлорфторвуглеці (далі ХФВ), уперше отримані в 1892 р. бельгійським хіміком Фредеріком Жан Едмон Свартсом (Swarts F.), знайшли практичне застосування. Після того, як у 1928 р., хімік Томас Мідлі мол. (Thomas Midgley, Jr.), що працював у хімічній корпорації Du Pont, модифікувавши реакцію Свартса, одержав перші промислові фторорганічні з'єднання, запатентовані корпорацією як холодоагенти за назвою «фреони». Фреони являють собою похідні вуглеводнів – метану CH_4 , етану C_2H_6 і пропану C_3H_8 , у яких атоми водню заміщені галогенами – фтором, хлором або бромом. Ці нові синтезовані речовини стали революційним відкриттям і не лише в кондиціонуванні повітря. Незабаром сфера їхнього використання розширилася, вони стали застосовуватися як пропеленти в аерозольних упаковках, вспучувателів і розчинників [2]. Досить важливо, що ці речовини не поступалися аміаку за термодинамічними властивостями: вони мали високу теплоємність, виявилися не горючими, не токсичними, а також легко синтезувалися й не створювали проблем при зберіганні. Фреони повністю замінили аміак і діоксид вуглецю й були основними холодоагентами аж до 1986 року [3].

Історія питання про охорону навколишнього середовища, пов'язаного зі все більш поширеним використанням людством кондиціонерів і холодильного устаткування почалася в 1973 р., коли хіміки Франк Шервуд Роуланд (Frank Sherwood Rowland) і Маріо Моліна (Mario J. Molina) в Університеті Каліфорнії розпочали вивчення впливу ХФВ на атмосферу Землі. Вони встановили, що молекули ХФВ досить стійкі в атмосфері доти, поки не піднімаються в середні шари стратосфери, де вони під дією ультрафіолетового випромінювання диссоціюють з утворенням атомарного хлору. Роуланд і Моліна висунули техногенно-фреонову гіпотезу (ТФГ), про те, що ці атоми хлору можуть викликати руйнування озонового шару Землі [4]. Висновки вчених були засновані на аналогічній роботі Пауля Джозефа Крутцена (Paul Jozef Crutzen) з Інституту хімії ім. Макса Планка в Німеччині та американського хіміка Харольда Джонстоуна (Harold Johnstone), які довели, що оксид азоту NO може прискорювати руйнування озону.

Х. Джонстоун у 1971 р. висловив гіпотезу про те, що оксиди азоту, який утримуються у викидах надзвукових транспортних літаків і космічних апаратів, можуть викликати зменшення вмісту озону в атмосфері. У продуктах згоряння авіаційних двигунів утримується оксид азоту й вуглецю, азотна кислота, сірчисті з'єднання й частки сажі, що виявляють руйнівний вплив на озоновий шар. Проблема посилюється й тим, що надзвукові літаки рухаються на висотах, де концентрація стратосферного озону максимальна. Дослідження останніх років підтвердили, що озон дійсно руйнується внаслідок збільшення концентрації оксидів азоту, яка відповідно зростає пропорційно викидам продуктів згоряння двигунів літаків. Встановлено, що в продуктах викидів рідинних російських ракет «Протон» та американських твердопаливних «Шаттл» утримується хлор, що руйнує стратосферний озон. Один запуск космічного корабля типу «Шаттл» призводить до гасіння 10 млн. т озону. Крім того, закис і двоокис азоту виділяються автомобілями та утворюються при розпаді добрив.

За гіпотезою вчених Роуlanda й Моліни фреони безпосередньо пов'язані зі зменшенням товщини озонового шару. Це у свою чергу призводить до того, що підвищений потік сонячного ультрафіолетового випромінювання, досягаючи поверхні Землі [4], призводить до незворотних змін флори та фауни. Знижується урожайність сільськогосподарських культур, порушується імунна система людини, підвищується ризик захворювань раком шкіри, зношуються будівельні та композиційні матеріали, пластмаси. Потоки ультрафіолету згубно позначаються на океанічному фітопланктоні, який становить початкову ланку в природному ланцюзі живлення.

Однак, окремі вчені вважали, що коливання в товщині озонового шару цілком закономірні й регулюються природними процесами, самі ж автори гіпотези не наполягали на своєму, тому що це була всього лише версія, не заснована на експериментах. Адже озон бере участь і в багатьох інших хімічних реакціях, не пов'язаних із фреонами. Через 14 років після первісного обґрунтування своєї гіпотези, у серпні-вересні 1987 р. дослідники Моліна й Роуланд підкріпили її експериментом. Вони зробили прямі виміри в нижній стратосфері над Антарктидою з борту американського літака. Виявилася значна кореляція між змістом озону й окису хлору в межах «озонової діри».

Доктор геолого-мінералогічних наук Московського Гуманітарного Університету Володимир Сивороткін вважав, що ТФГ не пророкувала факти, а постійно підлаштовувалася під них: «Споконвічний постулат про фотоліз фреонів у стратосфері був замінений гетерогенними реакціями в стратосферних хмарах у специфічних умовах Антарктиди». Також, він зазначав, що надра Землі збагачені воднем і метаном, які є речовинами, що руйнують озон. Головним каналом, яким гази виходять в атмосферу, є рифтові зони – грандіозні розколи літосфери. Максимальна озонова діра перебуває над Антарктидою, а саме там і зближаються всі глибинні розлами.

За моделлю В. Сивороткіна озоніві діри варто шукати над областями літосферних розламів. Зменшення концентрації озону він пов'язував лише з підвищенням геоактивності Землі.

Величезна кількість газів, що руйнують озон, наприклад хлористого водню, виділяється під час вивержень вулканів. У 1989 р. за підтримки уряду США була видана книга Ш. Роун «Озонова криза. П'ятнадцятирічна еволюція глобальної небезпеки», у якій стверджувалося про те, що в руйнуванні озонного шару винні шкідливі хімічні речовини, які викидаються людством в атмосферу в процесі його промислової діяльності [5]. Звертається увага і на вулкани. Лише при одному виверженні утворюється набагато більше хлору, ніж можна випустити із усіх балончиків, що продаються за рік, і холодильників. Ці дані безпосередньо вказують на те, що крім техногенних джерел ХФВ, є й природні. Над вулканами Курильських островів існує підвищення відносного фону та концентрація фреонів значним чином відмінних один від одного.

Основна частина спостережень, що вивчають озоновий шар Землі, відбувається в американському дослідному центрі Мак-Мердо в Антарктиді. Центр перебуває в безпосередній близькості до активного вулкана Еребусу. Хімічні процеси, що відбуваються в стратосфері над Еребусом за участю викидів газів вулкана, не розглядаються. У його шлейфі, в 1990-х рр., у результаті прямих вимірів знайдені діоксид сірки й хлористий водень, добова доза яких була визначена в 30 і 90 тон відповідно. Вимір загальної кількості озону до й після виверження вулкана Пінатубо в червні 1991 р. показав істотне зниження озону в нижній стратосфері: на висотах 16–28 км воно зменшилося на 33 %. Протягом наступних місяців в атмосфері спостерігався глобальний шар сірчаноокислотного туману, був зареєстрований спад температури на 0,5 °С і надмірне скорочення озонного шару. Автори теорії не звернули уваги на те, що потік в атмосферу метану природного походження, перевищував приплив фреонів техногенної природи. При наявності метану в повітрі хлор вступає з ним у реакцію та утворюється соляна кислота. Для опису геохімічного процесу вони використовували реакцію взаємодії озону з хлором у пробірочному варіанті.

Озонові аномалії з'явилися в Північній півкулі, на Екваторі, де метеоумови різко відрізняються від специфічних антарктичних, де середньорічна температура дорівнює – 57 °С. Процеси, які описували вчені, тут не могли відбуватися. У результаті були прийняті міжнародні угоди та урядові рішення про охорону навколишнього середовища. Програма ООН (UNEP) із навколишнього середовища в 1977 р. у Вашингтоні була підписана представниками 32 країн. Був прийнятий «План заходів щодо озонного шару», який передбачав необхідність дослідження того, як впливає озоновий шар на здоров'я людей. У Відні в березні 1985 р. була прийнята «Конвенція про охорону озонного шару», що акцентувала увагу на промислових газах, які так само шкідливо впливають на озоновий шар. 16 вересня 1987 р. у

канадському місті Монреаль представники 36 країн, у тому числі й СРСР, підписали Монреальський протокол стосовно речовин, що порушують озоновий шар (The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer) [6]. Документ був розроблений з метою захисту озонового шару шляхом зняття з виробництва деяких хімічних речовин, які впливають на виснаження озонового шару. Вступив цей договір у силу 1 січня 1989 р. У 1990 р. у Лондоні представниками урядів 92 країн підписана угода про повне припинення виробництва ХФВ до 2000 р. Від дня прийняття документу протокол зазнав перегляду сім разів: у 1990 р. (Лондон), 1991 р. (Найробі), 1992 р. (Копенгаген), 1993 р. (Банкок), 1995 р. (Відень), 1997 р. (Монреаль) і 1999 р. (Пекін) [7]. У 1991 р. Росія, Україна й Білорусія підтвердили своє правонаступництво щодо цього рішення.

На час прийняття Монреальської угоди російська наука мала готовий пакет «озонобезпечних» холодоагентів, що повністю задовольняли не лише вимогам протоколу, але й іншим нормативним вимогам. Російський фреон-218, з невеликою добавкою гексафторида сірки, успішно пропрацював на станції «Мир» протягом 15 років. Після надання російською стороною інформації про наявність фреону-218 у документах, що випливають за Монреальським протоколом, цей фреон вносять у розряд відповідальних за парниковий ефект. Ігноруються й більш сучасні запатентовані російські холодоагенти, наприклад, такі як Хладон-510.

У рамках Протоколу в 1998 р. Росія одержала дозвіл на виробництво лише 226 тонн фреону винятково для медичних потреб, а США в тому ж році була надана квота в 3625 тон для реалізації космічної програми «Шаттл». У 1992 р. у Копенгагені пройшли міжнародні консультації, що розглядали проблеми озонового шару, на яких був збільшений список заборонених до вживання та виробництва речовин. У 1994 р. Генеральною Асамблеєю ООН був проголошений Міжнародний день охорони озонного шару – 16 вересня [8].

Американська транснаціональна компанія Du Pont – світовий лідер із виробництва холодоагентів через кілька років виступила спонсором досліджень, у результаті яких групою британських учених була виявлена озонова діра над Антарктидою діаметром понад 1000 км. Кожного серпня вона з'являлася, а до грудня або січня припиняла своє існування. Над Північною півкулею в Арктиці утворювалася інша діра, але менших розмірів. З 1985 р. почалися систематичні дослідження факту зміни щільності озонового шару. Було встановлено, що наприкінці осені та взимку озонові діри збільшувалися у розмірах, до весни зменшувалися, а найменші розміри озонових дір відзначалися у літню пору.

Важливо вказати й на те, що всього кілька концернів, а саме тріада Du Pont-ICI-ELF Atochem фінансують усі проекти міжнародних досліджень озонового шару, фактично монополізувавши тим самим розробку холодоагентів альтернативного типу [9]. Компанія Du Pont запропонувала як

засіб порятунку свою нову розробку – альтернативний фреон R-134A. Однак, ця розробка виявилася вп'ятеро дорожчою холодоагентів, що використовувалися у минулому. Зміна холодильників і кондиціонерів у США в 2000 р. обійшлася споживачам у 220 мільярдів доларів. Корпорація одержала фантастичні прибутки. Більшість сумішей були запущені у виробництво без вивчення їхніх якостей і можливої небезпеки. Не була забезпечена система їхньої повної утилізації. Через хімічну агресивність розроблених і впроваджених «новинок» різко знижується робочий ресурс холодильної техніки, що призводить до різкого збільшення витрат енергії та матеріалів на додаткове виробництво холодильників нового покоління. Виявилось, що нові речовини мають найсильніший парниковий ефект і, крім того є високотоксичними. У результаті, Du Pont повністю захопила монополію на «озонозберігаючі технології» [9].

Американські дослідники Р. Мадуро й Р. Шауерхаммер вважають, що проблема, яка склалася навколо фреонів, була спровокована декількома великими західними компаніями, й заборона на застосування фреонів буде коштувати життя 20–40 мільйонам людей щорічно, тому що їхні замітники вкрай шкідливі для здоров'я. У жовтні 1995 р. Крутцен, Моліна й Роуланд за свою гіпотезу [4] техногенного впливу на озоновий шар одержали Нобелівську премію з хімії. Частина вчених не згодні з «екологічними» висновками цієї гіпотези.

А. Х. Хргіан, фахівець у галузі фізики хмар, опадів і фізики атмосферного озону, практично першим звернув увагу на те, що утворення і зникнення озонових дір у Північній півкулі корелюється з атмосферно-динамічними, а не з хімічними процесами. Вміст озону може змінитися на кілька десятків відсотків протягом двох – трьох діб. Тобто, у цьому процесі важливе місце займає динаміка самої атмосфери. Роуланд і Моліна створили модель дії хлорного циклу в особливих умовах стратосфери антарктичної природи. На їхню думку, саме тут, в умовах негативних температур, з'являються стратосферні хмари. Так, на поверхні крижинок у хмарах відбуваються гетерогенні реакції, які призводять до виділення хлору з подальшим замерзанням його на крижаних часточках. У весняний період, з появою сонячного тепла лід відтає, хлор випаровується, при цьому активно протікають фотохімічні реакції, які своїми діями руйнують озоновий шар [4].

Антропогенне джерело з'єднань, які руйнують озон, є постійно діючим. Отже, причину появи озонових дір саме навесні й узимку, і до того ж у полярних широтах, антропогенною причиною пояснити досить складно. Однак, наявність полярних зим і природне зменшення сонячної радіації у зимовий час задовільно пояснює природну причину виникнення озонових дір саме над Антарктидою й Арктикою [10].

Російський вчений Микола Чугунов задався питанням: якщо озоновий шар товщиною всього 4 мм поглинає величезну сонячну енергію, то куди ж витрачається вся ця енергія, якщо шар не нагрівається й не руйнується? І чому саме озон «ковтає» увесь ультрафіолет, а кисень, якого в 10 тисяч раз

більше, поводитья як «сторонній спостерігач»? Виявляється, що саме кисень поглинає майже весь ультрафіолет, енергія якого йде на руйнування газу. У результаті цього й виникає озон. Стає зрозумілою поява навесні над Арктикою, а восени над Антарктикою озонових дір: саме в ці сезони полюси Землі перебувають як би в «тіні» планети, і атмосфера практично не зазнає впливу ультрафіолету Сонця, тобто немає енергії для виникнення з кисню озону.

Поняття «клімат» у перекладі із грецької мови означає «нахил», і має на увазі астрономічний фактор – нахил земної поверхні до потоку сонячних променів. Чим вище над обрієм піднімається Сонце, тим сильніше воно нагріває нижні шари атмосфери [10]. Для багатьох залишається відкритим питання про те, чи порівняна за масштабами впливу діяльність людини із цим космічним явищем. Із приходом полярного літа кількість озону збільшується й знову виходить на колишню норму. Тобто коливання концентрації озону над Антарктикою – сезонні. Це визнають усі. Однак, якщо все-таки раніше прихильники антропогенних джерел з'єднань, які руйнують озон, були схильні стверджувати, що протягом року спостерігалася стійка динаміка зменшення концентрації озону, то надалі ця динаміка виявилася протилежною. Озонові діри почали зменшуватися. Хоча, на думку прихильників Монреальської угоди, відновлення озонового шару повинно було б зайняти кілька десятиліть. В атмосфері нагромадився величезний обсяг фреонів антропогенних джерел, які мають час життя десятки й навіть сотні років. Тому затягування озонової діри не варто очікувати раніше 2048 року [6].

Сергій Капіца вважав, що надійних доказів руйнівної дії фреону немає. Дійсно, наприкінці полярної зими й на початку полярної весни кількість озону скорочується від одного до трьох десятків відсотків. Однак, з настанням полярного літа, кількість озону збільшується й знову виходить на колишню норму. Тобто відбувається коливальний процес. Стверджувати, що за останні десятиліття озоновий щит планети в цілому став тоншим, не можна.

Вчені почали цікавитися вмістом фреонів в атмосфері ще до початку промислового виробництва цих речовин (до 1930-х рр.). Центральна аерологічна обсерваторія Росгідромету повідомила сенсаційну новину, що друга українська антарктична експедиція виявила в пухирцях повітря, вморожених у лід близько тисячі років тому, горезвісні ХФВ. У повітряних частках з антарктичного льоду, що мають вік більше тисячі років, був знайдений фтортрихлорметан, аналогічний фреону.

Наприкінці 1990-х рр. Андрій Капіца, член-кореспондент Російської Академії наук, виступив з доповіддю в Британському королівському географічному товаристві, спростовуючи міфи про глобальне потепління й озонові діри. Вчений стверджував, що утворення озонових дір слабо пов'язане з діяльністю людини. Колишній президент Академії наук США Фредерік Зейтц (Frederick Seitz) звернув увагу на те, що всі теорії глобального потепління та озонових дір не мають належного наукового обґрунтування, тому не відповідають дійсним причинам виникнення

процесів, що відбуваються в атмосфері Землі. В одному зі своїх інтерв'ю А. Капіца заявив, що 17 тисяч американських учених підписали петицію до керівництва своєї держави. Вони згодні з Зейтцем і вважають, що Монреальська угода й тенденції, що стоять за нею – справжня загроза людству та сейозна небезпека його майбутньому розвитку.

За повідомленням Всесвітньої метеорологічної організації WMO (World Meteorological Organization) супутникові спостереження в Антарктиці вказують на перші ознаки виникнення сезонної озонної діри; очікується, що її розміри в 2011–2012 рр. будуть близькі до середнього значення за останнє десятиліття. За даними на 15 серпня 2011 р., площа діри становила близько 9 мільйонів квадратних кілометрів. У середині серпня площа озонної діри була нормальною щодо минулих років – більшого, ніж у 2008 та 2010 рр., але меншого, ніж у 2009 р. [11].

Висновки: 1. Аналіз літературних джерел засвідчив, що на сьогоднішній день немає достатніх підстав вважати, що техногенні процеси руйнування озонного шару й, зокрема, впливи на нього фреону, є настільки небезпечним, як це випливає з офіційних документів, що забороняють або істотно обмежують застосування цього вискоєфективного з термодинамічної точки зору холодоагенту.

2. До сьогодні залишається відкритим питання про економічні збитки, викликані відмовою від застосування фреону в холодильній техніці (і техніці штучного клімату), зумовленому більш високою вартістю нових композиційних холодоагентів.

3. Є підстави вважати (і це ще один аспект історичного дослідження застосування фреону), що заборона фторумісних речовин стала результатом складних переплетень комерційних інтересів відповідних виробників холодоагентів, коли від імені науки фальсифікується істина.

Список літератури: 1. *Братута Э. Г.* Краткая история индустрии искусственного климата / Э. Г. Братута, П. А. Ушенко / Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»: зб. наук. праць [Тематичний випуск: Історія науки і техніки]. – Х.: НТУ «ХПІ». – № 20. – 2011. – С. 14–19. 2. *Жуков Б.* Протоколи монреальських мудреців / Б. Жуков // Навколо Світу. – 2007. – 10 жовтня. 3. *Корба С. М.* Підвищення ефективності роботи холодильних машин на робочих тілах на основі аміаку і діоксиду вуглецю : Автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук по спец.: 05.05.14 – холодильна, вакуумна і компресорна техніка, системи кондиціонування/ С. М. Корба / Одеська державна академія холоду. – О., 2011. – 22 с. 4. *Molina M. J., Rowland F. S.* Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-Catalyzed Destruction of Ozone : Nature v. 249. – California, 1974. – р. 810–812. 5. *Роун Ш.* Озонова криза. П'ятнадцятирічна еволюція несподіваної глобальної небезпеки. – М.: Мир, 1993. – 320 с. 6. *Оригінальний* текст Монреальського протоколу 1989 року на сайті ООН // http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/montreal.pdf. 7. *Матеріали* 10-ї Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні питання історії науки і техніки» (м. Київ, 6–8 жовтня 2011 р.) / Центр пам'ятникознавства НАН України і УТОПК. – К., 2011. – 336 с. 8. *Цілин Д.* Сьогодні Міжнародний день збереження озонного шару / Д. Цілин // Компьюлента. – 2010. – 16 вересня. 9. *Суботіна Е.* Озон тривоги нашої / Е. Суботіна // АиФ Здоров'я. 2010. – № 38. – 16 вересня. 10. *Баландін Р. К.* Міфи глобального потепління. Реальна погроза або афера століття? – М.: Эжмо Яуза, 2010. – 288 с. 11. *Електронне* періодичне видання «РИАН.Ру» // <http://ria.ru/> – 2006.

Надійшла до редакції 22.01.11