

<https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-172-1-11-16>

УДК 504.054

Л. Ю. Главацька¹В. А. Іщенко¹

ПОВОДЖЕННЯ З ВІДПРАЦЬОВАНИМИ ФРЕОНАМИ В УКРАЇНІ

¹Вінницький національний технічний університет

Фреони, які залишаються у використаному холодильному обладнанні, кондиціонерах тощо, становлять загрозу для довкілля, оскільки відносяться до небезпечних відходів, а також суттєво впливають на процеси глобального потепління. З 1987 р. виробництво та застосування деяких фреонів заборонено. На заміну їм з'явилися фторвуглеводневі сполуки, які мають нульовий озоноруйнівальний потенціал. Однак, в Україні все ще багато обладнання використовує старі види фреонів. Зменшення викидів парникових газів, що є наслідком проведених заходів щодо заміни холодоагентів, спостерігатиметься лише в подальші десятиліття, коли нові продукти, що є зараз на ринку, стануть відходами. В основному, тип фреону, який використовується в Україні, залежить від уже наявної у країні старої вживаної техніки (переважає застосований фреон R12) та імпорту сучасної техніки (фреони R134a, R600a). Найбільший обсяг фреону застосовується у кондиціонерах (насамперед, у промислових — до 2,5 кг на одиницю обладнання), тоді як побутові холодильники містять досить невелику кількість фреону. В Україні існує протокол проведення утилізації фреоновмісного обладнання. Вилучення фреону може відбуватись різними способами, найпростіший з яких — збір пароподібного холодоагенту. Після цього фреон може як перероблятися для повторного використання, так і відправлятися на утилізацію. В Україні офіційно утилізацією техніки з фреоном займається невелика кількість компаній, які мають спеціальну ліцензію та дозвіл на роботу з хімічними відходами від 1 до 4 класу небезпеки (використовується спеціальне обладнання). В Україні у рекуперованому фреоні можуть бути зацікавлені компанії, які займаються: виробництвом косметики, заповненням газових балонів, виробництвом холодильного обладнання, пожежогасінням, випуском хімічної продукції, виробництвом кондиціонерів, хімчисткою (застосовують засоби для чищення на основі фреону), виробництвом аерозолів (фреони використовують для виштовхування речовин) для машинобудування та обслуговування комп'ютерної техніки тощо. До того ж, під час функціонування обладнання, у разі налаштування, дозаправки чи ремонту обладнання відбуваються витoki фреонів. В статті ці втрати оцінені у 9,5 кг/рік.

Метою роботи є дослідження процесів використання й поводження з фреонами у складі використаного обладнання та аналізу екологічно безпечних способів рекуперації відпрацьованих фреонів.

Ключові слова: фреон, небезпечні речовини, електронні та електричні відходи, холодильне обладнання, поводження з відходами.

Вступ

Серед всіх відходів особливу увагу варто приділяти небезпечним відходам, які становлять значну загрозу для навколишнього середовища та створюють ризики для здоров'я людей. До відходів з небезпечними властивостями відносяться, до прикладу, фреоновмісні прилади та обладнання.

Відомо [1], що токсичність фреонів полягає у небезпеці самого фреону і продуктів, що утворюються під час його розкладання. Фреони — хімічно інертні речовини: вони негорючі і вибухобезпечні. Однак, якщо їх нагріти до 250°C, деякі з них виділяють токсичний газ фосген. У стратосфері хлоровмісні фреони розкладаються з виділенням іонів хлору, які є каталізатором хімічних реакцій, що руйнують молекули озону. Саме небезпека руйнування озонового шару Землі та утворення озонових дір викликала свого часу занепокоєння щодо застосування фреонів. А останніми

роками у застосуванні нових фреонів виникає інша проблема — вплив на зміни клімату, оскільки нові фреони сильно впливають на парниковий ефект.

Фреони використовуються в холодильній промисловості та системах пожежогасіння як холодоагенти, і як розпилювачі в аерозольних упаковках. Саме широке застосування холодильної техніки (автомобільна промисловість, кондиціонування приміщень, побутові та промислові холодильні установки) призводить до надходження великої кількості фреону у довкілля.

Згідно зі статистичними даними [2], [3], середня вага холодильників становить 44 кг і залишок фреону у системі може коливатися від 0,1 до 0,25 кг.

Системи кондиціонування автомобіля теж заповнюються фреоном, його кількість коливається від 0,4 до 0,8 кг і залежить від багатьох факторів: року випуску автомобіля, моделі та ємності системи кондиціонування та ін.

У побутових кондиціонерах вміст фреону сягає 1 кг. Однак, реальний вміст фреону в кондиціонері залежить від його потужності та моделі приладу. Перші моделі кондиціонерів використовували фреон R22. Проте, встановлено, що він руйнує озоновий шар і неефективно працює за низьких температур, тому виробники відмовилися від його використання і перейшли до інших холодоагентів. Але все ж таки в обігу залишаються й застарілі моделі.

Українськими вченими досліджувався вплив фреонів на стан довкілля і процеси зменшення озонового шару [4], проте аналіз динаміки використання фреонів, обсягів їхнього застосування у відповідному обладнанні не проводився.

Мета роботи — дослідити процеси використання й поводження з фреонами у складі використаного обладнання та проаналізувати екологічно безпечні способи рекуперації відпрацьованих фреонів.

Результати дослідження

Ринок фреонів в Україні

З наявних більше п'ятдесяти видів фреонів, в Україні найчастіше використовують такі: R12, R134a, R22, R410A, R407C, R404a, R32, R507A, R600a.

До початку 1990-х років в холодильному обладнанні використовувався R12. Потім, у зв'язку з його озоноруйнівними властивостями, його замінили на фреон R134a [1]. Хоча R12 досі можна знайти у старому обладнанні. Фреон R134a має також підвищені мийні властивості і через це його також використовують як розчинник або очищувач від забруднень і відкладень усередині холодильної магістралі. Крім холодильного обладнання, його також використовують як газовий діелектрик, для отримання пінопластів, як розчинник, індикатор витоків під час перевірки герметичності різного устаткування. Молекули фреону R134a мають менший розмір ніж R12, що підвищує ймовірність його витоків через стики та ущільнювачі у разі заміни холодоагенту.

Фреон R22 використовують для охолодження до дуже низьких температур. Наприклад, в холодильниках побутового та промислового призначення, автомобільних і морських рефрижераторах, промислових кондиціонерах.

Фреон R32 менш в'язкий і щільний, через що він менше витрачається. Знижена щільність підвищує загальну ефективність системи на 5 % і на 4 % підвищує холодопродуктивність обладнання.

Фреон R600a — це ізобутан, який почали активно використовувати нещодавно.

Також сьогодні застосовують суміші фреонів:

– фреон R410A (суміш R32 і R125) є двокомпонентним та не містить хлору, тож є значно екологічнішим;

– фреон R407C (суміш R32, R125 і R134a);

– фреон R404a (суміш R125, R143A і R134A).

– фреон R507A (суміш R125 і R143a). В процесі заправки R507A може перебувати в стані рідини або газу, що дозволяє проводити дозаправку кондиціонера у разі виявлення витоків або після проведення ремонтних робіт.

Згідно з Монреальським протоколом 1987 р., виробництво та застосування деяких фреонів заборонено, насамперед це R12 та R22. На заміну їм з'явилися фреони R134a, R410A, R404A та R507 — це фторвуглеводневі сполуки, які мають нульовий озоноруйнівний потенціал [1]. Однак, в Україні все ще багато обладнання використовує застарілі марки фреонів.

Дослідження [5] показують, що близько 98 млн. тон парникових газів виділяється в атмосферу в результаті переробки незадокументованих холодильників і кондиціонерів (40 % у Європі та 82,6 % у решті країн світу). При цьому, викиди парникових газів внаслідок неправильного пово-

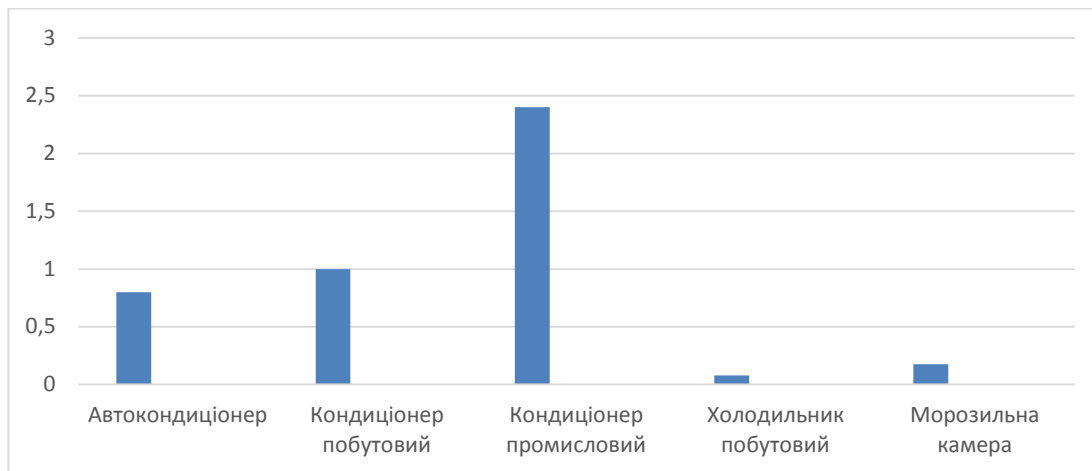
дження з відпрацьованими холодоагентами, що використовуються у кондиціонерах, перевищують викиди відпрацьованих холодоагентів, що використовуються у холодильному обладнанні (73 % проти 27 % у 2019 році). Це пояснюється тим, що холодоагенти з високим потенціалом впливу на глобальне потепління використовувалися до 1994 року (наприклад, R11 і R12) і до 2017 року (R134a і R22). Відтоді ці холодоагенти замінені іншими (наприклад, на R152a та R124yf) зі значно нижчим потенціалом впливу на глобальне потепління. Проте, зменшення викидів парникових газів, що відображає проведені заходи щодо заміни холодоагентів, спостерігатиметься лише в подальші десятиліття, коли нові продукти, розміщені на ринку, стануть відходами.

Законодавче забезпечення

У сфері законодавчого забезпечення поводження з фреонами чинними є два нормативних документи. Перший з них — закон України «Про охорону атмосферного повітря», спрямований на збереження та відновлення природного стану атмосферного повітря, створення сприятливих умов для життєдіяльності, забезпечення екологічної безпеки та запобігання шкідливому впливу атмосферного повітря на здоров'я людей та навколишнє природне середовище [6] і охоплює загальні питання забруднення повітря, зокрема фреонами. Другий документ — закон України «Про регулювання господарської діяльності з озоноруйнівними речовинами та фторованими парниковими газами». Його головна мета полягає в забезпеченні захисту та безпеки навколишнього середовища від негативного впливу фреонів. Закон встановлює обов'язкові вимоги до тари, що використовується для зберігання фреонів, забороняє використання такої, що не відповідає вимогам, та передбачає відповідальність за порушення законодавства [7].

Обсяги застосування фреонів

Фреон найчастіше застосовується у холодильному обладнанні, системах кондиціонування, морозильному обладнанні (рис.). В основному тип фреону, який використовується в Україні, залежить від уже наявної в країні старої вживаної техніки (переважає застосовується фреон R12) та імпорту сучасної техніки (фреони R134a, R600a).



Кількість фреону в різному обладнанні, кг

Таким чином, найбільший обсяг фреону застосовується у кондиціонерах (у першу чергу, промислових — до 2,5 кг на одиницю обладнання), тоді як побутові холодильники містять досить невелику кількість фреону.

Також важливим фактором накопичення заборонених холодоагентів є постачання сировини для дозаправки та ремонту вживаної старої техніки з країн виробників фреонів, а саме Китаю та США. Китай залишається основним виробником холодоагентів, на нього припадає найбільша частка річного виробництва фторвуглецевих фреонів. Цьому зростанню сприяли недорога сировина, отримана в результаті широкомасштабного видобутку плавикового шпату в Китаї, дешева робоча сила та енергія для обробки, а також формування «центрів передового досвіду» китайського хімічного виробництва [8]. До того ж, зростання масового виробництва холодоагентів у Китаї відбувалося паралельно зі збільшенням виробництва холодильного обладнання та обладнання для кондиціонування повітря.

Водночас США є основним виробником гідрофторвуглеводневих і гідрофторолефінових фреонів (R134a і R32).

Рекуперация фреонів

Для попередження надходження фреонів у довкілля і відповідно зменшення його негативного впливу, важливою є його рекуперация з використаного обладнання.

Процес рекуперации холодоагенту включає три етапи: вилучення, очищення та регенерацію. Отже, фреони спочатку вилучаються (відкачуються) з обладнання, потім очищуються від домішок, після чого регенеруються шляхом приведення у відповідність до технічних вимог (зазвичай з використанням спеціального пристрою).

При цьому, основними забруднювачами фреону є:

- неконденсовані гази;
- кислоти;
- волога;
- різні тверді речовини і домішки.

Навіть мала кількість перерахованих речовин серйозно впливає на роботу системи кондиціонування (охолодження) і можуть викликати різні несправності.

Досвід данської схеми збору старих холодильників показує, що в середньому 60 г фреону можна вилучити з кожного побутового холодильника. Близько 80 % відновленого холодоагенту можна переробити або відновити, а решта 20 % спалювати.

Потреба у рекуперации фреонів в Україні на сьогодні є досить актуальною. При цьому, після запуску системи розширеної відповідальності виробників електричного та електронного обладнання очікується значне зростання обсягів переробки відходів такого обладнання і відповідно фреонів, які у ньому містяться.

В Україні існує протокол проведення утилізації фреоновмісного обладнання, відповідно до якого має проводитись звірка ідентифікаційного номера обладнання та подальше його офіційне списання. Спочатку обладнання демонтується (цей процес є досить складним, якщо йдеться про кондиціонери та зовнішній блок, який знаходиться на великій висоті). Далі відбувається доставка демонтованого обладнання на підприємство з подальшим розбиранням та вилученням фреону. Вилучення фреону може відбуватись різними способами, найпростіший з яких — це збір пароподібного холодоагенту. Після цього фреон може як перероблятися для повторного використання, так і відправлятися на утилізацію (спалювання).

В Україні офіційно утилізацією техніки з фреоном займається невелика кількість компаній, які мають спеціальну ліцензію та дозвіл на роботу з хімічними відходами від 1 до 4 класу небезпеки (використовується спеціальне обладнання). Правила утилізації холодоагенту суворо регламентовані і контролюються екологічними службами. Неправильна утилізація газу передбачає адміністративну відповідальність. Навіть невелике потрапляння фреонів в атмосферу сприяє посиленню парникового ефекту та створює кліматичні загрози.

В Україні у рекуперованому фреоні можуть бути зацікавлені компанії, які займаються: виробництвом косметики, заповненням газових балонів, виробництвом холодильного обладнання, пожежогасінням, випуском хімічної продукції, виробництвом кондиціонерів, хімчисткою (застосовують засоби для чищення на основі фреону), виробництвом аерозолів (фреони використовують для виштовхування речовин) для машинобудування та обслуговування комп'ютерної техніки тощо.

Оцінка витоків фреонів

Як відомо, існує проблема природного витоку фреону під час функціонування обладнання (незначні втрати 6...7 % на рік), у разі налаштування обладнання та дозаправки чи ремонту. Щоб оцінити можливі втрати фреону у разі витоків з обладнання, проведемо розрахунок викиду фреону в атмосферне повітря компресорно-конденсаційним блоком промислового кондиціонера.

Важливу роль у розрахунку відіграє тип холодоагенту в системі. Для прикладу візьмемо поширений у кондиціонерах фреон R410A, який є сумішшю фреонів R32 і R125 (відповідно дифторметан CF_2H_2 і пентафторетан CF_2HCF_3).

Кількість газової суміші, що виділяється через нещільність ніпельного з'єднання, визначається за формулою, кг/год:

$$G = 7,14 \cdot 10^{-5} \cdot P_{\text{над}} \cdot m \cdot V \cdot \sqrt{Mr/T}, \quad (1)$$

де $P_{\text{над}}$ — надлишковий тиск, Па; m — коефіцієнт негерметичності, що характеризує падіння тиску в апараті; V — об'єм апарата, що наповнений газовою (паровою) фазою, м^3 ; T — абсолютна темпе-

ратура газу або пари; M_r — молярна маса газу або пари.

Надлишковий тиск розраховуємо таким чином: компресор холодильної машини включається у разі тиску в межах від $-0,3$ до $4 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2$, а виключається — в діапазоні від 12 до $19 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2$. Вважатимемо, що падіння тиску відбувається рівномірно протягом часу. Виходячи з цього, надлишковий тиск ($P_{\text{над}}$) обчислюємо як середнє арифметичне значення цих тисків:

$$P_{\text{над}} = ((-0,3 + 4)/2 + (12 + 19)/2)/2 = (1,85 + 15,5)/2 = 8,68 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2 = 8,68 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Коефіцієнт негерметичності (m) ніпельного з'єднання холодильної установки, що працює під тиском і підлягає повторному випробуванню становить $0,005 \text{ год}^{-1}$ згідно з довідковими даними.

Молярна маса фреону (суміші дифторметану і пентафторетану)

$$M_r(\text{CF}_2\text{H}_2 + \text{CF}_2\text{HCF}_2) = 12 + 2 \cdot 19 + 2 \cdot 1 + 12 + 2 \cdot 19 + 1 + 12 + 2 \cdot 19 = 153 \text{ г/моль.}$$

Таким чином, маса газової суміші

$$G = 7,14 \cdot 10^{-5} \cdot 8,68 \cdot 10^5 \cdot 0,03 \cdot 0,005 \cdot \sqrt{153/278,15} = 0,007 \text{ кг/год.}$$

При цьому, секундний викид фреону буде

$$M = 0,007 \text{ кг/год.} / 3600 \cdot 1000 = 0,002 \text{ г/с.}$$

Річний викид фреону

$$M = 0,007 \text{ кг/год} \cdot 24 \cdot 365 \cdot 10^{-3} = 0,061 \text{ т/рік.}$$

Згідно з довідковими даними, під час дозаправки холодильного обладнання максимальні втрати фреону становлять 5% . За середньої кількості фреону у промислових холодильних установках близько 50 кг , під час дозаправки втрати фреону будуть $2,5 \text{ кг/рік}$ ($50 \text{ кг} \cdot 5\% / 100\%$), або $0,0025 \text{ т/рік}$.

За річного часу ремонту обладнання 2 год/рік , секундний викид становитиме

$$M_d = \frac{0,0025 \cdot 10^6}{3600 \cdot 2} = 0,34 \text{ г/с.}$$

З урахуванням втрат через нещільність з'єднань загальний обсяг витоку фреону $0,0095 \text{ т/рік}$ або $9,5 \text{ кг/рік}$.

Висновки

Багато галузей промисловості використовують системи штучного охолодження, яке також є дуже важливим, наприклад, у будинках, магазинах, торгових центрах, транспортних засобах, лікарнях тощо, тому очікується, що у найближчі роки попит на холодоагенти тільки зростатиме. В Україні найчастіше застосовуються фреони R12 (у застарілому обладнанні), R134a і R600a (у новому обладнанні). Найбільший обсяг фреону застосовується у кондиціонерах (насамперед, у промислових — до $2,5 \text{ кг}$ на одиницю обладнання), тоді як побутові холодильники містять досить невелику кількість фреону. Питання утилізації холодоагентів є дуже важливим для України, оскільки вже накопичено для переробки значну кількість фреоновмісного обладнання, що збільшується. При цьому створюється загроза для довкілля внаслідок витоків фреонів з обладнання. Важливим є також економічний потенціал відпрацьованого фреону, який, після відповідної утилізації, можна використати у холодильному та іншому обладнанні. Найприйнятнішим з екологічної точки зору є збір пароподібного холодоагенту з подальшою його утилізацією. Виробництво нових холодоагентів шляхом переробки використаних холодоагентів також є важливим способом зменшення викидів вуглецю в промисловості холодоагентів. При цьому можливі витoki фреону в процесі експлуатації, дозаправки та утилізації відповідного обладнання. Загальний обсяг витоку фреону R410A, поширеного у кондиціонерах, оцінені у $9,5 \text{ кг/рік}$ від одного кондиціонера. Сьогодні в Україні практично відсутні можливості утилізації фреонів через відсутність системи організованого збору відпрацьованих фреонів. Проте процес утилізації фреонів можна забезпечити у разі налагодження системи збирання та утилізації відходів електричного та електронного обладнання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] В. І. Саранчук, М. О. Ільшов, В. В. Ошовський, і В. С. Білецький, *Хімія і фізика горючих копалин*. Донецьк: Східний видавничий дім, 2008, 600 с.

- [2] L. Hlavatska, V. Ishchenko, V. Pohrebennyk, and I. Salamon, "Material Flow Analysis of Waste Electrical and Electronic Equipment in Ukraine," *Journal of Ecological Engineering*, № 22 (9), pp. 199-208, 2021. <https://doi.org/10.12911/22998993/141571>.
- [3] Л. Ю. Главацька, і В. А. Іщенко, «Аналіз складу компонентів електронних та електричних відходів,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 1 (13), с. 42-48, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-154-1-42-48>.
- [4] П. А. Ушенко, і Е. Г. Братуга, «Фреони й навколишнє середовище: історико-технічний аспект,» *Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПИ»*, зб. наук. пр., темат. вип. : *Історія науки і техніки*, № 64, с. 146-153, 2011.
- [5] V. Forti, C. P. Baldé, R. Kuehr, and G. Bel, *The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential*, United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), Bonn/Geneva/Rotterdam, 2020.
- [6] Верховна Рада України, Закон України «Про охорону атмосферного повітря» від 16 жовтня 1992 р., Офіц. вид. Київ, Україна: Парлам. вид-во, 1992.
- [7] Верховна Рада України, Закон України «Про регулювання господарської діяльності з озоноруйнівними речовинами та фторованими парниковими газами» від 12 грудня 2019 р. Офіц. вид. Київ, Україна: Парлам. вид-во, 2019.
- [8] S. Seidel, J. Ye, and S. O. Andersen, *Technological Change in the Production Sector Under the Montreal Protocol*. Institute for Governance & Sustainable Development, 2015. [Electronic resource]. Available: <https://www.c2es.org/wp-content/uploads/2015/10/technological-change-production-sector-under-montreal-protocol.pdf>.

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 27.12.2023

Главацька Лілія Юрївна — молодший науковий співробітник кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: manilkolili4ka@ukr.net ;

Іщенко Віталій Анатолійович — канд. техн. наук, доцент, завідувач кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: ischenko.v.a@vntu.edu.ua .

Вінницький національний технічний університет, Вінниця

L. Yu. Hlavatska¹
V. A. Ishchenko¹

Waste Freons Management in Ukraine

¹Vinnitsia National Technical University

Freons remaining in used refrigerating equipment, air conditioners, etc., pose a danger to the environment, as they are classified as hazardous waste and mostly have a high global warming potential. Since 1987, the production and use of some freons has been banned and they have been replaced by fluorocarbon compounds that have zero ozone-depleting potential. However, in Ukraine, much equipment still use old types of freons. The reduction in greenhouse gas emissions, which reflects the measures taken to replace refrigerants, will be observed only in the next decades, when new products placed on the market will become waste. Basically, the type of freon used in Ukraine depends on the old used equipment already available in the country (predominantly freon R12) and the import of modern equipment (freons R134a, R600a). The largest amount of freon is used in air conditioners (primarily, industrial ones — up to 2.5 kg per unit of equipment), while household refrigerators contain a fairly small amount of freon. In Ukraine, there is a protocol for disposal of freon-containing equipment. Extraction of freon can be provided in various ways, the simplest of which is the collection of vapor refrigerant. After that, freon can be recycled for reuse or sent for disposal. In Ukraine, a small number of companies that have a special license and permit to work with chemical waste of hazard class 1 to 4 (special equipment is used) are officially engaged in the disposal of freon-containing equipment. In Ukraine, companies interested in recovered freon are working in the following fields: production of cosmetics, the filling of gas cylinders, production of refrigerating equipment, fire extinguishing, production of chemical products, production of air conditioners, dry cleaning (they use cleaning agents based on freon), production of aerosols (freons are used for ejection of substances) for mechanical engineering and maintenance of computer equipment, etc. In addition, freon leaks occur during the operation of the equipment, during adjustment, refueling or repair of the equipment. In the article, these losses are estimated at 9.5 kg/year.

Keywords: freon, toxic substances, waste electrical and electronic equipment, refrigerating equipment, waste management.

Hlavatska Liliya Yu. — Junior Researcher of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: manilkolili4ka@ukr.net ;

Ishchenko Vitalii A. — Cand. Sc. (Eng.), Head of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: ischenko.v.a@vntu.edu.ua