

УДК 504.75:33: 621.564

Мазурин И.М.*,
Королёв А.Ф.**,
Уткин Е.Ф.***,
Герасимов Р.Л.****



И.М. Мазурин



А.Ф. Королёв



Е.Ф. Уткин



Р.Л. Герасимов

Глобальная природоохранная гипотеза, создавшая глобальный кризис в выборе хладагентов. Часть 1

*Мазурин Игорь Михайлович, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ОАО «ЭНИН им. Г.М. Кржижановского»

E-mail: mazurinenin@mail.ru

**Королёв Анатолий Фёдорович, кандидат физико-математических наук, доцент, Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

E-mail: koroiev_phys@mail.ru

***Уткин Евгений Фёдорович, советник Отдела аналитической работы Департамента международной деятельности ФГУП "Рослесинфорг" Федерального агентства лесного хозяйства

E-mail: outkin-ef@mail.ru

****Герасимов Роман Львович, младший научный сотрудник ОАО «ЭНИН им. Г.М. Кржижановского»

В статье приведён анализ причин появления гипотезы Молины-Роуланда о гибели озона, трансформации её в международные природоохранные документы и в бизнес-идею по замене фреонов в энергетических циклах генерации холода. Рассмотрены последствия использования суррогатных хладагентов в качестве замены запрещённым фреонам.

Ключевые слова: Монреальский протокол, озоновый слой, озоновые дыры, фреоны, климатология.

Введение

По прошествии тридцати лет с момента подписания Венской конвенции об охране озонового слоя Земли в 1985 г.¹, нелишне вспомнить и разобраться в хитросплетениях и последствиях принятия этого международного документа, ставившего своей целью защиту стратосферного озонового слоя Земли, задерживающего жесткое ультрафиолетовое излучение Солнца. Климатологи обнаружили его истощение и заявили о неизбежности мировой катастрофы.

Сам документ не столь значим в последствиях, поскольку он только декларирует наличие глобальной проблемы. Важен Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой 1987 г. к Венской конвенции², в котором представлен текст добровольных обязательств, взятых Россией на неограниченный срок с целью решения проблемы защиты от «ультрафиолетовой смерти», изложенной в Венской конвенции. Нелишне напомнить, что в тексте Венской конвенции упоминаются пять вероятных причин гибели стратосферного озона. Это пагубное воздействие на него и окислов азота, и углеводородов, и аэрозолей, и соединений, содержащих хлор или бром. Ставилась задача найти и ликвидировать конкретную причину, чтобы избавиться от глобальной угрозы «самому существованию человечества».

Причину нашли до неприличия быстро. На следующий год после вступления Венской конвенции в силу! Результаты проведенного в 1986 г. в Антарктиде над постоянно действующим вулканом Эребус эксперимента показали наличие следов хлора на стратосферных высотах, что и приняли за подтверждение виновности фторхлоруглеродов (ХФУ) – хладагентов (торговое название – фреонов) в гибели озона³. Других вариантов не рассматривали и в академиях не обсуждали. Поэтому текст Монреальского протокола появился уже в 1987 г. Чтобы ускорить процесс подписания протокола, принц Чарльз заявил, что «на часах истории до катастрофы осталось две минуты». Но наиболее ценную услугу по продвижению процесса набора подписей ратификации Протокола оказала премьер-министр Великобритании, «железная леди» Маргарет Тэтчер. При 39 странах, вовлечённых в участие в Протоколе, дело встало, поскольку российские

¹ Венская конвенция об охране озонового слоя. Принята 22 марта 1985 года [Электронный ресурс] // ООН. Официальный сайт. Режим доступа: http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/ozone.shtml.

² ЮНЕП. Руководство по международным договорам в области охраны озонового слоя. Венская конвенция (1985). Монреальский протокол (1987). 5-е изд. Nairobi, 2000 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://skachate.ru/informatika/6895/index.html>; UNEP. *Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer. The Vienna Convention (1985). The Montreal Protocol (1987)*. Nairobi, 2003. PDF-file. <http://www.abellolinde.es/internet.lg.esp/es/images/Montreal%20protocol%20handbook%202003316_104517.pdf>.

³ Роун Ш. Озоновый кризис. Пятнадцатилетняя эволюция неожиданной глобальной опасности. М. : Мир, 1993.

учёные засомневались в состоятельности гипотезы Молины-Роуланда, положенной в его основу. Хотели разобраться. Но Маргарет Тэтчер через английскую газету «Таймс» 7 марта 1989 г. выразила недовольство позицией российских учёных, и М.С. Горбачёв сменил российскую команду переговорщиков-оппонентов. Новая команда подписала Протокол без уточняющих вопросов. После этого сомневающимся государственным мужей, в отличие от ряда авторитетных отечественных и зарубежных ученых, в мире не нашлось. Сегодня участниками Монреальского протокола являются все 197 государств мира, за исключением непризнанных независимых территорий на постсоветском пространстве.

1. Начало эпопеи

Началом эпопеи по защите озонового слоя Земли можно считать 70-е годы прошлого века. К этому времени было освоено зондирование состава атмосферного воздуха с использованием искусственных спутников земли. В руках у исследователей появились реальные данные по распределению газового состава земной атмосферы. Благодаря этой возможности появилась реальная картина изменений концентрации озона в атмосфере Земли. Зная роль озона в поглощении солнечного излучения, нетрудно было сделать прогноз по последствиям его исчезновения, что периодически наблюдалось некоторыми озонометрическими станциями ещё в 1940-е и 1950-е гг. Новые возможности анализа создали базу для новых идей в отношении причин гибели озона.

Образование и разрушение озона в земной атмосфере на уровне знаний 1930-х гг. прошлого века объяснялось фотохимической теорией английского геофизика С. Чепмена¹. Позже оказалось, что модель С. Чепмена верна, но недостаточна. Она не учитывала присутствие катализаторов, существенно ускоряющих реакции. Было выделено несколько групп катализаторов, которые могут участвовать в разрушении озона, сохранившихся при этом неизменными. Хотя и для них существует понятие «отравление катализатора», т.е. потеря их свойств из-за других реакций. В случае реакций с озоном, катализаторами могут быть аэрозоли и следующие группы веществ²:

1. Вещества, содержащие «нечётный» водород (ОН, HO₂, Н и т.д.).
2. Вещества, содержащие «нечётный» азот (NO, NO₂, HNO₃, N, NO₃, HNO₂ и т.д.).
3. Вещества, содержащие «нечётный» хлор (ClO_x, где x – нечётное число).
4. Вещества, содержащие «нечётный» бром (BrO_x, где x – нечётное число).

Перечисленные вещества могут находиться в атмосфере как в виде пара, так и на поверхности аэрозолей в виде сорбированных молекул.

Нечётный водород может образовываться из паров воды под действием солнечного излучения, а также в реакциях атомарного кислорода, находящегося в возбуждённом состоянии, с метаном, водородом и водой.

Важным веществом, обеспечивающим разрушение озона, является гидроксил ОН. Его в стратосфере образуют водяной пар, молекулярный водород и метан. Метан, выделяющийся в значительных количествах через рифтовые разломы в земной коре, заносит водяные пары в стратосферу снизу от поверхности Земли. Однако достоверных данных по количественным соотношениям разрушения озона в реакциях водородного цикла к моменту создания Венской конвенции ещё не было. Их надо было собирать по крупицам, для чего и создавалась Венская конвенция.

Аналогичная картина была и с тремя другими версиями гибели озона. Первая публикация по влиянию окислов азота на разрушение озона на высотах до 50 км была высказана в 1968 г. В.Н. Конашёнком³.

При реакции фотолиза NO₂ образует атомарный кислород в возбуждённом состоянии. В стратосфере атомарный кислород с окисью азота образуют окись азота NO, которая является эффективным катализатором, участвующим в разрушении озона.

Хлорную и бромную версию гибели озона начали изучать также в 1970-е гг. Главным действующим соединением является хлористый метил, образующийся из океанической воды и поднимающийся с потоками воздуха в атмосферу. Разлагаясь под действием солнечного облучения, он образует хлор, который и разрушает озон, образуя ClO и O₂. Нейтрализатором хлора может служить метан, который реагируя с хлором образует соляную кислоту HCl и CH₃. Аналогичные реакции и с бромом⁴.

Неизбежен вопрос о том, какие компоненты воздуха быстрее разрушают озон? Водородные, хлорные или азотные? Эти вопросы надо было также подробно исследовать. Считалось, что хлорный цикл в 5-6 раз быстрее в сравнении с азотным. Но всё это надо было изучать. На это надеялись все климатологи и атмосферные химики, когда в Венской конвенции 1985 г. от лица озабоченной международной общественности была поставлена задача – найти и обезвредить опасность мирового масштаба.

Но благие намерения Венской Конвенции 1985 г. мировые СМИ быстро перевели в круг интересов ТНК, которые и финансировали версию виновности фреонов в образовании «озоновых дыр». В США была уже подготовлена база для реализации этого бизнес-проекта. Недолго сопротивлявшиеся этой политике, государства Европейского Союза, России и Японии, в конечном итоге через год согласились принять Монреальский протокол к Венской конвенции с единственной хлорной версией гибели озона, в которой главными виновниками дефицита озона в стратосфере и образования озоновых «дыр» стали ХФУ Фреон-11 и Фреон-12 из бытовых холодильников, кондиционеров и аэрозольных упаковок. Доходчиво и понятно любым политикам и домохозяйкам, особенно в США и Европе. Учёным уже не надо было сомневаться и искать причины образования «озоновых дыр». Гранты можно было получать, только подтверждая гипотезу Молины-Роуланда. Публиковать в СМИ работы, порочащие единственность гипотезы Молины-Роуланда, было (и остается – и, видимо, останется, теперь уже и для отечественных научных СМИ, учитывая позиционирование западных научных баз в России усилиями Минобрнауки и ФАНО) практически невозможно, тем более что их вскоре сделали нобелевскими лауреатами.

¹ Акасофу С.И., Чепмен С. Солнечно-земная физика. Ч. 1, 2. М.: Мир, 1975.

² Мизун Ю.Г. Озонные дыры: мифы и реальность. М.: Мысль, 1993.

³ Конашёнков В.Н. О фотохимической теории озона // Известия АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1968. Т. 4. № 7. С. 797–799.

⁴ Мизун Ю.Г. Указ. соч.

2. Рождение идеи запретов на применение фреонов

Всё дело в том, что именно в США и Англии в 1973 г. больше половины производимых фреонов использовалась для аэрозольных упаковок. Это означало практически полный выброс производимого фреона в атмосферу. В других странах была аналогичная картина, но количество выбросов было на порядки меньше.

Производство фреонов в мире к 1975 г. достигло 1 млн. тонн, и примерно половина из этого количества использовалась для заправки аэрозольных баллончиков¹. В США впервые было предложено ограничить использование ХФУ для распыла в воздухе, хотя бы потому, что и фтор быстро кончится при таком варварском расходовании, да и озон может пострадать. Поэтому введение запрета было в определённой мере обосновано. И вводить запреты в США надо было быстро, поскольку в 1973 г. в стране было выпущено 2 986 млн. аэрозольных упаковок. Для их заполнения был израсходован 41% всего количества фреонов, выпущенных в США в 1973 г., т.е. 175 тыс. тонн² [5].

Ограничения на бездумное расходование фреонов в США было принято ещё в 1975 г. В 1977 г. выпуск аэрозольных упаковок сократился наполовину, по сравнению с 1973 г. Но Европа, Япония и Россия остались в стороне от ограничений, принятых в США, поскольку у них объёмы выпуска аэрозольных упаковок были на 2–3 порядка меньше, чем в США, где для обоснования запретов на прекращение варварского расходования фреонов и создания гипотезу гибели стратосферного озона от фреонов. Позже она стала «хитом сезона» с хорошей перспективой захвата мировых рынков. Для этого надо было заранее создать технологию производства альтернатив, а традиционные хладагенты запретить. Таким образом, отсчёт времени до начала акции «защиты Земли от озоновых дыр» начался в 1975 г.

Для продвижения гипотезы Молины-Роуланда на мировом уровне надо было заинтересовать научный мир в будущих грантах на исследования феномена «озоновых дыр». Эта роль и была отведена Венской конвенции об охране озонового слоя. Но после принятия Монреальского протокола обещания кончилились. Вместо исследований приступили к запретам фреонов. «Хит сезона» стал давать прибыль авторам. А изучение влияния катализаторов на гибель озона и составление массовых балансов действующих веществ оставили для будущих поколений климатологов и атмосферных химиков.

3. Климатология как инструмент маркетинга

С этого момента озоновая проблема приобрела коммерческий характер, поскольку Венская конвенция предварила запреты на использование озоноразрушающих веществ по схеме, опробованной в США, а Монреальский протокол официально их утвердил, используя одну фреоновую версию из пяти предполагаемых. Именно запреты на использование чего-либо и являются инструментом агрессивного маркетинга.

Поскольку хлор- и бромсодержащие фреоны были официально признаны виновниками гибели озона, то про водородную, азотную и аэрозольную версии в СМИ больше не вспоминали. Зато появилась возможность невоенного передела рынков холодильной техники. А это не только бытовые холодильники. Здесь и кондиционеры, и промышленные холодильники, и гигантские системы кондиционирования крупных торговых комплексов и гостиниц, и аэрозоли, и растворители, и пенопласты, тут и системы пожаротушения. Объёмы заменяемых рабочих веществ во всех отраслях составили около 500 тыс. тонн. Таких бизнес-проектов мир ещё не знал. Важно было к этой грандиозной победе бизнес-науки иметь готовые решения для занятия освобождаемых рыночных ниш.

Такое решение к 1985 г. было подготовлено триумvirатом фирм: американской «Дюпон де Немур», английской ICI и французской Alf Atochem. Для замены озоноразрушающих хлорсодержащих фреонов на рынок были выброшены безхлорные гидрофторуглероды (ГФУ): R-134a (C₂F₄H₂), R-125 (C₂F₅H), R-32 (CF₂H₂), R-152a (C₂H₂F₄). Их предлагали использовать как в чистом виде, так и в смесях, взамен запрещённых. Ниже о них будет сказано более подробно.

Необходимо отметить, что ни в тексте Монреальского протокола, ни в его последующих версиях, как и в национальных юридически обязывающих документах государств – членов Протокола по запретам на использование хлорсодержащих фреонов, не существует никаких рекомендаций на замены, как нет и Технического задания на производство фреонов, которые можно использовать в качестве альтернативных. Даже предлагаемые ГФУ никоим образом не упоминаются в документах как заменители запрещаемым фреоном. Эта странная особенность Монреальского протокола монополизирует предложение триумvirата и ставит разработчиков и проектантов холодильного оборудования и кондиционеров в положение «бери, что дают», а тех, кто попытается найти своё решение, – «пойди туда, не знаю куда, принеси то, не знаю что».

В качестве корректировщиков при поисках альтернатив использовали «зелёных» поборников охраны природы из «Гринпис» и других подобных общественных движений, на вооружение которых с 1992 г. поступила ещё одна гипотеза Фурье-Тиндаля о «парниковом эффекте», получившая в этот год официальное мировое признание в Рамочной конвенции ООН об изменении климата (РКИК). В очередной раз главным и единственным предиктором, определяющим изменения климата, избраны антропогенные (производимые человеком) «парниковые газы». То есть газы, поглощающие уходящее тепловое излучение Земли и, таким образом, нагревающие атмосферу. И хотя атмосфера Земли не имеет оболочки или крыши как парник, а является открытой термодинамической системой, парниковый эффект объявлен «смертельно опасным» для всего живого на Земле. Далее, по уже отработанной схеме Монреальского протокола, в 1997 г. был написан текст Киотского протокола к РКИК, содержащий различные ограничения по объёму выбросов промышленно развитыми странами газов, выбранных парниковыми. Однако категорический отказ США стать Стороной соглашения по уменьшению эмиссии таких газов, читай, по снижению энергообеспечения страны, при полном отсутствии каких бы то ни было обязательств у развивающихся стран, особенно таких, как Китай, Индия, Бразилия, Мексика и др., быстро наращивающих свой промышленный потенциал, поставил под угрозу возможность достижения новым международным договором легитимности ввиду необходимости соблюдения ранее оговоренного критерия – его ратификации государствами, выбрасывающими не менее 55-ти процентов антропогенных «парниковых газов». В итоге, вступление Киотского протокола в силу обеспечила Россия, ратифицировавшая его в 2004 г. под воздействием политического давления и сулимых экономических предпочтений со стороны Европы и мощной «зеленой» пиар-кампании. Именно тогда остатки безхлорных фреонов попали в перечень ограничиваемых для выброса в атмосферу «парниковых газов», сфабрикованный заинтересованными бизнесменами, СМИ и «зелё-

¹ Там же.

² Там же.

ными». Интересно отметить, что в Киотском протоколе о парниковой опасности нет конкретных количественных запретов по объемам выбросов «парниковых газов», входящих в перечень и теоретически влияющих на температуру воздуха над Землей, как нет в этом перечне и главного «виновника» парникового эффекта в атмосфере – водяного пара, в силу бытовавшего мнения, что пары воды являются исключительно неантропогенного происхождения. О градириях тепловых станций и испарительных прудах АЭС поначалу старались не упоминать. Но позже, спустя пять лет после подписания Киотского протокола, когда подняли вопрос и о парах воды антропогенного происхождения от тепловых электростанций, США только «самодовольно улыбнулись» своей прозорливости выхода из обязательств по Киотскому протоколу по причине «неполноты знаний о предмете договора».

С точки зрения бизнеса, создавшаяся ситуация привычна для монопольного владения рынком, но с точки зрения обеспечения безопасных условий эксплуатации машинного оборудования, его надёжности и экономической эффективности возникли непреодолимые трудности. Проектировщики систем кондиционирования, холодильных систем для пищевой промышленности, медицины и многих других отраслей оказались без каких-либо возможностей поиска альтернативных хладагентов, поскольку времени на поиск не было, как и не было «правил игры», т.е. упомянутого выше Технического задания.

Методики расчёта озоноразрушающего потенциала газов (ODP) не было и нет до сего времени. Эта величина определяется голосованием политиков, представляющих интересы стран – участниц Монреальского протокола в соответствии с п. 2.1¹. До России эта особенность впервые была доведена лишь в 1997 г. на юбилейном коллоквиуме в г. Монреале в русском переводе текста Монреальского протокола². Вплоть до того момента все считали, что методика существует, иначе и быть не могло. В 1994 г. на международной конференции «Химия, технология и применение фторсодержащих соединений в промышленности» в Санкт-Петербурге даже был заявлен доклад И.К. Ларина (ИХФ АН РФ) с соавторами «Определение озоноразрушающих и парниковых потенциалов некоторых хладонов»³. Публикацию этого доклада найти так и не удалось⁴. После 1997 г. исчез и смысл поисков, поскольку русский перевод Монреальского протокола всё поставил на место. Методики не было. В итоге российскую научно-техническую интеллигенцию и проектировщиков грамотно «обвели вокруг пальца», в течение десяти лет умело скрывая факт отсутствия фундаментальных доказательств опасности ХФУ для стратосферного озонового слоя.

4. Проблемы использования гидрофторуглеродов

Уже по прошествии первых трёх лет активного использования гидрофторуглеродов (ГФУ) стало ясно, что они не являются альтернативами запрещённым хладагентам. Ни одно из ключевых свойств хладагентов им не присуще в необходимой мере, за исключением нововведённого критерия озонной безопасности, связанного с отсутствием в молекуле хлора. Но внутри холодильника озона нет, зато при выбросе в атмосферу Земли практически все ГФУ быстро разлагаются под действием ультрафиолетового излучения⁵. После распада их осколки вступают в реакцию с атмосферным хлором и образуют запрещённые хлорсодержащие фреоны⁶, поэтому обоснование их применения как безопасных для озона теряет всякий смысл, если ГФУ попадают в атмосферу.

Про атмосферный хлор климатологи вообще старались не упоминать. Зато вулканологи хорошо знали и источник хлора, и объём его поступления в атмосферу Земли. Постоянным природным источником хлора в земной атмосфере являются вулканы. Годовой выброс HCl из действующих вулканов достигает 10 Мт, а HF – 6 Мт⁷. Продуктами реакции этих соединений являются все запрещённые Монреальским протоколом хлорсодержащие фреоны. Их количество в вулканических газах в сотни раз меньше, чем соединений серы, но вполне достаточно, чтобы быть обнаруженными в атмосфере Антарктиды и Камчатки, и даже над Охотским морем⁸. Данные вулканологов о наличии в природе неантропогенных фреонов серьёзно подрывают всю бизнес-идею о единственности причины гибели озона.

Согласно статистике, количество извержений вулканов с середины прошлого века значительно возросло. Земля вошла в сейсмическую и вулканическую эру. В XX в. было три извержения 6-го уровня с выбросом вулканической массы в виде лавы, пепла и газов в объёме от 10 до 100 куб. км. Это извержения вулканов Санта-Мария (Гватемала, 1912 г.), Новарупта на Аляске (США, 1912 г.), Пинатубо на острове Лусон (Филиппины, 1991 г.). К ним добавились менее мощные, но значимые для глобальной атмосферы извержения Безымянного на Камчатке (РСФСР и Россия, 1955, 1962 и 2000 гг.); Агунга (Индонезия, 1963–1964 гг.); Эль-Чичона в штате Чьяпас (Мексика, 1982 г.); Унзэна на острове Кюсю (Япония, 1991–1995 гг.). Следствием крупных извержений являются в первую очередь выбросы вулканических газов и пепла на высоты от 8–12 км до 25–50 км (Санта-Мария, Безымянный, Эль-Чичон, Пинатубо). Количество выбрасываемого пепла в стратосфере достигает 10 Мт (Эль-Чичон) и концентрация пепла за год уменьшается всего лишь в три раза. Происходит неизбежное нарушение баланса в атмосфере в сторону увеличения концентраций вулканических газов и аэрозолей. А это, помимо двуокиси серы и окиси углерода, обязательно весь перечень галогенидов: фтор-, хлор- и бромсодержащих газов. Причём соотношение фторидов и хлоридов примерно 1:10⁹. Вулканы производят весь перечень запрещённых фторхлоруглеродов из приложений 1 и 2 к Монреальскому протоколу. Для вулканологов это

¹ ЮНЕП. Указ. соч.; UNEP. *Op. cit.*

² Там же.

³ Гуцин А.К., Касимовская Е.Е., Ларин И.К., Оркин В.Л., Хамагонов В.Г. Определение озоноразрушающих и парниковых потенциалов некоторых хладонов // *Химия, технология и применение фторсодержащих соединений в промышленности. Международная конф., Санкт-Петербург, 30 мая – 3 июня 1994 г. Устное сообщение.*

⁴ Основные идеи доклада см. в: Гуцин А.Г., Касимовская Э.Е., Ларин И.К., Оркин В.Л., Хамагонов В.Г. Атмосферные времена жизни, озоноразрушающие и парниковые потенциалы некоторых хладонов // *Ж. орг. химии.* 1994. Т. 30. Вып. 8. С. 1156–1162.

⁵ Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л., Зотиков В.С., Семерикова И.А., Степанов В.П., Сагайдакова Н.Г., Каурова Г.Н. Промышленные фторорганические продукты: Справочник. Изд. 2-е, СПб.: Химия, 1996.

⁶ Мазурин И.М., Столяревский А.Я., Уткин Е.Ф. Спасая атмосферу – губим себя? // *Энергия: экономика, техника, экология.* 1996. № 8. С. 18–23.

⁷ Symonds R.V., Rose W.I., Reed M.H. "Contribution of Cl- and F-bearing Gases to the Atmosphere by Volcanoes." *Nature* 334 (1988): 415–418.

⁸ Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985.

⁹ Там же.

известные данные¹, но для климатологов до сих пор это тема, запретная для обсуждения.

Для спасения идеи «озонобезопасности» гидрофторуглеродов от полного разгрома вулканологами, была выдвинута версия о влиянии фреонов на парниковый эффект из-за их фантастической живучести в атмосфере. Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК) оценила их время жизни в атмосфере в тысячи и десятки тысяч лет. Неантропогенные фреоны, выброшенные при извержении вулканов, действительно могут жить довольно долго на стратосферных высотах 10–20 км, поскольку там температура 70° С ниже нуля и атмосферное давление 30–50 мм рт. ст. И время в пути вверх у них измеряется десятком секунд. Но, в отличие от вулканических, антропогенные фреоны от поверхности Земли до высоты 10 км вряд ли доберутся, поскольку для самого стабильного из них SF₄ время жизни в плотном и тёплом приземном слое атмосферы не превышает года, если считать по массовым балансам². Иными словами, фреоны антропогенного происхождения из бытовых холодильников и спреев без оснований приравнивали по долговечности в атмосфере к фреонам неантропогенным, вырвавшимся наружу из недр вулканов на высоту 10–50 км в течение нескольких десятков секунд.

Методику определения времени жизни молекул газов в атмосфере от МГЭИК так нигде и не опубликовали, поскольку проверить данные о продолжительности их существования на высотах 10–20 км практически невозможно. Но была предложена новая идея в отношении хладагентов. Они должны иметь минимальное время жизни в атмосфере до диссоциации (разрушения) молекулы, чтобы не создавать парникового эффекта. В этом случае нестабильные ГФУ оказались опять «на коне». О том, что последующие реакции с атмосферным хлором дадут ещё больше запрещённых фторхлоруглеродов, чем прежде, опять ни слова. Последующие реакции авторами идеи вообще не рассматриваются.

Как это ни парадоксально, но безопасные для человека и озона стабильные безхлорные фреоны были и есть. Это фторуглероды (C_nF_{2n+2}) и гексафторид серы (SF₆). Чуть позже их стабильность попытаются перевести в недостаток. Им припишут сверхдолгую жизнь в атмосфере Земли, видимо предположив, что все они вылетели из жерла вулканов и за 10 сек оказались на высоте 10 км. После этого предположения их объявят виновниками глобального потепления по гипотезе Фурье-Тиндаля, которая как и гипотеза Молины-Роуланда, реальных шансов на переход в категорию научной истины так и не получила, поскольку достоверных экспериментальных данных в ближайшее время получить не удастся по двум причинам. Первая заключается в исключительной сложности подтверждения глобальных климатических гипотез в области дальней среды обитания человека. Вторая причина в нежелательности нахождения истины, поскольку слишком велики последствия констатации факта несостоятельности обеих глобальных гипотез. По этой причине СМИ всеми силами эти гипотезы трактуют как истины, зная, что в бизнесе важна идея и не важно, что она не имеет научного доказательства.

5. Еще 20 гипотез гибели озона

Хлорная версия гибели озона по гипотезе Молины-Роуланда, хорошо разрекламированная в СМИ и донесённая до школьных учебников в качестве истины, на самом деле не объясняет механизма образования «озоновых дыр» в районе экватора. Их образование сопровождается мощными ураганами в США над Калифорнией и Техасом, над странами Юго-Восточной Азии и Японией. И не только там. Озоновые дыры образуются и над Байкалом, и над северной Атлантикой, и в других частях земного шара. Это свидетельствует лишь о том, что гипотеза Молины-Роуланда, принятая в Монреальском протоколе за единственную истину, таковой не является.

Учёные несколько поторопились, приняв окись хлора, найденную над вулканом Эребус в Антарктиде, за следы фреона-12 из бытовых холодильников и бытовых спреев.

Этому выводу американских исследователей можно было бы поверить, если бы хлор в Фреоне-12 сделали меченым, т.е. изменили бы его по соотношению 35-го и 37-го изотопов хлора в молекуле, и только затем в достаточном количестве выпустили где-то в Бразилии или Аргентине. Технически они вполне могли бы это сделать, используя центрифуги, применяемые при обогащении урана. А потом поставить «чистый» эксперимент по поиску меченого хлора в атмосфере Антарктиды в удобном для этого месте. Но только не на станции Мак-Мердо рядом с двумя действующими вулканами, которые постоянно выбрасывают хлор в атмосферу, в том числе и в виде хлорсодержащих фреонов³.

Продуманный расчёт, представленный в виде методической неряшливости в выборе места «эксперимента века» под действующим вулканом Эребус высотой 4025 м, позже стал причиной нескольких неудачных попыток повторения поиска окиси хлора в верхних слоях атмосферы в полярных областях, где также образуются озоновые дыры, но нет действующих вулканов⁴. Стало ясно, что помимо предполагаемых причин гибели озона по версии Монреальского протокола в рамках гипотезы Молины-Роуланда, есть другие, более достоверные варианты. С 1985 г. опубликовано 20 таких версий, каждая из которых требует внимания⁵.

Несколько неожиданно, но наиболее достоверная версия гибели озона принадлежит геологам. Это доказывает то, что решение глобальных проблем является задачей междисциплинарной, к которой необходимо привлекать представителей всех направлений естественных наук. В 1993 г. В.Л. Сывороткин опубликовал статью, в которой изложил зависимость истощения стратосферного озона от «дыхания Земли», т.е. от водородной дегазации Земли через рифтовые разломы⁶. После этой публикации почти всё встало на место. Водородная модель гибели озона получила надёжное и хорошо проверяемое подтверждение, как действительная причина образования «озоновых дыр», явившихся предметом беспочвенности Венской конвенции. Причём источники водородной дегазации хорошо известны геологам, как по месту расположения, так и по количеству и составу выходящих газов. Более точную картину рифтовых разломов Земли можно увидеть в публикации⁷ но необходимо отметить, что количество углеводородов, выбрасываемых через рифтовые разломы

¹ Там же.

² Mazurin I.M., Doronin A.S., Stolyarevski A.Yu. "New Refrigerators and Air Conditioners." *Proceedings of 19th International Congress of Refrigeration (Hague, Netherlands, 20–25 Aug. 1995)*. Paris: International Institute of Refrigeration, 1995, volume IVb, pp. 914–924.

³ Роун Ш. Указ. соч.

⁴ Шур Г.Н., Юшков В.А., Дрынков А.В., Фадеева Г.В., Потертникова Г.А. Опыт исследования термодинамики стратосферы высоких широт Северного полушария на самолете-лаборатории М-55 «Геофизика» // *Метеорология и гидрология*. 2006. № 8. С. 43–53.

⁵ Сывороткин В.Л. Дегазация Земли и разрушение озонового слоя // *Природа*. 1993. № 9. С. 35–45.

⁶ Там же.

⁷ Милановский Е.Е., Никишин А.М. Западно-Тихоокеанский рифтовый пояс // *Бюллетень МОИП. Отделение геологии*. 1988. Т. 63. Вып. 4. С. 3–15.

земной тверди на 4–5 порядков больше в сравнении с вулканическими выбросами фтора и хлора и на 5–6 порядков выше объемов антропогенных эмиссий человечества до принятия Монреальского протокола. Это означает существенно большую вероятность образования «озоновых дыр» по водородной версии Венской конвенции 1985 г., нежели по другим.

Однако водородная гипотеза, предложенная ещё в Венской конвенции 1985 г. и доказанная не климатологами, а геологами, не получила поддержки со стороны мировых СМИ, поскольку она не создаёт, а разрушает глобальное шоу, разыгрываемое государствами-членами Монреальского протокола, включая и Россию, на средства ТНК по гипотезе Молины-Роуланда. В России гипотеза геолога Сывороткина поначалу была активно поддержана и отечественными СМИ, и профильным комитетом Совета Федерации РФ, и Министерством природных ресурсов РФ, и Министерством науки РФ, и значительным числом российских академиков. Она могла прекратить уничтожение нескольких важных отраслей промышленности в России и других странах.

Однако, летом 2000 г. правительство Касьянова отвергло проект письма сторонам Монреальского протокола, основанного на этой концепции и подписанного Председателем Межведомственной комиссии по охране озонового слоя РФ министром природных ресурсов Б.А. Яцкевичем. В конце 2000 г. оставшиеся производств ХФУ в России были закрыты.

6. Суррогатные хладагенты в качестве альтернатив

Пока климатологи 80-х годов XX столетия разрабатывали версии гибели озона, политики и бизнесмены от ТНК не теряли время и готовили почву для будущих запретов на хлорфторуглероды – ХФУ. Гипотеза Молины-Роуланда была исключительно выгодна с точки зрения перспектив её применения. Вводить запреты на углеводороды или окислы азота было нереально, поскольку надо было бы остановить «дыхание Земли» или запретить полёты самолётов с реактивными двигателями. Поэтому хлорная версия была ближе к практической реализации. Кроме того, мало кто знал о 10 Мт хлора, ежегодно выбрасываемого вулканами. Зато информация о содержании около 100 граммов ХФУ в виде Фреона-12 в каждом из нескольких сотен миллионов работающих в мире бытовых холодильников, его выбросе в атмосферу и разрушении им озонового слоя, была доведена СМИ почти до каждого школьника нашей планеты. Запрет на Фреон-12 открывал, с точки зрения бизнеса, блестящую возможность передела и захвата рынков.

Принятая в Монреальском протоколе гипотеза оставила в качестве альтернатив запрещённым ХФУ только фреоны, не содержащие в молекуле хлора или брома. Такие вещества уже были известны по публикациям 1970-х гг.¹ Это фторуглероды, упоминаемые выше гидрофторуглероды, углекислый газ и гексафторид серы (SF₆). Аммиак, углеводороды (изобутан и пропан) и диоксид серы (SO₂) всерьёз поначалу не рассматривались из-за их взрывоопасности и токсичности. Ни одно из этих соединений в чистом виде не могло заменить в холодильных агрегатах ни Фреон-12, ни Фреон-22.

Поскольку запреты предполагалось вводить на несколько групп хлор- и бромсодержащих фреонов с разными температурами кипения, то и предложения на рынке должны были быть на аналогичные диапазоны температур кипения, близкие к запрещаемым. Из незапрещённых фторсодержащих фреонов имелись только две такие группы – фторуглероды (C_nF_{2n+2}) и гидрофторуглероды (C-H-F). Фторуглероды производились в массовом порядке с 60-х годов прошлого столетия. Они были сравнительно дороги и не растворяли масло, поэтому их не применяли в бытовых холодильниках. Выбор пал на гидрофторуглероды, которые ранее в холодильниках также не применялись из-за нестабильности и горючести. Но нестабильность была выгодна для бизнеса, так как она укорачивала время эксплуатации холодильников.

В 70-е годы уже известны основные представители этого ряда – фреоны R-23, R-32, R-41, R-125, R-134a, R-143a, R-152a, R-245². В чистом виде весь ряд ГФУ использовать было невозможно, поскольку половина из них являются горючими и ядовитыми. Относительно безопасны лишь упомянутые выше R-23, R-32, R-125 и R-134a. Из них, как из основы, и были приготовлены триумвиратом ТНК – «Дюпон де Немур», ICI и Alf Atochem – различные смеси, предложенные для замены запрещённых хладагентов.

Физические свойства ГФУ оказались совершенно неподходящими для использования их в качестве рабочих тел холодильных машин. Главной причиной здесь была их, упоминаемая выше, нестабильность. Водород в молекуле ГФУ имеет более слабую связь с углеродом (434 кДж/моль) в сравнении со связью углерода и фтора (516 кДж/моль). Поэтому в процессе сжатия в компрессоре водород довольно быстро переходит к более надёжной связи с фтором, что в конечном счёте приводит к нарушению первичных свойств исходного вещества и наработке примеси HF в составе хладагента. При этом, под воздействием фтора, быстро теряет свои качества минеральное масло. Пришлось для ГФУ в компрессорах заменять минеральные масла на синтетические, более стойкие к воздействию фтора, но при этом очень дорогие и гидрофильные, т.е. любящие воду, как и сами ГФУ. В итоге надёжность холодильных агрегатов с такими хладагентами резко снизилась.

Стартовая рыночная цена новых хладагентов была в 1992 г. 30–35 долл. США за 1 кг, что более чем на порядок выше прежней цены Фреона-12. Синтетические масла для ГФУ также на порядок дороже минеральных.

Таким образом, права потребителя оказались существенно нарушенными. Переход на «озонобезопасные» ГФУ сократил срок эксплуатации холодильников, увеличил затраты на их ремонт и электроэнергию, потребляемую холодильным оборудованием. Последнее послужило причиной перехода на более высокие температуры в морозильных камерах бытовых холодильников с -30°C на -22°C и, как следствие, на уменьшение мощности замораживания с 20–25 кг воды в сутки до 6–12 кг в сутки, поскольку ГФУ R-134a принципиально не может обеспечить в морозильном отделении температуру -30°C, ввиду более высокой температуре кипения, существенно уступающей запрещённому Фреону-12.

В связи с обнаруженными недостатками Европа сразу перешла на заправку бытовых холодильников изобутаном (R-600a), что хотя и представляет определённую опасность, но не разорительно. Однако то, что хорошо для миниатюрного оборудования бытовых холодильников, совсем не подходит для торговых, и тем более промышленных агрегатов. Всё-таки по мощности взрыва углеводороды эквивалентны тротилу. И если 50 граммов изобутана из бытового холодильника при взрыве на кухне вынесут оконные стёкла и даже в самом худшем случае только оглушат пользователя, то 150–200 граммов R-600a в торговом зале супермаркета в лучшем случае убьют несколько покупателей, а в худшем могут сдетонировать соседние агрегаты, и здание может рухнуть.

Как уже упоминалось выше, высокая растворимость воды в гидрофторуглеродах, которая на 1–2 порядка выше в

¹ Тамановская В.Ф., Колотова В.Е. Фреоны. Свойства и применение. ГИПХ. Л.: Химия, 1970.

² Там же.

сравнении с фреонами других групп, является их вторым негативным свойством. Нарботка HF при одновременном наличии растворённой воды, как минимум в два-три раза, сокращают эксплуатационный срок холодильных агрегатов. Если ещё учесть и высокую гидрофильность синтетических масел, то станет понятна причина узкой применимости ГФУ в контексте классов герметичности холодильных агрегатов. А именно, гидрофторуглероды пригодны исключительно для класса герметичных машин с суммарными годовыми потерями рабочего тела (хладагента) не более 1–1,5% в год от массы заправки. Мощность привода таких агрегатов в прежние годы не превышала 10 кВт. Сегодня есть герметичные машины мощностью до 50 кВт. Однако по цене они существенно дороже полугерметичных.

Крупные холодильные машины большей мощности выпускаются в полугерметичном исполнении и имеют годовые потери рабочего тела на уровне 15–30%. Но класс герметичности машин означает не только уход рабочего тела во внешнюю среду. Это и подсос воздуха и влаги во внутренний объём агрегата с очень нежелательными последствиями из-за нестабильности гидрофторуглеродов. В итоге владельцу крупных агрегатов приходится ежегодно обновлять заправку своих холодильных машин, что в финансовом выражении составляет не менее 100 долл. США на 1 кВт мощности привода. Это на два порядка выше прежних затрат для Фреона-12 и Фреона-22. Кроме того, возникли серьёзные проблемы по обеспечению безопасности персонала при обслуживании холодильной техники. Количество продуктов разложения в нестабильных хладагентах быстро увеличивается в процессе эксплуатации машин, и при ревизии или ремонте они представляют реальную опасность для здоровья обслуживающего персонала.

С точки зрения бизнеса, сокращение эксплуатационного ресурса и уменьшение надёжности бытовой техники выгодно и производителю и ремонтным службам.

Для пользователя – это увеличение цены «холодной калории» и дополнительных расходов на ремонты. Для владельцев промышленного холодильного оборудования такой подход просто разорителен, и им неизбежно приходится поднимать цены на продукты питания, хранящиеся в холодильниках.

Кроме того, энергоэффективность новых хладагентов также ниже, в сравнении с Фреоном-12 и Фреоном-22. Здесь нелишне заметить, что по оценке специалистов в промышленно развитых странах на долю холодильной техники приходится около трети потребляемой электроэнергии. Поэтому повышение энергоэффективности холодильных установок может дать существенный эффект экономии при сжигании традиционных энергоресурсов, а значит и реально содействовать достижению целей РКИК. По сумме свойств новые хладагенты являются не альтернативами запрещённым, а суррогатами, т.е. неполными заменителями.

Общий итог: цена «холодной калории» стала на 1–2 порядка выше, в сравнении с прежней, что является грубейшим нарушением прав потребителя. **Это и является констатацией мирового кризиса в выборе хладагентов, возникшего в результате реализации бизнес-проекта под названием «Монреальский протокол».**

Продолжение следует

ЛИТЕРАТУРА

1. Венская конвенция об охране озонового слоя. Принята 22 марта 1985 года [Электронный ресурс] // ООН. Официальный сайт. Режим доступа: http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/ozone.shtml.
2. ЮНЕП. Руководство по международным договорам в области охраны озонового слоя. Венская конвенция (1985). Монреальский протокол (1987). 5-е изд. Nairobi, 2000 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://skachate.ru/informatika/6895/index.html>.
3. Акасофу С.И., Чепмен С. Солнечно-земная физика. Ч. 1, 2. М.: Мир, 1975.
4. Гушин А.Г., Касимовская Э.Е., Ларин И.К., Оркни В.Л., Хамаганов В.Г. Атмосферные времена жизни, озоноразрушающие и парниковые потенциалы некоторых хладонов // Журнал органической химии. 1994. Т. 30. Вып. 8. С. 1156–1162.
5. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985.
6. Конашёнок В.Н. О фотохимической теории озона // Известия АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1968. Т. 4. № 7. С. 797–799.
7. Мазурин И.М., Столяревский А.Я., Уткин Е.Ф. Спасая атмосферу – губим себя? // Энергия: экономика, техника, экология. 1996. № 8. С. 18–23.
8. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л., Зотиков В.С., Семерикова И.А., Степанов В.П., Сагайдакова Н.Г., Каурова Г.Н. Промышленные фторорганические продукты: Справочник. Изд. 2-е, СПб.: Химия, 1996.
9. Мизун Ю.Г. Озонные дыры: мифы и реальность. М.: Мысль, 1993.
10. Милановский Е.Е., Никишин А.М. Западно-Тихоокеанский рифтовый пояс // Бюллетень МОИП. Отделение геологии. 1988. Т. 63. Вып. 4. С. 3–15.
11. Роун Ш. Озоновый кризис. Пятнадцатилетняя эволюция неожиданной глобальной опасности. М.: Мир, 1993.
12. Сывороткин В.Л. Дегазация Земли и разрушение озонового слоя // Природа. 1993. № 9. С. 35–45.
13. Тамановская В.Ф., Колотова В.Е. Фреоны. Свойства и применение. Л.: Химия, 1970.
14. Шур Г.Н., Юшков В.А., Дрынков А.В., Фадеева Г.В., Потертикова Г.А. Опыт исследования термодинамики стратосферы высоких широт Северного полушария на самолете-лаборатории М-55 «Геофизика» // Метеорология и гидрология. 2006. № 8. С. 43–53.
15. Mazurin I.M., Doronin A.S., Stolyarevski A.Yu. "New Refrigerators and Air Conditioners." *Proceedings of 19th International Congress of Refrigeration (Hague, Netherlands, 20–25 August 1995)*. Paris: International Institute of Refrigeration (IIR), 1995, volume 1Vb, pp. 914–924.
16. Symonds R.B., Rose W.L., Reed M.H. "Contribution of Cl- and F-bearing Gases to the Atmosphere by Volcanoes." *Nature* 334 (1988): 415–418.
17. UNEP. *Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer. The Vienna Convention (1985). The Montreal Protocol (1987)*. Nairobi, 2003. PDF-file. <http://www.abellolinde.es/internet.lg.lg.esp/es/images/Montreal%20protocol%20handbook%202003316_104517.pdf>.

Цитирование по ГОСТ Р 7.0.11—2011:

Мазурин, И. М., Королёв, А. Ф., Уткин, Е. Ф., Герасимов, Р. Л. Глобальная природоохранная гипотеза, создавшая глобальный кризис в выборе хладагентов. Часть 1 / И.М. Мазурин, А.Ф. Королёв, Е.Ф. Уткин, Р.Л. Герасимов // Пространство и Время. — 2015. — № 3(21). — С. 313—319. Стационарный сетевой адрес: 2226-7271provrv_st3-21.2015.93.