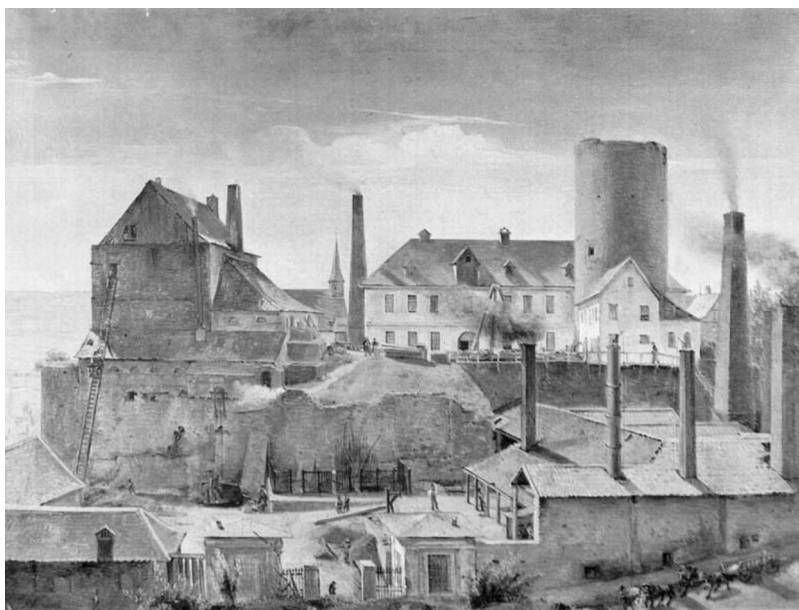




Харкорттовская фабрика в Бург Веттере. Художник Альфред Ретель. Ок. 1834.

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 хладагентов¹. Часть 2

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

E-mail: igor-m-mazurin@j-spacetime.com; mazurinenin@mail.ru

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

E-mail: anatoly-f-korolev@j-spacetime.com; korolev_phys@mail.ru

^{***}Уткин Евгений Фёдорович, советник Отдела аналитической работы Департамента международной деятельности ФГУП «Рослесинфорг» Федерального агентства лесного хозяйства

E-mail: evgeny-f-utkin@j-spacetime.com; outkin-ef@mail.ru

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

E-mail: roman-l-gerasimov@j-spacetime.com;

В статье рассмотрены последствия принятия Венской Конвенции по защите озонового слоя Земли и Монреальского протокола, на основе которых были введены запреты на исполь-

¹ Продолжение. Начало см.: Мазурин И.М., Королёв А.Ф., Уткин Е.Ф., Герасимов Р.Л. Глобальная природоохранная гипотеза, создавшая глобальный кризис в выборе хладагентов. Часть 1 // Пространство и Время. 2015. № 3(21). С. 313 – 319.

зование технически важных веществ. Показано, что отсутствие в Монреальском протоколе Технического Задания на альтернативные вещества (такой документ необходим для поиска и создания замены запрещённых агентов) привело к внедрению на рынке суррогатных хладагентов, опасных для человека и окружающей среды, а также к исчерпанию природных запасов фтора. В качестве выхода из сырьевого, законодательного и технического кризисов предложено использовать как отечественные разработки 1990-х гг., так и возможность извлечения фреонов из фумарольных газов потухших вулканов – веществ природного происхождения, не нарушающих природных балансов и не запрещённых ни Монреальским, ни Киотским протоколами, ни Венской конвенцией 1985 г.

Ключевые слова: Монреальский протокол, Техническое Задание, сырьевой фтор, альтернативные хладагенты, фумарольные газы.

Что принёс Монреальский протокол в Россию

Монреальский протокол появился в период окончания холодной войны и светлых надежд на необратимость разрядки. Появились реальные надежды на торжество разума в международных отношениях. США пообещали направить на исследования климата Земли 100 млрд. долларов, освободившихся в результате закрытия военных программ. Появился исключительно прогрессивный документ – международный стандарт ISO-9001 в редакции 1987 г., по которому производители должны были заботиться о полной утилизации и переработке промышленных продукции для повторного использования ценного сырья, чтобы не превращать мир в свалку. Хотя и недолго просуществовал этот стандарт, всего семь лет, но люди на земле увидели реальную заботу о судьбе будущих поколений.

Одновременно с широкими и благими жестами вводились ограничения Монреальского протокола, которые в действительности означали закрытие в России заводов холодильного оборудования, поскольку для перехода на новые хладагенты нужны были немалые средства, а их у заводов не было, поскольку начиная с 1992 г. в России после приватизации предприятий наступил резкий спад производства и, вместе с ним, покупательная способность населения упала до нуля.

Помимо заводов холодильного оборудования, запреты на использование хлорсодержащих фреонов привели к остановке технологических производств по очистке и обезжириванию поверхностей в авиации и космонавтике, получению пенопластов различных марок в оборонных отраслях. Без пожаротушающих баллонов остались службы МЧС. Ко всему прочему, в период 1991–1993 гг. Россия не сделала стратегических запасов запрещаемых фреонов, хотя все другие страны – участницы Монреальского протокола это сделали на законных основаниях.

Были закрыты несколько заводов, выпускающих хладагенты. В итоге убытки России составили несколько млрд. долл. в год с потерей около 50000 рабочих мест¹.

И ради чего? Что Россия получила взамен? Короткоживущее (на R-134a) или взрывоопасное (на изобутане R-600a) холодильное оборудование с температурными диапазонами, уступающими прежним холодильникам. По энергетической эффективности (отношению полученного холода к затраченной энергии) новое импортное оборудование оказалось много хуже прежнего, отечественного. Рекламируемый уменьшенный суточный расход энергии достигался за счёт уменьшения мощности охлаждения и перевода морозильных камер с прежних -30°C на новые, от -18 до -22°C, что, по сути, было обманом покупателя.

Наиболее значимые последствия Монреальского протокола проявились в природоохранном законодательстве. Здесь создалась парадоксальная ситуация. В силу того, что добровольно принятые Россией обязательства по Монреальскому протоколу провозгласили приоритет озонового слоя над конституционным приоритетом человека, появился прецедент наднационального закона с новым конституционным приоритетом. Это позволило сделать недействительными целые разделы Трудового права, а вместе с ним и санитарные нормы в отношении фторсодержащих хладагентов, используемых в контакте с человеком и пищевыми продуктами.

Это уже *законодательный кризис*, возникший в России и во всех странах, для которых конституционным приоритетом является человек, его жизнь и здоровье. По сути, это утрата суверенитета в пользу глобализации, т.е. в пользу власти ТНК.

До 1987 г. использование R-134a в бытовых холодильниках было запрещено, поскольку это веще-

¹ Подробнее см.: Мазурин И.М., Королёв А.Ф., Герасимов Р.Л., Мазурин Д.И. Системный кризис при выборе рабочих тел энергетических установок [Электронный ресурс] // Электронное научное издание Альманах Пространство и Время. 2013. Т. 2. Вып. 1. Режим доступа: <http://j-spacetime.com/actual%20content/t2v1/2113.php>.

ство не входило в перечень веществ, разрешённых к контакту с пищевыми продуктами¹. И для других применений его никогда бы не разрешили, поскольку перечень ядовитых примесей в этом хладагенте не идёт ни в какое сравнение с прежним фреоном-12. Достаточно отметить, что по данным FDA² (Управление по санитарному надзору за качеством пищи и медикаментов при Минздраве США) в R-134a обнаружено 39 примесей, половина из которых не имеют официальных данных по предельно допустимым концентрациям (ПДК) в воздухе производственных помещений. В составе примесей отмечены на уровне $\leq 5 \text{ ppm}$ три исключительно опасные примеси с ПДК 0,1 мг/куб. м (HFC131 и FC1318my cis) и со среднесуточной ПДК_{сс} 0,002 мг/куб. м (FC-1318my trans). Учитывая нестабильность R-134a, опасность контакта человека с ним многократно возрастает уже после месяца эксплуатации в холодильном агрегате по причине быстрой и необратимой деструкции этого вещества.

Не менее важно и другое. Россия в 2003 г. отказалась от отечественных стандартов и технических условий на продукцию. Для производителей и продавцов ядовитых и взрывающейся «озонобезопасных» хладагентов настал золотой век. В отменённых ГОСТах указывались предельные уровни качественных показателей и их нарушение преследовалось по закону. В Технических Условиях на выпускаемую продукцию указывались допустимые границы примесей и методы анализа их состава, а также методика и приборы для осуществления анализа. Биотест на мышах или крысах был интегральным методом проверки безопасности фторсодержащих веществ в отношении человека, поскольку не все примеси поддавались простым методам анализа. Навязанные условия до неузнаваемости деформировали существующую в Европе и России структуру работы с фторсодержащими соединениями. Она пока ещё и сегодня остаётся в американской версии, поскольку сертификатов с указанием полного состава примесей к новым хладагентам не предъявляют. Нет и ТУ, по которым покупатель может проверить соответствие заявленных и реально существующих примесей. Нет и биотеста, знаменитой пробы «на мышку», что делает покупателя гидрофторуглеродов (ГФУ) совершенно безоружным в отношении норм Трудового права, особенно в случае отравления персонала, которое в высшей степени вероятно из-за наличия в ГФУ очень большого количества неконтролируемых примесей³.

Заявительный принцип представления качества товара, принятый в США и занесённый в Европу и Россию, в отношении химических веществ имел криминальную предысторию. Он был причиной отравления десятков тысяч людей от примесей в небезызвестном дефолианте «оранж», выпускаемым фирмой «Доу кемикл» во время вьетнамской войны. Микропримесями в дефолианте были диоксины, опасность которых для человека в 1970-е гг. была уже известна. Были известны и концентрации этих веществ, при которых они опасны для человека. Это уровень на 1–3 порядка меньше одной миллионной доли. Обнаружить их на этом уровне крайне сложно. Однако человеческий организм диоксины аккумулирует на сверхмалых концентрациях, а затем начинаются неизлечимые болезни.

Среди примесей фторсодержащих соединений, конкретно R-134a, также есть примеси, опасные при концентрациях меньше одной миллионной, как это следует из официальной публикации⁴. Однако копия биотеста по безопасности этого вещества для человека не прилагается к сопроводительным документам на это вещество, поскольку в заявительной схеме продавец гарантирует выплату компенсации пострадавшему, если тот обратится в суд. Только доказать отравление такими веществами крайне сложно, как и определить их концентрацию в продукте. Поэтому наличие биотеста необходимо для гарантии безопасности применения гидрофторуглеродов для покупателя. И в СССР это правило раньше неукоснительно соблюдалось, поскольку действовал конституционный приоритет безопасности человека.

С 2003 г. производители сами стали декларировать безопасность своей продукции. По этой причине R-134a в России стал соответствовать «мировым стандартам». О биотесте теперь вообще не вспоминают. Запретительные функции санитарных служб в отношении ядовитых хладагентов в России были ликвидированы во имя свободы торговли и вступления в ВТО. С учётом разорения отечественных предприятий, это означало сдачу отечественных рынков холодильного оборудования и хладагентов в пользу западных ТНК. Удастся ли теперь невоенный возврат рынков? Кто теперь от-

¹ Санитарные правила и нормы СанПиН 2.3.2.560-96 «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов». Утверждены постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 24 октября 1996 г. № 27. С изменениями от 11 октября 1998 г., 21 марта 2000 г., 13 января 2001 г. [Электронный ресурс] // Общепит: информационный сайт. Режим доступа: <http://foodis.ru/law/sanpin-232560-96>.

² U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Drug Evaluation and Research (CDER). *FDA CDER October 1998 Draft Guidance for Industry. Metered Dose Inhaler (MDI) and Dry Powder Inhaler (DPI) Products-Chemistry, Manufacturing and Controls Documentation*, 5 Nov. 1998. PDF-file. <http://www.fda.gov/ohrms/dockets/ac/00/backgrd/3634b1c_sectiond.pdf>.

³ Там же.

⁴ Там же.

вечает за безопасность человека, конституционный приоритет которого заменили на озоновый слой, относящийся к дальней среде его обитания? Ответа на эти вопросы нет.

Можно обоснованно утверждать, что Монреальский протокол создал для России три кризиса – юридического, экономического и технического характера.

Что принципиально отсутствует в Монреальском протоколе

Запреты на использование хлорсодержащих хладагентов были очень старательно подготовлены и блестяще проведены, поскольку замены были готовы, но очень слабо исследованы. Количества подготовленных замен явно не хватало, поскольку формально пригодных для решения задачи кандидатов было всего четыре: R-134a, R-125, R-23 и R-32. И этой четвёркой надо было заменить, как минимум два десятка различных хладагентов, растворителей, пропеллентов¹ и пожаротушащих (галлонов).

Замену растворителям R-113 ($C_2Cl_3F_3$), метилхлороформу (CH_3CCl_3), перхлорэтилену (CCl_2CCl_2) и трихлорэтилену ($CHClCCl_2$) так и не нашли. Предлагаемые для замены чистые спирты и перфторуглероды неэффективны в отношении жиров, либо чрезмерно дороги².

Аналогичная ситуация сложилась и со вспенивателями. Они были необходимы для изготовления пенопластов. В качестве вспенивателей использовали R-113, R-11, R-12 и R-114. Предложенные для замены ГФУ R-125, R-152a, R-134a и R-245 не обеспечивают достижения прежних теплоизоляционных свойств пенопластов из-за более высокой теплопроводности предлагаемых «озонобезопасных» заменителей.

Для тушения пожаров предлагаемая замена R-125 оказалась нестабильной и разлагалась в присутствии кислорода воздуха уже при температуре 100°C. Пришлось брать элегаз и фторуглероды³. По эффективности они втрое менее эффективны в сравнении с запрещённым бромфреоном R-114B2 ($C_2F_4Br_2$), хотя по токсичности они менее опасны. Важнейшим преимуществом элегаза и фторуглеродов является их безопасность в отношении человека, а потому их можно использовать для тушения пожаров в жилых помещениях.

В отношении хладагентов пришлось пойти на недопустимые, с точки зрения профессионалов-холодильщиков, шаги. К таким недопустимым шагам относятся, прежде всего, предложения по использованию неазотропных смесей, составленных из перечисленной тройцы. Нумерация таких хладагентов начинается с цифры 400. (У азеотропных смесей, кипящих как моно вещество, нумерация начинается с цифры 500).

Хладагенты с номерами 400 имеют очень существенные ограничения по применению. Они пригодны исключительно для недолгой эксплуатации бытовых холодильников и малых герметичных машин. Для крупных и средних полугерметичных машин они принципиально непригодны, поскольку просто разорительны из-за необходимости ежегодного обновления хладагента.

За двадцать лет с момента появления запретов на использование хладагентов, мировое сообщество уже привыкло к постоянным заменам смесевых хладагентов, хотя с инженерной точки зрения подобные операции являются абсурдом. Причина в том, что выбор рабочего тела для малой бытовой, или большой промышленной машины имеет исключительно важные последствия для целого ряда параметров. Среди них, в соответствии с конституционными гарантиями, должны быть прежде всего безопасность персонала и ближней среды обитания, т.е. жилища, водных и воздушных бассейнов. Но, помимо безопасности людей, важна ещё и безопасность машин. На нестабильных хладагентах машины быстро выходят из строя, поскольку материалы машин, контактирующие с нестабильными хладагентами, по коррозионной стойкости существенно отличаются от материалов машин, работающих на прежних стабильных фреонах. Это означает необходимость замены машинного оборудования при замене хладагентов, о чём мало кто из политиков догадывался, подписывая Монреальский протокол. На самом деле запрет на использование озоноразрушающих фреонов и замена их на озонобезопасные означает и полную замену всего парка холодильных машин, что сулит очень большие заказы для производителей и большие затраты для закупки новых машин для пользователей, а также проблемы с утилизацией прежнего оборудования, срок эксплуатации которого ещё не истёк.

Здесь стоит особо остановиться на необходимости главного инженерного документа, который так и не создали 186 государств-участников Монреальского протокола. Этот документ называется

¹ Пропеллент (аэрозольный баллон) – устройство для распыления жидких веществ или краски, применяемое преимущественно в быту. (Прим. ред.).

² Барабанов В.Г., Блинова О.В., Зотиков В.С., Лизгунов С.А., Орлов А.П., Орлов Г.Д., Русанов В.Б., Самойленко В.И., Трукшин И.Г., Целиков В.Н. Озонобезопасные альтернативы и заменители. Пропелленты, хладагенты, вспениватели, растворители, огнегасящие средства. СПб.: Химиздат, 2003.

³ Там же.

Техническое Задание на альтернативный хладагент. Его должны были создать на каждый фреон, альтернативный выводимому из употребления. Это необходимо было сделать, исходя из закона о правах потребителей, поскольку у потребителей в эксплуатации находились машины и устройства, работающие на запрещаемых фреонах, а также технологии, в которых запрещаемые вещества использовались в качестве рабочих тел. Потребители не должны нести убытков при любом развитии событий. Но для случая глобальной опасности от «озоновых дыр», про закон о правах потребителей забыли. Но от этого проблема не исчезла. Что же на самом деле представляет собой Техническое Задание на альтернативный хладагент?

Состав Технического Задания на альтернативный хладагент

Изначальное условие любого Технического Задания – альтернатива не может быть хуже по свойствам прежнего хладагента, выводимого из употребления. В Техническом Задании на первом месте стоят требования по упоминаемым выше конституционным гарантиям в отношении безопасности человека. Затем следуют экономические и технические требования – срок эксплуатации и удельные затраты и цена, энергоэффективность и заданные температурные уровни, стабильность, негорючесть, коррозионная пассивность к конструкционным материалам.

Озоновая безопасность относится к требованиям ТНК и СМН для сохранения дальней среды обитания на основе гипотезы Молины-Роуланда.

Несмотря на разные типы машин, требования к хладагентам и рабочим телам энергетических циклов довольно близки, если соблюдать отечественные законы. Рабочие тела энергетических машин, как и бытовых холодильников, должны быть:

- безопасными по Конституционным требованиям России;
- безопасными по Трудовому праву и Санитарным нормам России;
- энергоэффективными, коррозионно пассивными, стабильными при многократно повторяющихся циклах сжатия в компрессорах;
- иметь диапазон температуры кипения: для кондиционеров (-10 ... +30°C), среднего (-20 ... -30°C) и низкого уровня холода (-40 ... -50 °C);
- для крупных полугерметичных машин – должны быть недорогие моновещества или азеотропные смеси;
- совместимыми с недорогими минеральными маслами.

Хладагенты и рабочие тела должны быть термостабильными на уровне: не менее 200°C для холодильных машин, кондиционеров, для турбин ГеоТЭС; 300–400°C, для альтернативной энергетики и для АЭС 450–600°C

Хладагенты и рабочие тела должны производиться в России по отечественным ГОСТам, соответствовать ТУ и быть на отечественном рынке по доступной цене.

Перечисленные требования являются основой для формирования отсутствующего Технического Задания на использование рабочего тела в агрегате или цикле, без которого запреты Монреальского протокола превратились в головоломку для разработчиков холодильного оборудования. Эти требования давно известны. Они подробно изложены как в отечественных, так и в зарубежных научных публикациях¹. Но в тексте Монреальского протокола они никак не изложены по простой причине. Запрещаемым хладагентам и рабочим телам энергетических циклов тогда не было, и сегодня нет, замены на уровне альтернатив. Поэтому сегодня используются исключительно суррогаты, не имеющие полного перечня достоверных свойств.

Сегодня удовлетворяют необходимому уровню технической информации для серьёзных проектов только прямо или косвенно запрещённые хладагенты из трёх групп: фторхлоруглероды (C-F-Cl; ХФУ), фторуглероды (C-F; ФУ) и гидрофторхлоруглероды (C-F-Cl-H; ГФУ), а также SF₆ (элегаз). Навязанные по признаку «озонобезопасные» ГФУ либо непригодны по комплексу необходимых свойств, либо недостаточно исследованы для применения. Отсутствие данных по составу примесей во фторсодержащих продуктах, ставят покупателя перед необходимостью иметь в составе своего предприятия аналитическую службу для анализа состава примесей и мини завод по очистке вещества до необходимого уровня. Такой порядок существует в США, но в России и Европе было всё иначе до появления Монреальского протокола. Был доказательный признак представления опасных

¹ Хейвуд Р.В. Анализ циклов в технической термодинамике. М.: Энергия, 1979.; McLinden M.O., Didion D.A. "Thermophysical-Property Needs for the Environmentally Acceptable Halocarbon Refrigerants." *Int. Jour. Thermophys.* 10.3 (1983):563–575.

веществ на рынок. Навязанные условия до неузнаваемости деформировали существующую структуру работы с фторсодержащими соединениями, не создав ничего нового и прогрессивного.

После введения приоритета «защиты озонового слоя» над конституционным приоритетом человека, ограничения на применение ядовитых хладагентов в России были сняты и R-134a, а также смеся на его основе, ныне широко используется в кондиционерах и холодильниках. У этих веществ нет точных данных о составе примесей, поскольку для них нет ни ГОСТов, ни Технических Условий, а потому и нет методик контроля состава примесей. Их покупают у дилеров по названию, даже без указания предприятия-изготовителя. Поэтому, если и случится отравление человека, установить причину отравления будет невозможно, поскольку нет официального метода контроля состава примесей в этих фторсодержащих соединениях, неизвестны производитель и продавец. По этой причине будет невозможно даже составить исковое заявление в суд.

Сегодня развитие событий идёт по сценарию поиска короткоживущих рабочих тел, удовлетворяющих и Киотскому и Монреальскому протоколам. Общетеchnические и санитарные нормы уже в расчёт не берутся, поскольку на них уже можно и не обращать внимания в силу приоритета международного права, которое объявлено выше национальных конституционных гарантий.

Административная технология внедрения R-134a в России

В 1990-е гг. Россия должна была подготовиться к моменту окончательного запрета (в 1996 г.) на использование запрещённых хладагентов в экспортируемом холодильном оборудовании, как в агрегатах, так и в теплоизоляции. Хотя экспортировала Россия в 1990-е гг. в основном хладагенты.

Роль главного эксперта в выборе альтернативы взяла на себя ассоциация «Холод-быт» в лице главного специалиста, д.т.н., проф. И.М. Калниня. На научно-техническом Совете Минприроды 14 сентября 1994 г. им были представлены данные по состоянию на 1993 г., из которых следовало, что при объёме выпуска в России холодильников и морозильников в количестве 3,3 млн. штук, примерно 20% уходило на экспорт. Потребность в запрещённых фреонах при этом составила всего 5200 тонн. Из них фреона-12 – 1200 тонн, фреона-11 – 2000 тонн, фреона 113–2000 тонн.

С опозданием на пять лет с момента вхождения России в состав стран-участниц Монреальского протокола, только в 1994 г. на совещании в Минприроды впервые был рассмотрен вопрос о поиске альтернативных хладагентов. Вывод эксперта от ассоциации Холод-быт дословно звучал так: – "Общепринятым заменителем R-12 в мировой практике в настоящее время является R-134a, который по большинству свойств отвечает предъявленным требованиям. Фреон-134a принят в качестве основного озонобезопасного холодильного агента и в Ассоциации «Холод-быт».

В своих предыдущих публикациях по испытаниям фреона-134a, эксперт от Ассоциации «Холод-быт» давал совершенно иные оценки по энергетической эффективности R-134a¹, кроме того, этот хладагент продавался без сертификата по токсической безопасности (пробы «на мышку») и без указания состава примесей. Он не соответствовал требованиям СанПин 2.3.2.560-96, и непонятно, почему ассоциация «Холод-быт» использовала его в качестве основного озонобезопасного холодильного агента. Подобной практики с другими фторидами в России до этого не было. Поэтому рекомендации эксперта были совершенно безосновательны: ГОСТы и ТУ в России отменили только в 2003 г., а санитарные нормы до сего дня ещё действуют.

Главным итогом совещания в Минприроды было Решение НТС от 14.09.1994 г. о переводе бытовой холодильной техники на озонобезопасные вещества, которое закрепило полное и безальтернативное воцарение в России фреона R-134a, – нестабильного и ядовитого детища триумvirата ТНК.

Свойства этого хладагента, с точки зрения его опасности для человека, на НТС вообще не обсуждались, хотя официальные данные СРМР (Европейская Комиссии по патентованию лекарственных препаратов) по составу ядовитых примесей в этом хладагенте уже появились в июле 1994 г. и были неутешительными². Суммарная концентрация примесей, обнаруженных в R-134a достигала 2%. Перечень примесей превысил 20 наименований, более половины из которых были малоизученными и не имели отечественных ПДК. Видимо основанием для такого смелого решения и стала утрата конституционного приоритета человека, его безопасности и здоровья, быстро понятая в Минприроды после принятия Россией Монреальского протокола. Председателем того заседания НТС был первый заместитель Министра охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ г-н А.Ф. Порядин.

После принятия безальтернативного решения по использованию R-134a в бытовых холодиль-

¹ Быков А.В., Калнинь И.М., Сапронов В.И. Программа перехода на озонобезопасные хладагенты // Холодильная техника. 1991. № 10. С. 2–5.

² CPMR Result of the Coordinated Review of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane HFA 134a Meeting of 12–13 July 1994. Brussels, 13 July, 1994.

никах, предназначенных для экспорта, судьба холодильной промышленности России была решена. О собственном производстве альтернативных хладагентов уже не было речи. Осталась надежда на вердикт Санэпиднадзора, поскольку R-134a не было в перечне хладагентов, разрешённых к контакту с пищевыми продуктами.

В 2005 г., после официального запроса в эту службу по поводу токсических свойств R-134a, был получен интересный ответ, из которого следует, что все «озонобезопасные хладоны R-32, R-21, R-134a, R-125, R-124a относятся к малотоксичным и малоопасным веществам, преимущественно наркотического типа действия». Кроме того, в письме сообщалось, что R-134a прошёл процедуру государственной регистрации. К упомянутым выше данным 1994 г. по составу примесей в R-134a «европейского качества»¹ в 1998 г. добавили подтверждение из американского источника².

Судя по этим данным, для человека контакт с R-134a мог закончиться весьма печально. Роспотребнадзор в своём ответе 2005 г. ссылаясь на единственную работу 1996 г., выполненную в НИИ гигиены и профпатологии Минздравмедпрома РФ (Санкт-Петербург)³. В этой работе приводятся результаты исследования токсических свойств гидрофторуглеродов R-21, R-32, R-125, R-134a, R-124a и R-124B1. На основе этих данных, полученных по упрощённой методике испытаний, делается вывод о безопасности всех перечисленных гидрофторуглеродов и отнесении их четвёртому классу опасности с ПДК 3000 мг/куб. м. Иными словами по опасности они идентичны фреону-12 и близки к азоту. Невольно возникает вопрос, а чьим данным верить? В Европе и США санитарные службы утверждают, что в составе R-134a есть достаточное количество ядовитых примесей, исключающее надежды даже на короткую жизнь подопытных мышей⁴. В России в 1996 г. НИИ гигиены утверждает, что ничего опасного нет. Причиной такого утверждения могли быть только высокочистые гидрофторуглероды, используемые в эксперименте, не содержащие того богатого букета ядовитых и неизвестных примесей, который упоминается в публикациях CPMP в 1994 г.⁵ и FDA CDER в 1998 г.⁶. Однако в отечественной публикации⁷ по исследованиям токсических свойств состав примесей в исследуемых веществах даже не упоминается. Можно только предполагать, что испытания выполнялись с использованием высокочистых веществ. В отношении R-134a такое вполне могло быть, поскольку немецкая фирма «Сольвей» уже выпускала высокочистый R-134a сорта «фарма» для медицинских целей. Но по другим ГФУ аналогичных сообщений не отмечено.

Это единственное сообщение по токсическим свойствам ГФУ неизвестного состава, оказалось достаточным для утверждения возможности их использования в бытовых холодильниках, где возможен контакт фреона с пищевыми продуктами.

Оставалось дожидаться прекращения использования фреона-22, последнего сравнительно безопасного, и пока ещё не запрещённого до 2020 г., фреона в России. Но и здесь Россию ожидала крупная неприятность.

Неизвестно, чьими стараниями и с какой целью, но в Минприроды решили досрочно выполнить обязательства Монреальского протокола по запрету фреона-22, ODP которого всего 0,05! И это было сделано в 2013 г. Уже была полная ясность в отношении полной научной несостоятельности гипотезы Молины-Роуланда. Уже прошло 25 лет с момента разгадки проф. В.Л. Сывороткиным причин появления озоновых дыр⁸.

Видимо финансовая мощь западных ТНК – подлинных хозяев российского рынка – если и не безгранична, то чудовищно велика. При этом убытки России опять составили астрономическую сумму, поскольку в эксплуатации находятся не менее полумиллиона холодильных агрегатов с фреоном-22. Но теперь, когда рынок хладагентов и холодильного оборудования России полностью перешёл к иностранным ТНК, возникла новая ситуация.

¹ Там же.

² U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Drug Evaluation and Research (CDER). *Op. cit.*

³ Результаты исследования опубликованы в: Кондрашов В.А., Радилов А.С., Шкаева И.Е., Алексеева Л.Л., Пшеничная Г.В. Токсические свойства и ПДК в воздухе рабочей зоны некоторых озонобезопасных хладонов // Токсикологический вестник. 1996. № 3. С. 25–28.

⁴ CPMP Result...; U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Drug Evaluation and Research (CDER). *Op. cit.*

⁵ CPMP Result...

⁶ U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Drug Evaluation and Research (CDER). *Op. cit.*

⁷ Кондрашов В.А., Радилов А.С., Шкаева И.Е., Алексеева Л.Л., Пшеничная Г.В. Указ. соч.

⁸ Сывороткин В.Л. Дегазация Земли и разрушение озонового слоя // Природа. 1993. № 9. С. 35–45. См. также: Сывороткин В.Л. Двадцать пять лет водородной теории разрушения озонового слоя, или Альтернатива Монреальскому протоколу // Пространство и Время. 2015. № 3(21). С. 345–357.

Новый поворот событий – кризис наличия сырьевого фтора

С подачи ЮНИДО в 2013 г. весь мир заговорил о природных хладагентах, к которым необходимо срочно переходить, поскольку все остальные виды хладагентов не подходят для применения из-за их, неприлично долгой, жизни в атмосфере.

Это уже совершенно новый разворот событий, в котором про озоновую опасность говорить перестали и на первое место выдвинули парниковую опасность.

Об отсутствии научной основы парниковой опасности по гипотезе Фурье-Тиндаля Российская академия наук высказалась официально ещё в 2005 г. США также однозначно высказали своё мнение нас этот счёт, выйдя из обязательств по Киотскому протоколу в 2002 г. ввиду «неполного знания предмета договора». Но Россия пока сохраняет своё присутствие в Киотском протоколе, хотя Д.А. Медведев в конце 2012 г. и обещал выйти из обязательств по этому протоколу¹.

Тем не менее, с начала 1990-х гг. газы с высоким потенциалом глобального потепления, всеми силами пытаются классифицировать как озоноопасные и перенести их в перечень запрещаемых газов Монреальского протокола. Причина здесь довольно простая. Среди газов, не содержащих хлор и бром, и безопасных для человека, есть те, что могут быть использованы в качестве хладагентов. А условия Монреальского протокола настолько широки, что можно запретить любые газы, если страны-участницы за это проголосуют. В этом случае молодая и добрая наука климатология оказалась весьма кстати. Уникальная особенность этой науки в том, что она пытается найти методы надёжного прогноза изменения температуры открытой термодинамической системы, которой является Земля, не имея при этом точной картины всех действующих факторов и их взаимосвязи между собой. Для физиков аналогичные задачи решаются с объявленной погрешностью 200–400%, поскольку, не имея точной картины действующих факторов, невозможно получить достоверный результат.

Но в Киотском протоколе смелость авторов превзошла все ожидания. С точностью до одного ватта посчитали тепловые балансы Земной поверхности и сделали вывод о необходимости сокращения выбросов углекислоты в атмосферу. Про водяные пары как бы и забыли. Собственное тепло Земли тоже не учитывается. Не учитывается и изменение скорости Земли на орбите. Вулканы и землетрясения тоже не в расчёте. О материальных балансах хлора и фтора в атмосфере Земли ни слова. Все эти факторы опущены. Но время жизни молекул в атмосфере Земли каким то чудесным образом посчитали, и результат опубликовали. Но методику расчёта не предъявили, посчитав всех заинтересованных «неспециалистами».

И вдруг непредсказуемый поворот. Охаивание гидрофторуглеродов, в том числе R-134a, ввиду их долгой жизни в атмосфере и переход к "природным газам". Причём в качестве природных предлагают только аммиак, углекислоту и углеводороды.

Такой неожиданный поворот мог возникнуть только, как следствие истощения запасов сырьевого фтора, количество которого в молекулах ГФУ примерно вдвое больше, чем в запрещённых ХФУ. Кроме того, из-за нестабильности водородосодержащих фреонов, их срок использования в герметичных холодильных агрегатах стал в три-четыре раза короче, чем для прежних фреонов, т.е. 6–10 лет. После чего их выбрасывают в атмосферу, т.к. регенерации они не подлежат. Нет технологии сбора и регенерации. Нет и обязывающих документов, поскольку стандарт ISO-9001 с прошествовал в своей первой редакции всего 7 лет.

Для смесевых хладагентов (от R401 до R-411) время жизни в полугерметичных машинах средней и большой мощности ещё короче. Всего 1–2 года по причине разной скорости утечки компонентов смеси и невозможности восстановления их первичных свойств. Технологию регенерации многокомпонентных смесей создать не успели. При этом выбросы смесевых хладагентов в атмосферу от крупных машин достигают тысяч килограммов с одной машины. При таком незначительном использовании хладагентов сырьевые запасы фтора очень быстро истощались, и переход на безфторные хладагенты стал неизбежен. Здесь можно констатировать наступление в мире *третьего кризиса – сырьевого*. Он возник из-за бездумного отношения к запасам сырьевого фтора. В 1970-е гг. в США в год выбрасывали до полумиллиона тонн фреона-12 и фреона-11, используя их в бытовых спреях. Затем в 1990-е гг. перешли исключительно на ГФУ, в молекуле которых фтора до 80%. Но объём выбросов не сократился, а наоборот, увеличился из-за их нестабильности. О сборе и регенерации фторидов после 1990-х гг. уже не вспоминали. По этой причине доступные запасы сырьевого фтора истощились.

¹ См., напр.: Лютова М. Россия выходит из Киотского протокола [Электронный ресурс] // Ведомости. 2012. 10 дек. Режим доступа: http://www.vedomosti.ru/politics/articles/2012/12/10/klimaticheskaya_izolyaciya; Д. Медведев: «Киотский протокол нужно заменить глобальным соглашением» [Электронный ресурс] // Экология. 2013. 15 февр. Режим доступа: <http://www.ecocommunity.ru/news.php?id=28776>.

и пришли к аммиаку и углеводородам. В запасе ещё осталась двуокись серы, которую до появления фреонов использовали в бытовых холодильниках в качестве хладагентов.

О сырьевых запасах фтора в России

Сырьевых запасов фтора в России достаточно для обеспечения собственных нужд в металлургии алюминия и стали, в атомной промышленности, а также для производства безхлорных хладагентов. Первичным источником фтора в России сегодня являются заводы по производству удобрений из апатитов и фосфоритов, в которых содержание фтора на уровне 3%. Крупных месторождений плавленого шпата и криолита, в которых фтора 35% и 54% соответственно, в мире практически не осталось ещё полвека назад¹. По этой причине помимо первичных источников, существенный интерес представляют вторичные ресурсы фтора.

В частности, для производства фторуглеродов, например R-218 (C_3F_8), вполне подойдёт способ ВНИИХТ по получению озонобезопасных веществ путём фторирования различных органических соединений, к примеру C_6F_6 (мономер 6) гексафторидом урана (UF_6), обеднённого по изотопу U_{235} . Этот способ известен более 20 лет. Он крайне выгоден с экологической точки зрения, поскольку позволяет решать проблему использования отходов уранового производства. Эта технология вполне реально может обеспечить выход России из кризиса, созданного досрочным запретом на использование фреона-22 в связи выполнением обязательств России по Монреальскому протоколу. Проблемы внедрения собственных технологий в России иллюстрируют простую истину «политика есть искусство возможного». В истории с безхлорными хладагентами сегодняшний кризис подтвердил эту истину. Россия, имея сырьевую базу, технологию производства и положительные результаты испытаний альтернативного хладагента, за 20 лет так и не смогла использовать свои явные преимущества. С другой стороны, не имея сырьевой базы, и предложив совершенно непригодный для использования, ядовитый и дорогой фреон R-134a, Дюпон де Немур завоевал мировой рынок холодильного оборудования. Надо признать высочайший уровень маркетинга этой ТНК.

Но даже решив проблему производства озонобезопасных хладагентов, необходимо использовать хладагенты по схеме, исключающей их выброс в атмосферу и предусматривающей сбор и восстановление первичных свойств, поскольку фтор как был, так и остался исчезающим элементом. Мир уже пытался это делать перед введением запретов на использование фреона-12. Но после введения запретов и воцарения R-134a, сбор фторсодержащих хладагентов был прекращён и настала эпоха бездумного отношения к фторидам, хотя сбор и восстановление первичных свойств фторидов не является сложной технической проблемой. Важно восстановить первичный текст и обязательства по выполнению стандарта ISO-9001 от 1987 г., обязывающего производителя заботиться о сборе и восстановлении первичных свойств созданной им продукции. Сегодня в отношении фреонов, цена которых стала на порядок выше, задача сбора и восстановления первичных свойств имеет более существенную финансовую основу, и довольно простое техническое решение с использованием сорбентов.

Решение Монреальской головоломки в 1989 г. было сделано в России

Решение задачи создания альтернативного хладагента для двух наиболее используемых фреонов – R-12 и R-22 было уже в 1989 г. Именно с этого года в России были начаты испытания нового хладагента под названием «Хладон-М». Работа поначалу имела поисковый характер и более 15 лет финансировалась из средств научно-исследовательского кооператива «Элегаз». Начальный этап испытаний на бытовых холодильниках длился два года. Отрицательных фактов при замене R-12 не отмечено. Измеренное удельное энергопотребление оказалось меньше на 10–15%. Полученные результаты дали стимул для начала серьёзных исследований и оформление патента². Новый хладагент оказался азеотропом, что позволило продолжить исследования и приступить к патентованию найденной композиции. В составе нового хладагента было 95% C_3F_8 и 5% SF_6 . Оба вещества в молекуле не содержат хлора, поэтому их нет в составе запрещённых Монреальским протоколом. С 1993 по 2005 гг. шли непрерывные испытания нового хладагента, которому с 2000 г. присвоили название «Хладон-510», поскольку это была азеотропная смесь.

Более подробно об альтернативном хладагенте. Для начала следует отметить факт неполного соответствия Хладона-510 всем критериям альтернативы. По цене он дороже R-12 и R-22. Но за счёт меньшего удельного энергопотребления он за год возвращает покупателю убыток в виде уменьшенных энергозатрат в сравнении с недорогими предшественниками.

¹ Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. М.: Атомиздат, 1968.

² Мазурин И.М. Рабочая смесь для холодильных машин. Патент РФ № 2057779. Кл. C09K, 5/04. Приоритет 29.09.1993 [Электронный ресурс] // Патенты России. Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/55-59/2057779.html>.

Хладон-510 является азеотропной смесью отрицательного типа. Как известно, азеотропизм – это свойство некоторых двойных и многокомпонентных растворов образовывать при определённых условиях нераздельно кипящие смеси-азеотропы. Образование азеотропов связано с возникновением ассоциативных связей¹. При этом азеотропы положительного типа при своём образовании потребляют энергию, а азеотропы отрицательного типа при образовании выделяют энергию. Разрушение азеотропов сопровождается обратным тепловым эффектом. Величина энергии образования и разрушения азеотропных связей оценивается в 0,1 от теплоты испарения² и для каждого азеотропа различна.

В холодильном компрессионном цикле (обратном цикле Ренкина) для рабочего тела, если оно является бинарной или тройной смесью, вполне возможны переходы в область азеотропных состояний и выход из этой области. При этом тепловые эффекты будут неизбежно сопровождать эти переходы.

Учитывая величину тепловых эффектов и повторяемость процесса, можно предположить процесс, в котором образование азеотропа произойдёт до испарителя и приведёт к выделению энергии в виде тепла, а разрушение азеотропа произойдёт после испарителя, в компрессоре, при повышении давления, и потребует подвода тепла, т.е. произойдёт охлаждение компрессора. Разогрев и охлаждение потока движущегося газа до и после испарителя можно взаимно уравновесить в рекуператоре. При этом баланс энергий в цикле сохраняется неизменным, но отношение полученного холода к затраченной энергии, увеличится, поскольку теплота испарения азеотропа отрицательного типа выше, чем у каждого из образующих его компонентов. Вся причина в том, что у отрицательных азеотропов межмолекулярные связи более прочные, чем у молекул веществ, их составляющих. У положительных азеотропов наоборот, связи слабее. Поэтому они энергетически менее эффективны, в сравнении с их «родителями». Изменение энергоэффективности положительных или отрицательных азеотропов становится заметным по понижению температуры обмоток компрессора, если речь идёт о небольших бытовых холодильниках.

Поскольку положительные и отрицательные азеотропы имеют разные по величине эффекты, но небольшие по абсолютным значениям, выделения и поглощения энергии, то они при испытаниях на малых машинах не всегда замечались исследователями.

Точное определение зоны азеотропных состояний всегда остаётся непростой задачей, особенно в присутствии минерального масла, которое является третьим компонентом в смеси бинарного азеотропа. Если же азеотроп состоит из компонентов с хорошей растворимостью масел, то его образование в рабочем цикле в присутствии 15–25% масла можно и не заметить в силу незначительности. Однако известны сообщения об аномальных тепловых эффектах при использовании азеотропных смесей в холодильном цикле³, и они относятся к холодильным агентам с малой растворимостью минеральных масел, в первую очередь к фторуглеродным соединениям. Вторым компонентом в таких смесях является носитель минерального масла, хорошо его растворяющий и достаточно стабильный, например, элегаз (SF₆).

Хладон-510, в отличие от новых «озонобезопасных» фреонов, является безопасным для человека и химически инертным веществом с неплохими пожаротушащими свойствами⁴. Эти качества важны при использовании Хладона-510 не только как прямого заменителя Фреона-12 и Фреона-22, но ещё и в качестве эффективного и безопасного пожаротушащего вещества. Для морских судов эти качества особо ценны.

Забывтые источники фтора

Теперь о принципиально иной возможности выхода тупика, возникшего в результате принятия Монреальского протокола. Главной идеей Венской конвенции является невмешательство человека в природные балансы⁵; на этом основании все вещества разделены на две категории:

- антропогенные, т.е. производимые человеком, или возникшие как вторичный продукт в результате его хозяйственной деятельности;
- неантропогенные, природного происхождения и существовавшие до появления человека.

Использование неантропогенных веществ в хозяйственной деятельности не нарушает природных балансов, а потому и не нарушает обязательств по Венской конвенции и Монреальскому протоколу,

¹ Хазанова Н.Е. Системы с азеотропизмом при высоких давлениях. М.: Химия, 1978.

² Костяновский Р.Г. Катенаты и клатраты. М.: Знание, 1966.

³ Мазурин И.М., Галежа В.Б., Ялимова Е.И. Результаты сравнительных испытаний отечественного хладона-510 и хладона-22 // Современные холодильные технологии и техника для отраслей АПК, торговли и транспорта: Материалы науч.-практ. конф. Москва, 6–8 июня 2000. М.: ВНИХИ, 2000. С. 62–64.

⁴ Барабанов В.Г., Блинова О.В., Зотиков В.С., Лизгунов С.А., Орлов А.П., Орлов Г.Д., Русанов В.Б., Самойленко В.И., Трукшин И.Г., Целиков В.Н. Указ. соч.

⁵ 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.

равно как и по Киотскому протоколу. Поскольку речь идёт о хладагентах и рабочих телах турбинных циклов, а «природные вещества» сегодня рекомендованы ЮНИДО к использованию в этом качестве, то необходимые для человека вещества можно взять и из вулканических газов методом селективной адсорбции. В составе вулканических газов есть все фреоны, в том числе и озоноразрушающие, но при малых концентрациях¹. В силу своего происхождения, они классифицируются как неантропогенные, а значит и не подлежащие запретам на использование по условиям Монреальского протокола, и не входящие в «Приложение А» Киотского протокола².

Предлагаемое решение не является новым. Его обсуждали при заключении Венской конвенции, как следствие принципиального разделения веществ на антропогенные и неантропогенные. Но сырьевой фтор ещё был, и была низкая цена фреона-12, на уровне \$1,5 за 1 кг. Такая цена не оставляла надежд на экономическую привлекательность метода селективной сорбции для выделения фреона-12 из фумарольных газов. Сегодня цены на хладагенты на порядок выше и продолжают расти. Поэтому проект приобретает экономическую целесообразность, сохраняя при этом природные балансы. При неизбежном исчерпании последних рудных источников фтора, помимо морской воды, фумарольные газы останутся последним доступным источником фтора на Земле.

При формировании окончательных текстов Венской конвенции и Монреальского протокола, лоббисты от ТНК серьёзно повлияли на окончательную редакцию. Разделение веществ на антропогенные и неантропогенные в текстах протоколов не подчёркнуто, что в дальнейшем позволило заинтересованным СМИ осуществлять довольно свободную трактовку обязательств по этим протоколам, а в российских законодательных актах они вообще не разделены. По этой причине, прежде чем приступать к работам по выделению хладагентов из фумарольных газов, придётся ждать уточнений к Постановлению Правительства РФ № 228 от 24 марта 2014 г.³ Иначе можно попасть и на скамью подсудимых и даже получить немалый срок тюремного заключения за работы с озоноразрушающими веществами, поскольку их происхождение в Постановлении не уточняется.

Варианты выхода из тупика

Монреальский протокол с самого начала был инструментом глобалистов и ТНК. Главная цель этого документа – лишение суверенитета стран-участниц и невоенного захвата рынка технически важных веществ, а с ними и рынков холодильной техники в России и Европе. При этом принятие Монреальского протокола породило три серьёзных кризиса:

- кризис в выборе хладагентов, возникший после принятия добровольных обязательств по запретам на использование хлор- и бромсодержащих веществ, т.к. полноценных альтернатив нет ни для одного из запрещённых хладагентов⁴;
- законодательный кризис в выборе конституционного приоритета России, поскольку произошла замена приоритета человека на приоритет озонового слоя Земли;
- кризис наличия сырьевого фтора из-за исчерпания природных месторождений фтора, необходимого для производства фреонов, безопасных для человека.

Всё в совокупности обусловило утрату суверенитета России, поскольку право на применение технически важных веществ в промышленности от государства перешло к международному органу, отражающему интересы других государств. Поскольку причина появления озоновых дыр не укладываются в рамки гипотезы Молины-Роуленда, на основе которой построены ограничения, и в основе своей связана с водородной дегазацией Земли, то выход России из Монреальского протокола имеет надёжное юридическое обоснование. *Статья 48 Венской конвенции 1969 г. позволяет рассматривать недоказанную научную базу по обязательствам Монреальского протокола как ошибку в договоре, и потому, как основание для его недействительности, даже если обязательства международного договора приняты добровольно.* Прецедент такого шага продемонстрировали США при выходе из добровольных обязательств Киотского протокола в 2002 г.

Поскольку выход из обязательств Монреальского протокола связан с непростой и небыстрой про-

¹ Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985.

² Киотский протокол к Рамочной конвенции Организации Объединённых Наций об изменении климата. Принят 11 декабря 1997 года [Электронный ресурс] // ООН. Официальный сайт. Режим доступа: http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/kyoto.shtml.

³ Постановление Правительства РФ от 24 марта 2014 г. № 228 «О мерах государственного регулирования потребления и обращения веществ, разрушающих озоновый слой» [Электронный ресурс] // Правительство России. Режим доступа: <http://government.ru/media/files/41d4cc6ef88ca8225e84.pdf>.

⁴ Барабанов В.Г., Блинова О.В., Зотиков В.С., Лизгунов С.А., Орлов А.П., Орлов Г.Д., Русанов В.Б., Самойленко В.И., Трукшин И.Г., Целиков В.Н. Указ. соч.

цедурой, то для быстрого восстановления загубленных технологий из-за запретов на использование рабочих веществ по признаку «озоновой опасности», можно использовать технологию извлечения рабочих веществ неантропогенного (природного) происхождения из вулканических фумарольных газов.

И, наконец, предельно быстрое решение проблемы прямой замены запрещённых R-12 R-22 возможно за счёт использования хладона-510, не содержащего хлора в молекулах составляющих компонентов, потому и не противоречащего запретам Монреальского протокола.

Перечисленные варианты выхода из обозначенных кризисов, в конечном счёте, потребуют неизбежного пересмотра обязательств России в международном природоохранном движении.

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. Киотский протокол к Рамочной конвенции Организации Объединённых Наций об изменении климата. Принят 11 декабря 1997 года [Электронный ресурс] // ООН. Официальный сайт. Режим доступа: http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/kyoto.shtml.
3. Постановление Правительства РФ от 24 марта 2014 г. № 228 «О мерах государственного регулирования потребления и обращения веществ, разрушающих озоновый слой» [Электронный ресурс] // Правительство России. Режим доступа: <http://government.ru/media/files/41d4cc6ef88ca8225e84.pdf>.
4. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.3.2.560-96 «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов». Утверждены постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 24 октября 1996 г. № 27. С изменениями от 11 октября 1998 г., 21 марта 2000 г., 13 января 2001 г. [Электронный ресурс] // Общепит: информационный сайт. Режим доступа: <http://foodis.ru/law/sanpin-232560-96>.
5. Барабанов В.Г., Блинова О.В., Зотиков В.С., Лизгунов С.А., Орлов А.П., Орлов Г.Д., Русанов В.Б., Самойленко В.И., Трукшин И.Г., Целиков В.Н. Озонабезопасные альтернативы и заменители. Пропелленты, хладагенты, вспениватели, растворители, огнегасящие средства. СПб.: Химиздат, 2003.
6. Быков А.В., Калинин И.М., Сапронов В.И. Программа перехода на озонабезопасные хладагенты // Холодильная техника. 1991. № 10. С. 2–5.
7. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. М.: Атомиздат, 1968.
8. Д. Медведев: «Киотский протокол нужно заменить глобальным соглашением» [Электронный ресурс] // Экология. 2013. 15 февр. Режим доступа: <http://www.ecocommunity.ru/news.php?id=28776>.
9. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985.
10. Кондрашов В.А., Радиллов А.С., Шкаева И.Е., Алексеева Л.Л., Пшеничная Г.В. Токсические свойства и ПДК в воздухе рабочей зоны некоторых озонабезопасных хладонов // Токсикологический вестник. 1996. № 3. С. 25–28.
11. Костяновский Р.Г. Катенаты и клатраты. М.: Знание, 1966.
12. Лютова М. Россия выходит из Киотского протокола [Электронный ресурс] // Ведомости. 2012. 10 дек. Режим доступа: http://www.vedomosti.ru/politics/articles/2012/12/10/klimaticheskaya_izolyaciya.
13. Мазурин И.М. Рабочая смесь для холодильных машин. Патент РФ № 2057779. Кл. C09K, 5/04. Приоритет 29.09.1993 [Электронный ресурс] // Патенты России. Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/55-59/2057779.html>.
14. Мазурин И.М., Галежа В.Б., Ялимова Е.И. Результаты сравнительных испытаний отечественного хладона-510 и хладона-22 // Современные холодильные технологии и техника для отраслей АПК, торговли и транспорта: Материалы науч.-практ. конф. Москва, 6–8 июня 2000. М.: ВНИИХИ, 2000. С. 62–64.
15. Мазурин И.М., Королёв А.Ф., Герасимов Р.Л., Мазурин Д.И. Системный кризис при выборе рабочих тел энергетических установок [Электронный ресурс] // Электронное научное издание Альманах Пространство и Время. 2013. Т. 2. Вып. 1. Режим доступа: <http://j-spacetime.com/actual%20content/t2v1/2113.php>.
16. Сывороткин В.Л. Двадцать пять лет водородной теории разрушения озонового слоя, или Альтернатива Монреальскому протоколу // Пространство и Время. 2015. № 3(21). С. 345–357.
17. Сывороткин В.Л. Дегазация Земли и разрушение озонового слоя // Природа. 1993. № 9. С. 35–45.
18. Хазанова Н.Е. Системы с азеотропизмом при высоких давлениях. М.: Химия, 1978.
19. Хейвуд Р.В. Анализ циклов в технической термодинамике. М.: Энергия, 1979.
20. CPMP Result of the Coordinated Review of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane HFA 134a Meeting of 12–13 July 1994. Brussels, 13 July, 1994.
21. McLinden M.O., Didion D.A. "Thermophysical-Property Needs for the Environmentally Acceptable Halocarbon Refrigerants." *Int. Jour. Thermophys.* 10.3 (1983):563–575.
22. Symonds R.B., Rose W.I., Reed M.H. "Contribution of Cl- and F-bearing Gases to the Atmosphere by Volcanoes." *Nature* 334 (1988): 415–418.
23. U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Drug Evaluation and Research (CDER). *FDA CDER October 1998 Draft Guidance for Industry. Metered Dose Inhaler (MDI) and Dry Powder Inhaler (DPI) Products-Chemistry, Manufacturing and Controls Documentation*, 5 Nov. 1998. PDF-file. <http://www.fda.gov/ohrms/dockets/ac/00/backgrd/3634b1c_sectiond.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 2 / И.М. Мазурин, А.Ф. Королёв, Е.Ф. Уткин, Р.Л. Герасимов // Пространство и Время. — 2015. — № 4(22). — С. 233—244. Стационарный сетевой адрес: 2226-7271prov_st4-22.2015.101.