



Альтернативные пенообразователи для производства пеноматериалов

Бишкек 2018

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ И ЛЕСНОГО ХОЗЯЙСТВА ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

ОЗОНовый ЦЕНТР КЫРГЫЗСТАНА

**АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ
ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОМАТЕРИАЛОВ**

Бишкек 2018

**Альтернативные пенообразователи для производства пеноматериалов:
г. Бишкек, 2018 г., - 47 с.**

Данная брошюра посвящена одной из быстро развивающихся областей – производству пеноматериалов. В ней дается краткий обзор имеющихся и новых пенообразователей, альтернативных гидрохлорфторуглеродам (ГХФУ). Приводятся оценка практической целесообразности перехода на альтернативные пенообразовательные агенты с низким потенциалом глобального потепления и нулевой озоноразрушающей способностью, технические и стратегические задачи, относящиеся к выводу из использования ГХФУ в данной отрасли. Приводится обзор технологии получения пенопластов с различными пенообразователями на основе гидрофторуглеродов (ГФУ) и особенности перевода сектора производства предизолированных труб и сэндвич-панелей на озонобезопасные вещества и технологии.

Данная брошюра предназначена для специалистов по производству пеноматериалов и строительной отрасли, преподавателей и студентов технических ВУЗов и профессиональный училищ.

Оглавление

Глава 1. Альтернативные пенообразователи для производства пеноматериалов	5
Введение	5
Жесткий пенополиуретан	5
<i>Производство пенополиуретановых плит</i>	5
<i>Производство пенополиуретановых блоков</i>	6
<i>Теплоизоляция для бытовых холодильников и морозильников</i>	7
<i>Другие холодильные установки</i>	10
Строительные сэндвич-панели	10
<i>Производство панелей непрерывным способом</i>	11
<i>Стеновой способ производства изоляционных панелей</i>	11
Напыляемая пенополиуретановая изоляция	11
Изоляция типа «труба в трубе»	12
Однокомпонентная пенополиуретановая изоляция	12
<i>Пеноизоляция для авторефрижераторов</i>	12
<i>Другие применения жестких пенополиуретанов</i>	13
Интегральные пенопласты	13
<i>Интегральные эластичные пенопласты</i>	13
<i>Интегральные жесткие пенопласты</i>	13
Экструзионный пенополистирол	14
<i>Экструзионный листовой пенопласт</i>	14
<i>Экструзионные плиты из пенопласта</i>	15
Полиолефиновые пенопласты	17
<i>Углеводороды</i>	17
<i>Другие теоретические варианты</i>	18
Метилформиат	18
<i>Метилформиат как альтернатива ГХФУ 141b — первые результаты</i>	19
<i>Модернизация или переоснащение?</i>	22
Обзор технологии получения пенопластов с различными пенообразователями ГФУ	26
<i>Финансовые последствия</i>	27
<i>Сопоставление энергоэффективности с парниковым воздействием выбросов</i>	27
Углеводороды для малых потребителей	28
<i>Финансовые последствия</i>	28
Ключевые сведения	28
Глава 2. Перевод сектора производства сэндвич-панелей на озонобезопасные вещества и технологии с учетом международного опыта в этой сфере	31
Краткое описание сектора производства сэндвич-панелей	31
Анализ перспектив использования безопасных для озонового слоя и климата Земли вспенивателей в производстве сэндвич-панелей	34

Глава 3. Перевод сектора производства предизолированных труб на озонобезопасные вещества и технологии с учетом международного опыта в этой сфере.....	41
Краткое описание сектора производства предизолированных труб	41
Технология изготовления предизолированных труб:	42
Анализ перспектив использования безопасных для озонового слоя и климата Земли вспенивателей в производстве предизолированных труб	45

Глава 1. Альтернативные пенообразователи для производства пеноматериалов

Введение

Выполнение решения XIX/6 Сторон Монреальского протокола потребует сокращения потребления ГХФУ-141b, ГХФУ-142b и ГХФУ-22 в производстве полиуретановых, полистирольных и полиолефиновых пенопластов. Хотя уже был получен значительный опыт в странах, не действующих в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола, в сокращении потребления этих ГХФУ, информация в этом отношении еще не имеет достаточно широкого распространения, чтобы помочь принятию решения в большинстве стран, действующих в рамках 5-й Статьи. В этом разделе дается краткий обзор имеющихся и новых пенообразователей, альтернативных ГХФУ.

Хотя пенообразователи могут быть эффективно извлечены из изоляции в процессе утилизации домашних холодильников, эффективность применения соответствующих нормативных актов существенно зависит от региона, в котором они применяются. Была проведена существенная дополнительная работа по оценке практической целесообразности извлечения пенообразователя из пенопластов, применяющихся в строительстве. Эффективность затрат в этом случае существенно зависит от установленного порядка обработки строительных отходов, в частности, разделения отходов после сноса зданий. Seriously рассматривается участие углеродного фонда в финансировании обработки накопленных бросовых пенопластов.

Жесткий пенополиуретан

Производство пенополиуретановых плит

В производстве пенополиуретановых плит широко используется ГХФУ-141b (также используется смесь ГХФУ-141b/ ГХФУ-22), так как эти пенообразователи обеспечивают хорошие термоизолирующие свойства при замене ХФУ-11, а блоки, изготовленные по этой технологии, соответствуют широкому диапазону строительных норм и правил.

N-пентан, изопентан, циклопентан и смеси углеводородов используются в производстве пеноизоляции в тех странах, где уже требуется применение пенообразователей с нулевым ОРП. Однако использование n-пентана и изопентана требует существенных изменений в технологии производства на предприятии для обеспечения безопасности работ из-за высокой огнеопасности этих веществ. Кроме того, у пенопластов с этими пенообразователями есть проблемы в области устойчивости к деформации, низкой теплопроводности и огнеопасности материала с точки зрения норм пожаробезопасности.

Наблюдались проблемы устойчивости к деформации изоляционных кровельных плит в европейских странах, особенно в зимних условиях. Эта проблема возникла из-за высокой точки кипения (36 °C) n-пентана, а в некоторых случаях аналогичные трудности наблюдались с ГХФУ-141b.

В промышленности эти проблемы решаются посредством обеспечения необходимой плотности пеноматериала и внедрения новых методов испытаний.

Необходимость соответствовать действующим нормам пожаробезопасности означает, что потенциальные экономические преимущества использования дешевого пенообразователя не могут быть реализованы на практике. Для снижения огнеопасности, присущей углеводородным пенообразователям, используют огнезащитные добавки (антипирены).

Желательно, чтобы эти добавки были реакционно-способными, потому что антипирены без реакционной способности могут привести к пластификации матрицы пеноматериала.

С помощью этих добавок можно обеспечить прохождение большинства ограничивающих тестов, а также части более серьезных тестов. Однако возрастающие требования как гармонизированных критериев ЕС, так и тестов страховых компаний в ряде случаев могут препятствовать применению пеноизоляционных плит с пентановым пенообразователем.

В некоторых случаях для замены ГХФУ-141b использовались альтернативные пенообразователи на основе ГФУ-245fa и ГФУ-365mfc (последний часто смешивался с ГФУ-227ea). Текущая оценка указывает, что эти пенообразователи отвечают требованиям производства, а также большинству требований пожаробезопасности и имеют достаточно хорошие термоизоляционные и физические свойства. Начальные термоизоляционные свойства в этих случаях были бы подобны пенопластам с ГХФУ-141b при меньшей интенсивности потери качества со временем.

Однако стоимость использования этих альтернатив может быть существенной, особенно для небольших предприятий.

Использование ГФУ-245fa с менее дорогостоящим (хотя и менее эффективным) вторичным пенообразователем может обеспечить оптимальный баланс эффективность – стоимость для определенных видов применения. Вода является наиболее общепринятым вторичным пенообразователем, используемым достаточно часто из-за ее низкой стоимости и экологической приемлемости. Вода реагирует с другими компонентами системы, генерируя CO₂, который выступает в качестве дополнительного вспенивателя. Оказалось, что технология получения пенополиуретана с использованием ГФУ-245fa и большого количества CO₂ (вода) в качестве вторичного пенообразователя имеет некоторые преимущества перед другими технологиями.

Комбинация пенообразователя ГФУ-245fa/CO₂ (H₂O) не является огнеопасной. Прямое преимущество с точки зрения производства состоит также в том, что предприятие не должно следовать строгим нормативам безопасности использования огнеопасных материалов. Кроме того, в этом случае отсутствуют выбросы летучих органических соединений (ЛОС), которые имели бы место в случае использования системы с углеводородными пенообразователями.

Ключевые проблемы, касающиеся широкого использования этих пенообразователей в этом секторе, относятся к их ценам и доступности, а также к совокупным затратам на производство пеноизоляционных плит с такой рецептурой. Важно учитывать, что рынок этих материалов очень чувствителен к стоимости производственных затрат, а также то, что на этом рынке имеется несколько продуктов, потенциально готовых заменить пенополиуретаны.

Производство пенополиуретановых блоков

Производство пенополиуретановых блоков распространено в тех областях, где объемы производства ограничены и где требуются нестандартные решения. Требуемые характеристики пеноматериалов будут зависеть от конкретных условий применения. Во многих случаях в этих областях могут предъявляться довольно жесткие требования и, следовательно, при выборе альтернативных пенообразователей необходимо иметь в виду потенциальный диапазон требуемых характеристик продукта. Распространенной областью применения является изготовление изоляционных панелей с металлической или другой облицовкой. Такие панели выпускаются небольшими сериями для изоляции грузовиков-рефрижераторов и в ряде других применений.

В случае применения пенополиуретана для изоляции труб пенопласт подвергается воздействиям среды, в которой эксплуатируются трубопроводы. В этих случаях важно, чтобы пеноматериал удовлетворял требованиям пожаробезопасности и влагостойкости.

Наличие альтернативных пенообразователей в этом секторе аналогично ситуации в секторе изоляционных плит. Основным альтернативным пенообразователем для ХФУ-11 был ГХФУ-141b, при этом наблюдается незначительное использование пентана и CO₂ (вода). Варианты выбора пенообразователя схожи как для непрерывных, так и для циклических процессов, хотя существуют дополнительные требования при проектировании производства с использованием углеводородных пенообразователей.

Пентан может использоваться в качестве пенообразователя, хотя потребуются дополнительные усилия по разработке (адаптации) технологии с учетом экзотермической реакции, протекающей при высокой температуре, а также обеспечения безопасной эксплуатации готовых изделий.

Использование вторичного пенообразователя CO₂ (вода) также влечет за собой дополнительные проблемы, связанные с высокотемпературной экзотермической реакцией изоцианата с водой. Необходимо уделять внимание безопасности, особенно на стадии хранения пеноматериала сразу после его получения.

ГФУ-245fa и ГФУ-365mfc прошли успешные испытания в этом секторе применения. Эти пенообразователи технологичны в использовании, а получаемые пеноматериалы обладают приемлемыми свойствами.

ГФУ-245fa также можно использовать с вторичным пенообразователем CO₂ (вода).

Теплоизоляция для бытовых холодильников и морозильников

Жесткий пенополиуретан является доминирующим материалом для теплоизоляции холодильников и морозильников. Пеноматериал также служит элементом, поддерживающим конструкционную прочность устройства. Поэтому пенополиуретан должен обладать адекватной компрессионной прочностью и прочностью на изгиб, чтобы гарантировать целостность конструкции изделия при экстремальных температурных условиях во время транспортировки, а также при его эксплуатации. Пеноматериал должен сохранять свои термоизоляционные свойства и структурную стабильность в течение проектируемого срока службы изделия. Используя ХФУ в качестве пенообразователя производители пеноматериалов успешно справились с разработкой рецептур, отвечающим всем этим требованиям.

По мере того, как были разработаны пенообразователи, заменяющие ХФУ, одновременно были предприняты меры, обеспечивающие сохранение характеристик пеноматериала с тем, чтобы поддерживать рабочие параметры холодильного устройства на приемлемом уровне. Хотя основные требования к пеноизоляции для холодильников/морозильников схожи для большинства производителей, особые условия производства на отдельных предприятиях, состояние местных рынков и локальные нормативные требования влекут за собой необходимость корректировать характеристики пенополиуретана. Например, повышенные требования к энергоэффективности и холодопроизводительности холодильников в Северной Америке заставили производителей США использовать пеноизоляцию с более низкой теплопроводностью, чем это требовалось на европейском рынке. При этом следует отметить, что нормативы энергопотребления относятся к холодильному устройству в целом, а теплопроводность пеноизоляции является лишь одним из многочисленных факторов.

В ЕС строгие требования потребления энергии были введены в действие с сентября 1999 года и работа, направленная на уменьшение потребления энергии, продолжается в этом регионе в настоящее время. Например, в отчете, подготовленном Европейской комиссией в 2001 году, были отмечены высокие характеристики некоторых из выпускаемых европейских моделей холодильников, которые значительно превосходили коэффициенты энергоэффективности класса А. Эти параметры были достигнуты с помощью применения пенообразователей на основе углеводородов.

Углеводороды	<p>Технология с углеводородными пенообразователями была главным образом основана на «чистом» (95 % чистоты) или «техническом» (75 % чистоты) циклопентане. Существенного различия в их рабочих характеристиках практически нет. Обе марки легко смешиваются с другими компонентами специально разработанной рецептуры. Циклопентан пожаро-взрывоопасен, поэтому важны дополнительные меры безопасности на предприятии. Данные меры четко определены и успешно выполняются. Они включают в себя установку специализированного резервуара хранения для циклопентана, предварительных смесителей и дозирующих заливных машин высокого давления во взрывобезопасном исполнении; установку пресс-форм (часто охлаждаемых водой); дополнительной вентиляции; углеводородных датчиков; электрического оборудования соответствующей классификации, а также реализации комплекса мер по предотвращению образования статического электричества и, прежде всего, по обучению технического персонала процедурам и правилам безопасной работы. В силу экономических факторов выполнение этих требований значительно осложняет конверсию на эту технологию, особенно на небольших предприятиях.</p> <p>Однако в этом секторе существенное количество предприятий даже в развивающихся странах являются предприятиями достаточно большого размера, что позволяет осуществить экономически приемлемую конверсию на применение углеводородных технологий, и достаточно много предприятий в странах, действующих в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола, уже перешли от ХФУ к технологиям с углеводородными пенообразователями.</p> <p>Для расширения использования этой технологии в других регионах мира, включая некоторые штаты США, необходимо предпринимать дополнительные меры по ограничению выбросов летучих органических соединений.</p> <p>Пластмасса, применяемая для изготовления внутренней камеры в холодильниках с ХФУ пенообразователем, может успешно применяться в сочетании с пеноизоляцией на основе углеводородного пенообразователя.</p> <p>Как правило, при переходе от ХФУ-11 к циклопентану типичная пеноизоляция с циклопентановым пенообразователем имеет суммарную плотность около 38 кг/м³, что на 15–18 % выше плотности пеноизоляции, получаемой с пенообразователем, содержащим 50 % ХФУ-11. Исходная теплопроводность пеноизоляции увеличивается на 12–13 % и достигает приблизительно 20,8 мВт/м²К (при 10 °С). Оптимизация рецептуры пеноматериала позволяет уменьшить плотность до 36 кг/м³ (увеличение по сравнению с исходной плотностью на 10–13 %), а также снизить теплопроводность до 20,2 мВт/м²К (улучшение на 7–10 % по сравнению с исходной), соответственно. Увеличение теплопроводности эквивалентно увеличению потребления энергии холодильника приблизительно на 5 % относительно исходных значений энергопотребления, полученных с использованием пеноизоляции с пенообразователем ХФУ (содержание которого было снижено на 50 %).</p>
--------------	---

	<p>Дальнейшее развитие систем с углеводородами предусматривает использование смесей, которые уменьшают связанные с повышением плотности полиуретана затраты, не увеличивают теплопроводность пеноизоляции (а может даже уменьшают ее при рабочих температурах в холодильниках и, особенно, в морозильниках). Например, оптимизированная пеноизоляция на основе пенообразователя циклопентан/изопентан имеет общую уменьшенную плотность, равную приблизительно 35 кг/м³ (увеличение на 6–8 %, по сравнению с пеноизоляцией, полученной с пенообразователем, содержащим 50 % ХФУ-11) и теплопроводность, равную пеноизоляции с лучшей циклопентановой системой. Другой подход заключается в использовании смеси циклопентан/изобутан для достижения тех же результатов с дополнительным преимуществом более низких значений теплопроводности при низких температурах из-за более высокого давления пара в ячейках пеноматериала.</p> <p>Имеется незначительное использование смесей изопентана и пентана в тех регионах, где циклопентан не доступен. В этих случаях используются изо/нормальные изомеры пентана, несмотря на то, что их теплоизоляционные характеристики хуже.</p>
<p>ГФУ ГФУ-245fa ГФУ-365mfc</p>	<p>Также на рынке активно продвигаются неуглеводородные альтернативные для ГХФУ пенообразователи, основанные на ГФУ-134a и ГФУ-245fa.</p> <p>Пенопласты с пенообразователем ГФУ-134a появились в то время, когда на рынке отсутствовали ГФУ, которые можно было бы применять в жидкой фазе.</p> <p>ГФУ-134a недолго применялся в качестве пенообразователя для производства холодильников, но продолжает использоваться в этом качестве на нескольких предприятиях и сегодня. Главные недостатки использования этого пенообразователя состоят в следующем: неудовлетворительная совместимость с рецептурой, обусловленная тем, что ГФУ-134a используется в газовой фазе и имеет плохую растворимость в полиольных системах, а также неудовлетворительная теплопроводность пеноизоляции, которая на 15–20 % выше по сравнению с пеноизоляцией на основе ХФУ-11.</p> <p>Напротив, оценка ГФУ-245fa показывает, что он является технически жизнеспособным пенообразователем для этого применения с плотностью пеноизоляции, сравнимой с материалами, полученными с использованием ХФУ-11.</p> <p>Теплопроводность пеноизоляции составляет приблизительно 18,5 мВт/мК (при 10 °С), а энергопотребление холодильника эквивалентно агрегатам с пеноизоляцией на основе ГХФУ-141b и до 10 % ниже, чем у таких же агрегатов, использующих пеноизоляцию на основе углеводородных пенообразователей.</p> <p>Точка кипения ГФУ-245fa – 15,3 °С может означать, что для его использования будет необходимо герметизированное смесительное оборудование, но во многих случаях ГФУ-245fa может применяться с оборудованием, разработанным для использования ХФУ-11 и ГХФУ-141b. Очень важной характеристикой ГФУ-245fa является его очень хорошая растворимость в полиольных рецептурах. Пластмасса, применяемая для изготовления внутренней камеры в холодильниках с ХФУ пенообразователем, может успешно применяться в сочетании с пеноизоляцией на основе ГФУ-245fa, за исключением некоторых пластмасс с акрилонитрил-бутадиен-стиролом.</p>
<p>Неаналоговые альтернативы</p>	<p>Вакуумные изоляционные панели продолжают разрабатываться и используются в ограниченном количестве. Строго говоря, их производство не продиктовано необходимостью заменить пеноизоляцию</p>

	на основе ХФУ-11, но эта технология действительно позволяет поддержать или улучшить эффективность изоляции, когда используются пеноизолирующие материалы с худшими характеристиками по сравнению с технологией, основанной на ХФУ-11. В настоящее время производятся холодильники и морозильники, использующие вакуумные панели с открытопористой жесткой полиуретановой изоляцией. Они позволяют, например, сократить потребление энергии примерно на 20 % или увеличить на 25 % внутренний объем холодильной камеры при том же потреблении энергии. Очевидно, что конкретное применение этой технологии зависит от конструктивных особенностей модели.
--	--

Другие холодильные установки

Другие холодильные установки включают торговые холодильники и морозильники, охлаждаемые витрины, торговые автоматы, камеры охлаждения, а также изделия, требующие эффективной изоляции при ограниченном весе самой конструкции, например, водонагреватели, в которых пеноизоляция дает существенную экономию в потреблении энергии и особенно в установках с ограниченным объемом для размещения изоляции.

В некоторых регионах осуществляется контроль над потреблением энергии. Например, Министерство энергетики США утвердило стандарты эффективности использования энергии, а также подобные стандарты введены в странах Европейского Союза.

Циклопентан используется для коммерческих холодильников и морозильников в тех странах, где имеется требование использовать пенообразователи с нулевым ОРП.

Пеноизоляция некоторых торговых автоматов и водонагревателей изготавливается с помощью CO₂ (воды). В водонагревателях невысокая эффективность тепловой изоляции в некоторых случаях может быть скомпенсирована увеличением ее толщины.

Пенообразователи ГФУ-245fa и ГФУ-365mfc рассматриваются в качестве возможных заменителей ГХФУ-141b. Важным фактором, который может ограничить широкомасштабное использование ГФУ-245fa в условиях умеренного и тропического климата, является вопрос о возможности его поставки в виде предварительно смешанных полиольных рецептур. В настоящее время эта проблема изучается.

Различные изомеры пентана также являются технически приемлемыми вариантами, но стоимость соответствующих мер по обеспечению безопасности и трудность в поставке предварительно смешанных составов могут стать серьезным препятствием для их масштабного использования, так как многие потребители в этом секторе являются сравнительно небольшими предприятиями.

Строительные сэндвич-панели

Эти панели все чаще используются в строительной промышленности и имеют широкое и разнообразное применение. Сэндвич-панели также используются в транспортной промышленности для изготовления грузовиков-рефрижераторов с термоизоляцией.

В любом из подобных применений изолирующее свойство пеноматериала рассматривается в сочетании с прочностными характеристиками пенопластов. Панели используются в виде компонентов высококачественной модульной строительной технологии, чем обусловлен быстрый рост их использования в развитых и развивающихся странах.

Производство панелей непрерывным способом

N-пентан может использоваться с производственным оборудованием, которое приспособлено для работы с пожаровзрывоопасными веществами.

ГХФУ-134а также используется в некоторых случаях, так как плохая растворимость ГФУ-134а в полиолах не является серьезным препятствием в этом применении в силу того, что повышенная плотность пеноматериала, используемого в строительных панелях, не требует высокой концентрации пенообразователя. Другая причина состоит в том, что ГФУ-134а используется с вторичным пенообразователем CO₂ (вода), чем предопределяется снижение его потребления.

В этом виде пеноизоляции существуют еще более жесткие требования к использованию пожаровзрывоопасных пенообразователей, в связи с чем пенообразователи на основе ГХФУ (особенно на основе ГХФУ-141b) являются предпочтительными решениями и использование n-пентана в более широком масштабе в ряде случаев не находит поддержки.

В этом секторе ГФУ-245fa и ГФУ-365mfc (вместе с n-пентаном) рассматриваются в качестве наиболее перспективных вариантов замены. Имеющиеся оценки демонстрируют их потенциальную техническую пригодность, но, как и в случае с изоляционными плитами, промышленность до сих пор не определилась в отношении экономичности их использования.

Стендовый способ производства изоляционных панелей

Варианты выбора пенообразователей и требования рынка в основном аналогичны производству непрерывным способом. Существует потребность в пожаробезопасных предварительно смешанных системах для малых предприятий как в развитых, так и в развивающихся странах.

Предварительно смешанные рецептуры с ГФУ-134а уже присутствуют на европейском рынке. Несмотря на низкую растворимость этого пенообразователя в полиольных системах его потребление составляет приблизительно 2 % смеси CO₂ (вода)/ ГФУ-134а.

ГФУ-245fa и ГФУ-365mfc также рассматриваются в качестве замены для ГХФУ-141b. С точки зрения безопасности существуют серьезные опасения в отношении применения предварительно смешанных систем полиола с пентаном, в связи с чем эти системы фактически отсутствуют на рынке. Однако, как циклопентан, так и n-пентан использовались в европейских и некоторых развивающихся странах в ситуациях, когда могли быть обеспечены прямые поставки пенообразователя.

Напыляемая пенополиуретановая изоляция

Напыляемая пенополиуретановая изоляция используется для изоляции объектов в месте применения. В основном для замены ХФУ пенообразователей используются ГХФУ-141b и CO₂ (вода).

Ни газообразные ГХФУ и ГФУ, ни пентаны не являются подходящими для применений в этом секторе, так как газообразный пенообразователь не обеспечивает необходимого качества пеноматериала из-за чрезмерного вспенивания и приводит к недопустимым потерям пенообразователя. Воспламеняемость пентанов также сделала бы их применение на месте нанесения вспененных материалов неприемлемым.

Пенообразователь CO₂ (вода) может использоваться в случаях, когда допускается 50%-ное увеличение толщины слоя изоляции для обеспечения эквивалентной эффективности изоляции.

Дополнительной проблемой является необходимость увеличения плотности приблизительно на 30 % для изоляции с низкой плотностью (порядка 32 кг/м³), но эта проблема исчезает в случае использования пеноизоляции с более высокой плотностью (например, при проведении кровельных работ).

Оборудование для напыления может быть модифицировано для обеспечения расхода материалов по двум компонентам в соотношении приблизительно 1,5:1.

Были разработаны системы, основанные на ГФУ-245fa и ГФУ-365mfc, направленные на замену ГХФУ-141b. Они включают системы, основанные на комбинации ГФУ-245fa и (СО₂) вода.

Изоляция типа «труба в трубе»

В секторе производства изоляции типа «труба в трубе» главные альтернативные пенообразователи – циклопентан и СО₂ (вода), отвечающие критериям эффективности изоляции. Единственное существенное различие состоит в том, что при применении пенообразователя СО₂ (вода) требуется увеличить толщину изоляции для получения эквивалентной эффективности.

Два «жидких» варианта ГФУ: ГФУ-245fa и ГФУ-365mfc еще не прошли всех необходимых испытаний для применения в этой области.

Однокомпонентная пенополиуретановая изоляция

В однокомпонентных системах требуется газообразный пенообразователь/пропеллент, при этом теплопроводность пеноизоляции не является критическим требованием. Газообразные пенообразователи/пропелленты, такие как ГФУ-134a и ГФУ-152a, пропан, бутан и диметиловый эфир (ДМЭ) являются технически пригодными и широко используются в настоящее время.

Эти вещества часто используются в виде смесей. Например, смесь ГФУ-134a/ДМЭ/пропан/ бутан широко используется в Европе. Огнеопасные смеси используются приблизительно в 80 % всего европейского рынка по причине их высокой рентабельности.

Однако для гарантированно безопасной работы с углеводородами необходимы значительные модификации процесса производства и условий хранения в складских помещениях.

Пеноизоляция для авторефрижераторов

В этом секторе предъявляются довольно жесткие требования к качеству изоляции с точки зрения длительности ее эксплуатации при минимальной толщине стенок и удовлетворительных теплоизоляционных свойствах. В большинстве случаев термоизоляция охлаждаемых полуприцепов выполняется в виде сэндвич-панелей, которые изготавливаются стендовым способом, хотя существует технология заполнения пеноизоляцией отдельных секций с использованием крупногабаритной технологической оснастки с опалубкой.

Изоляция изотермических автофургонов выполняется по технологии изготовления изоляционных панелей стендовым способом.

Термоизоляция для полуприцепов-рефрижераторов обладает более толстой твердой оболочкой, что достигается использованием специальной технологической оснастки.

Хотя требования к теплоизоляционным свойствам могут быть достаточно высокими, в определенных случаях в авторефрижераторах может применяться пеноизоляция на основе

углеводородных пенообразователей с использованием соответствующих конструктивных решений. В этих случаях обычно применяют пентаны и другие подобные пенообразователи.

Другие применения жестких пенополиуретанов

В эту категорию входят пенополиуретаны, получаемые с помощью различных процессов, включая напыление, заливку в готовые полости, заливку в пресс-формы и изготовление теплоизоляционных блоков. Представляется затруднительным выделить определенные альтернативные технологии для каждого применения. В большинстве случаев могут использоваться все известные системы вода/СО₂, а для упаковочных пенопластов – метиленхлорид.

Интегральные пенопласты

Эта категория может быть подразделена на интегральные эластичные пенопласты и интегральные жесткие пенопласты. Главные требования к пенообразователю в обоих секторах касаются легкости обработки, эффективности формирования поверхностной пленки, плотности пенопласта и стоимости обработки пресс-формы (например, покрытие внутренней полости пресс-формы).

Интегральные эластичные пенопласты

Выбор технологии для этого вида применения будет в значительной степени зависеть от действующих норм и необходимой спецификации продукта. Например, в большинстве промышленно-развитых стран обязательно применение пенообразователей с нулевым ОРП, несмотря на их недостатки, касающиеся таких аспектов, как качество поверхностной пленки и плотность.

Несколько рекомендованных спецификаций, особенно в ЕС, поощряют использование рецептов с пенообразователем вода/СО₂. Такая технология теперь доступна для всех применений, но может потребоваться дополнительная обработка внутренней поверхности пресс-формы. ГФУ-134а также используется при таком применении, что может потребовать специального покрытия внутренней поверхности пресс-формы для получения качественной поверхностной пленки.

Вспениватель n-пентан может также использоваться в областях, где требуется очень прочная оболочка, таких как изготовление подошвы для обуви, оборудования для тренажерных залов, рулевых колес и приборных панелей для автомобилей.

Интегральные жесткие пенопласты

В этой области широко доступны и, там, где они пригодны, обычно используются системы вода/СО₂.

Экструзионный пенополистирол

Экструзионный листовой пенопласт

Экструзионный листовой пенопласт главным образом используется для упаковки в пищевой промышленности, где основные требования относятся к номинальным теплоизоляционным свойствам и устойчивости к деформации. Поскольку эти требования легко достижимы при условии применения экструзионного листового пенопласта, то выбор пенообразователя не является решающим фактором в отношении качества конечного продукта. В большинстве случаев при переходе от ХФУ к альтернативным технологиям удалось избежать применения ГХФУ и сразу начать использование углеводородных пенообразователей. Есть также несколько других пенообразователей, доступных для использования, поэтому применение ГХФУ не является технологически оправданным, как в странах, действующих, так и не действующих в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола.

Был изучен широкий диапазон альтернативных пенообразователей для использования в полистирольном листовом пенопласте, включая атмосферные газы (углекислый газ и азот), а также углеводороды (бутан, изобутан, пентан и изопентан). Для данного производства могут также использоваться ГФУ (ГФУ-134а и ГФУ-152а) и смеси углеводороды/СО₂ (жидкий диоксид углерода).

Атмосферные газы	СО ₂ (жидкий диоксид углерода) считается технически оправданной альтернативой и лицензии на эту технологию доступны. Есть мнение, что стоимость этой технологии будет дороже углеводородов с учетом стоимости лицензии. Газообразный азот весьма плохо растворим, и в результате его применения получается высокоплотный мелкопористый пенопласт с низкой устойчивостью к деформациям. Этот пенообразователь неудобен в работе, и поэтому не удастся получить пенопласт высокого качества. По этим же причинам азот не рекомендован в качестве приемлемого пенообразователя с нулевым ОРП.
Углеводороды (бутан, изобутан, пентан и изопентан)	Углеводороды позволяют получать листовой пенопласт хорошего качества и с относительно низкой стоимостью. Из-за их высокой пожаровзрывоопасности обязательно применение строгих мер безопасности в производстве, хранении, обработке, транспортировке и использовании конечным потребителем. Эти меры по обеспечению безопасности должны включать периодические проверки их неукоснительного соблюдения. Углеводороды, являющиеся летучими органическими соединениями (ЛОС), вносят вклад в образование озона и смога в приземном слое атмосферы и подпадают под ограничения во многих регионах мира. Применение углеводородов обычно требует дополнительных капитальных вложений (контроль за выбросами, оборудование для обеспечения безопасности и т.д.).
ГФУ	ГФУ (ГФУ-134а, ГФУ-152а) были внедрены на некоторых предприятиях по изготовлению листового пенопласта. ГФУ-152а пожаровзрывоопасен, требует модернизации оборудования и соблюдения мер безопасности. Никакие средства контроля за выбросами ЛОС не нужны. Эта альтернатива по стоимости превышает технологии с использованием диоксида углерода или углеводородов.
Смеси: углеводороды/СО ₂ (жидкий диоксид углерода)	Хотя смеси определенно жизнеспособны, их используют лишь несколько предприятий. Необходимость в дополнительном оборудовании для хранения, обработки и контроля за выбросами лишь один из недостатков этой альтернативной технологии.

Экструзионные плиты из пенопласта

Поскольку теплоизоляция зданий является основной областью применения экструзионных пенопластовых плит, оптимизация теплопроводности всегда находится в центре внимания разработчиков, производителей, архитекторов и строителей. Это обстоятельство особенно важно с учетом высокого уровня конкурентной борьбы на этом рынке. Кроме того, пенообразователи оказывают значительное влияние на процесс производства пенопластовых плит, в связи с чем хорошая растворимость пенообразователя в системе является ключевым фактором для успешного производства. Плотность пеноматериала для изоляционных плит должна тщательно контролироваться для оптимизации производственных затрат и огнестойкости продукта, что позволит избежать лишнего влияния на стоимость продукции и необходимости предпринимать противопожарные меры. Требования к эксплуатационным характеристикам и, следовательно, выбору пенообразователя в отношении экструзионных пенопластовых плит значительно отличаются от аналогичных требований в производстве листового пенопласта.

Производители экструзионных пенопластовых плит в Северной Америке к концу 2009 года смогли отказаться от использования ГХФУ. В качестве альтернативных вспенивателей были внедрены технологии с использованием комбинации ГФУ, CO₂, углеводородов и воды. Существенные особенности требований к пеноизоляции на североамериканском рынке (плиты меньшей толщины и большей ширины с различными стандартами термосопротивления и огнестойкости) определяют выбор рецептур, которые отличаются от рецептур, применяемых для производства экструзионных плит из полистирола в Европе и Японии. Эти новые рецептуры почти исключительно основываются на ГФУ-134а в качестве основного конечного выбора пенообразователя.

В настоящее время ГХФУ-142b и ГХФУ-22 являются наиболее широко используемыми переходными пенообразователями для экструзионных плит из пенопластов из-за хороших изоляционных характеристик этих газов. В странах, действующих в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола, было создано много небольших предприятий по производству экструзионных пенопластов с использованием ГХФУ-142b, обладающих хорошим термосопротивлением, но позднее эти предприятия переключились на применение ГХФУ-22 из-за его дешевизны.

Хотя некоторые альтернативы с нулевым ОРП коммерчески доступны, они не в состоянии удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к ассортименту, теплоизоляционным характеристикам, растворимости в системах, сопротивлению к деформации, возможностям производства пенопластов с малой плотностью и экономической рентабельности для всех требующихся продуктов на всех рынках одновременно. Предлагается несколько потенциально жизнеспособных альтернативных пенообразователей для экструзионных полистирольных плит.

Поставщики оборудования в настоящее время работают над модернизацией существующих устройств для введения CO₂ в экструдер. Там, где не может использоваться CO₂ в баллонах, требуется установка дополнительных хранилищ. Стоимость такой модернизации производства оценивается приблизительно в 15.000–50.000 долл. США.

Применение такой технологии могло бы позволить заменить до 30 % пенообразователей на основе ГХФУ. Однако полная замена ГХФУ чистым CO₂ не представляется возможной по ряду причин.

Полное прекращение потребления ГХФУ потребует их 100 %-ной замены, но ГФУ-134а и/или ГФУ-152а рассматриваются как слишком дорогостоящие для некоторых рынков, включая таких главных производителей, как Китай.

Продолжается работа со смесями CO₂/этан и CO₂/углеводороды, что позволило бы расширить области применения альтернативных пенообразователей. Некоторые эксперты предсказывают, что могло бы быть возможным повсеместное применение углеводородов (n-бутан), но в этих случаях потребуются установка дополнительных систем вентиляции для удаления пенообразователя, выделяющегося из готового продукта в местах хранения, предотвращающих риск возникновения пожара.

ГФУ, вероятно, останутся важными альтернативами для тех продуктов, в которых ключевыми свойствами являются отсутствие воспламеняемости, хорошая сопротивляемость деформации и повышенная эффективность теплоизоляции.

ГФУ-134a	Доступность и сравнительно хорошая рентабельность по сравнению с другими альтернативами с нулевым ОРП позволяет рассматривать ГХФУ-134a в качестве весьма перспективного заменяющего пенообразователя. Сдерживающими факторами являются недостаточная растворимость в системе во время процесса, что препятствует получению необходимой гаммы продуктов, а также их более высокая плотность и более высокая цена по сравнению с другими альтернативами ГХФУ. Воспламеняемость не вызывает большого беспокойства во время изготовления, хранения и использования. Теплопроводность пеноматериала вероятно может быть эквивалентна продуктам с ГХФУ. Продолжается работа по улучшению технологических характеристик и повышению рентабельности.
ГФУ-134	Как изомер 134a, ГФУ-134 обладает большей растворимостью в полистироле. Он быстрее диффундирует из пеноматериала, чем ГФУ-134a. Следовательно, должны использоваться большие стартовые концентрации для достижения эквивалентной долгосрочной эффективности изоляции. ГФУ-134 более дорог для производства, и в комбинации с необходимостью увеличения концентрации в системе делает этот выбор экономически невыгодным. В настоящее время отсутствуют производители, планирующие выпускать этот продукт на коммерческой основе.
ГФУ-152a	ГФУ-152a как альтернатива в секторе экструзионного пенополистирола не обладает техническими преимуществами перед ГФУ-134a. Ограниченные по объему поставки определяют более высокую стоимость этой альтернативы по сравнению с ГФУ-134a. ГФУ-152a пожаровзрывоопасен и требует дополнительных капиталовложений для обеспечения хранения, обработки и пожаробезопасности.
ГФУ/CO ₂ смеси	CO ₂ (жидкий диоксид углерода) в комбинации с ГФУ-134a или с ГФУ-152a имеет потенциал для повышения рентабельности пенообразователя. У самого CO ₂ растворимость в пенопласте слабее, чем у ГФУ, и, следовательно, задачей будущего является производство достаточного ассортимента продукции с низкими плотностями. Промышленность планирует продолжать работать над этими смесями с учетом их хорошего экономического потенциала и нулевого ОРП.
Смеси CO ₂ /органические пенообразователи	Органические пенообразователи в сочетании с CO ₂ (жидкий диоксид углерода) позволяют производить полную гамму пенопластов с низкой плотностью. Органические пенообразователи (например этанол) обычно огнеопасны (требуются капитальные затраты на модернизацию электрооборудования) и являются летучими органическими соединениями, что приводит к необходимости контроля за выбросами во многих областях. С использованием этой технологии производятся пенопласты, имеющие тепловое сопротивление (R) на 10–15 % ниже, чем пенопласты, получаемые с ГФУ.
100 % CO ₂	Хотя эта альтернатива наиболее экологически предпочтительна, она технически является самой трудной для воплощения и коммерциализации. Сегодня возможности использования этого продукта ограничены, т.к. плотности получаемого пенопласта выше, чем те, которые производители

	могут себе позволить с экономической точки зрения. Требуются существенные капиталовложения для конверсии производства с использованием CO ₂ (жидкий диоксид углерода). В дополнение к этим капиталовложениям необходимо осуществить значительные научно-исследовательские работы для устранения недостатков в рецептурах. Теплоизоляционные свойства получаемого продукта также ниже на 10–15 % в сравнении с обычной технологией ГХФУ.
Углеводороды	Углеводороды (бутан, пентан и т.д.) демонстрируют хорошую технологичность из-за их растворимости в пенополистироле при относительно низкой стоимости. Из-за их высокой пожаровзрывоопасности обязательно соблюдение строгих мер безопасности в производстве, хранении, обработке, транспортировке и использовании конечными потребителями. Эти меры по обеспечению безопасности должны включать периодические ревизии по безопасности (аудит). Углеводороды, являющиеся летучими органическими соединениями (ЛОС), вносят свой вклад в образование озона и смога в приземном слое атмосферы и подпадают под ограничения во многих регионах мира. Для использования данной альтернативы требуются существенные капиталовложения (контроль за выбросами, оборудование для обеспечения безопасности и т.д.). Их наибольший недостаток проявляется в таких свойствах пеноизоляции, как пожаровзрывоопасность и потери в эффективности теплоизоляционных свойств.

Полиолефиновые пенопласты

Один из первичных критериев в выборе пенообразователя состоит в том, чтобы скорость диффузии пенообразователя из пеноматериала соответствовала скорости диффузии воздуха в матрицу пенопласта. Это соответствие необходимо из-за эластичности смолы полиолефина.

Если скорости диффузии недостаточно хорошо подобраны, то пеноматериал даст усадку или расширится во время стадии выдержки. Это недопустимо во всех трех типах продуктов из пенопласта: листовых, плиточных и трубчатых. Иногда применяются модификаторы проницаемости для того, чтобы привести в соответствие эти скорости диффузии там, где они недостаточно близки.

Первоначально выбор для производителей полиолефиновых пенопластов состоял в том, чтобы перейти к углеводородам непосредственно и сразу или же, используя переходные пенообразователи ГХФУ-142b или смеси ГХФУ-142b/ГХФУ-22, сохранить традиционные физические свойства, особенно в области амортизирующих наполнителей. Имеющийся опыт показывает, что переход от использования пенообразователей ГХФУ к углеводородам вполне осуществим.

Углеводороды

Смесь бутана и изобутана является наиболее частым выбором. Пентан также используется в относительно небольшом числе случаев.

Так как углеводороды пожаровзрывоопасны, переход к этим пенообразователям требует соответствующей модернизации оборудования с учетом требуемых национальным законодательством мер безопасности при производстве, хранении, обработке и отгрузке продукции.

Необходимо осуществлять периодические проверки соблюдения мер безопасности, чтобы гарантировать выполнение правил техники безопасности персоналом. В настоящее время имеются доступные технологии по удалению легковоспламеняющихся газов из матрицы пеноматериала (например, посредством перфорации), что гарантирует безопасную транспортировку, хранение и использование пенопластов. Следует учитывать, что углеводороды являются летучими органическими соединениями, выбросы которых регулируются нормативными актами в определенных регионах мира.

Производство полиолефиновых пенопластов экструзией весьма затруднительно при использовании в качестве пенообразователей ГФУ-152а и ГФУ-134а.

ГФУ-152а иногда используется в комбинации с углеводородами для обеспечения выполнения требований по ограничению выбросов летучих органических соединений.

Другие теоретические варианты

Углекислый газ, азот и другие неорганические газы имеют очень низкую растворимость в смолах и очень ограниченное использование в экструзионных полиолефиновых пенопластах.

Кроме того, рабочие давления при использовании этих пенообразователей будут чрезмерно высокими и, как правило, превышающими расчетное допустимое давление существующего оборудования, что в случае применения этих альтернатив потребовало бы неоправданно высоких дополнительных капиталовложений.

Тем не менее, эти летучие газы используют в некоторых продуктах при формовании гранул в пресс-формах. В этих случаях проблемы высоких давлений могут быть решены. Углекислый газ быстро диффундирует из матрицы полиолефиновых пенопластов, что вызывает серьезные проблемы с потерей устойчивости к деформации. Углекислый газ не может серьезно рассматриваться в качестве жизнеспособной альтернативы, кроме случаев его применения в качестве компонента системы в небольших концентрациях до тех пор, пока не появятся соответствующие технологии, которые отсутствуют в настоящее время. Таким образом, CO₂, азот и другие неорганические газы остаются на сегодняшний день лишь теоретическими вариантами для большей части применений полиолефиновых пенопластов.

Метилформиат

Насколько известно, метилформиат использовался только в очень ограниченной степени в развитых странах. Имеется некоторый опыт его применения в Австралии. Соответственно, отсутствует существенный опыт, который позволял бы осуществлять передачу этой технологии странам, действующим в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола. Технология проходит рабочую проверку посредством выполнения нескольких проектов, финансируемых Многосторонним фондом Монреальского протокола.

Метилформиат применялся в качестве пенообразователя в достаточной степени в ряде стран, действующих в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола, а именно в Бразилии и ЮАР где он используется для производства рулевых колес, охлаждаемых витрин и сэндвич-панелей со стальной облицовкой. В каждом случае потребители требовали продукт с нулевым ОРП и низким ППП. В то же время те же самые производители часто используют системы на основе ГХФУ для тех потребителей, которые не выставляют особых требований в отношении сохранения озонового слоя или климата.

Опыт показывает, что рабочие характеристики метилформиата при производстве рулевых колес (интегральный пенополиуретан) подобны тем, которые наблюдались при использовании ГХФУ-141b. Однако в случае метилформиата наблюдается уменьшение

вязкости рецептуры. Это может дать преимущества в текучести, формировании ячеек и распределении плотности, но может потребовать в некоторых случаях модернизации оборудования. Еще одно преимущество метилформиата – это возможность использовать более вязкие полиолы. В охлаждаемых витринах было обнаружено заметное ухудшение теплоизоляционных свойств пенопласта. Однако те потребители, которые проводят измерение потребления энергии холодильным оборудованием, заявляют, что они не обнаружили никаких изменений в энергопотреблении.

Нет сведений о каких-либо изменениях в теплоизоляционных свойствах сэндвич-панелей со стальной облицовкой, где диффузия пенообразователя обычно весьма затруднена. Хотя мнения о воздействии метилформиата на плотность пеноматериала не однозначны, его увеличенная растворимость может привести к потере сопротивляемости деформации. Для решения этой проблемы можно использовать рецептуры с более высоким индексом или же увеличить плотность полиола. Например, в случае с пеноизоляцией в охлаждаемых витринах потребовалось увеличить ее плотность на 5 % для сохранения устойчивости к деформации. С другой стороны, метилформиат сравнительно дешев. В некоторых регионах его стоимость ниже ГХФУ-141b. К тому же метилформиат – эффективный вспениватель, требующий меньшего расхода для получения пенопласта эквивалентной плотности.

Метилформиат как альтернатива ГХФУ 141b — первые результаты

Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой, с начала 2015 года серьезно ограничил потребление озоноразрушающих веществ (ОРВ)— на уровне 10% от базового уровня. Но среди озонопасных гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ) есть вещества, полный вывод из обращения, которых должен произойти намного раньше 2020 года. Таким веществом, в частности, является ГХФУ 141b. Этот фреон является основным вспенивающим агентом в производстве изделий из пенополиуретана (ППУ) и эффективным растворителем в технологиях очистки и обезжиривания.

ГХФУ 141b не производится, а квоты на его импорт начиная с 2016 года потенциально могут быть «обнулены». Имеющихся складских запасов, по различным оценкам, хватит не более чем на год. В сложившейся ситуации необходимо найти приемлемую альтернативу этому вспенивателю, не требующую от потребителей больших инвестиций в переоснащение производства. Следует отметить, что в настоящее время производителями изделий с использованием ППУ уже широко применяются безопасные для озонового слоя атмосферы вспениватели: углеводороды (циклопентан и н-пентан), гидрофторуглероды (ГФУ 134a, ГФУ 227ea, ГФУ 365mfc), вода и диоксид углерода, а также ряд других.



Рисунок 1 Проведение теста технической пробы. Пенообразователь на основе метилформиата «Экомейт»

Циклопентан является самым популярным на сегодняшний день в развитых странах решением, однако обращение с легковоспламеняющимися и летучими углеводородами — достаточно сложный и опасный процесс, требующий серьезного переоборудования имеющихся производственных мощностей и, соответственно, серьезных инвестиций.

Использование ГФУ является апробированным решением для практически всех сфер применения ППУ, но, как известно, они обладают значительным потенциалом глобального потепления (ППП), в связи с чем высока вероятность принятия на международном уровне ограничений для их производства и потребления уже в среднесрочной перспективе. Следует также отметить довольно высокий уровень цен на эти вспениватели, что сказывается на экономической эффективности производства изделий из ППУ.

Таким образом, производители компонентов и готовых изделий из ППУ оказались в сложной ситуации: традиционный вспениватель вот-вот закончится, а в текущей экономической ситуации серьезные инвестиции в технологическое перевооружение могут себе позволить далеко не все участники отраслевого рынка.

Попытка удовлетворения возникшей потребности в доступных, недорогих, безопасных и в то же время эффективных альтернативах ГХФУ 141b

Метилформиат и вспениватель Ecomate (Рис.1.), разработанный на его основе, являются в принципе токсичными веществами, не запрещенными в бытовом применении. Ecomate в США имеет классификацию GRAS (в целом признан безопасным) и одобрен для использования в домашнем обиходе (зарегистрирован в регистре REACH под номером EINECS № 203–481–7).

Метилформиат в чистом виде — теоретически легковоспламеняющееся вещество, не обладает повышенной летучестью и имеет довольно ограниченные концентрационные пределы воспламенения (5,5–21,8% об.). Это вещество достаточно давно и успешно применяется в качестве вспенивающего агента в США, Великобритании, Ирландии, Австралии, Италии, Индии, Южной Кореи, Бразилии и Южно-Африканской Республике.

Практика его применения в этих странах показала, что переход с ГХФУ 141b на метилформиат не требует больших инвестиций в производственную инфраструктуру и системы безопасности.

Перечень необходимого оборудования для участка производства компонента А

- два смесительных реактора;
- резервуар гомогенизации (накопитель) готового продукта;
- два диспенсера;
- генератор азота с ресивером и воздушным компрессором;
- промышленный чиллер;
- шкаф для нагрева сырья;
- холодильный шкаф;
- трубопроводы и арматура;
- устройства управления технологическим процессом;
- приборы защиты;
- электрооборудование комплекса (электроприводы смесительных реакторов и насосов, коробки блоков питания, панели управления и линии соединительных кабелей).

Метилформиат — метиловый эфир муравьиной кислоты HCOOCH_3 представляет собой горючую бесцветную летучую жидкость, пары которой тяжелее воздуха и могут скапливаться в нижней части помещения, образуя взрывоопасные смеси с воздухом. Температура вспышки — 22 °С, концентрационные пределы воспламенения — 5,5–21,8% об. Тем не менее, он обладает меньшей по сравнению с циклопентаном горючестью и взрывоопасностью. Концентрация метилформиата в сырье такова, что опасность он представляет лишь в чистом виде, а не тогда, когда становится частью компонента А (полиола).



Рисунок 2. Проведение теста технической пробы. Определение времени гелеобразования

Метилформиат имеет класс опасности 3 и требует при работе с ним соблюдения определенных мер предосторожности, предусмотренных правилами обращения с легковоспламеняющимися веществами (создание инертной азотной среды в смесительных реакторах, использование электрооборудования в пожаровзрывобезопасном исполнении и т. д.).

Применение систем на базе метилформиата, имеющего повышенную коррозионную активность, на оборудовании, предназначенном для производства ППУ изделий с использованием ГХФУ 141b, теоретически может повлечь преждевременный износ его отдельных узлов (смесительная головка высокого давления, трубопроводы для подачи компонентов, дозирующие насосы). В практическом плане рекламаций по данному вопросу за более чем 15-летний период работы с метилформиатом производителями систем зарегистрировано не было. Как правило, концентрация метилформиата в компонентах систем не превышает 3–5%. Рекомендации по изготовлению вышеуказанных узлов из коррозионноустойчивых материалов требуют проведения испытаний и объективного анализа практики применения метилформиата в других странах.

В настоящее время метилформиат производится двумя производителями: Foam Suppliers (торговая марка Ecomate) и BASF (торговая марка Methylformiat technisch). В оба продукта наряду с действующим веществом (не менее 97%) входит метанол (не более 3%), который в такой концентрации не представляет опасности (если он не попадает непосредственно в организм человека через органы пищеварения). Однако следует учитывать, что метанол является токсичным веществом кумулятивного действия и также требует соблюдения определенных мер предосторожности.

Технология производства ППУ-систем компании Purcom Quimica Ltd. на основе сырья и базовых компонентов, доступных в Бразилии, давно отработана производителем, Рис 2.

Модернизация или переоснащение?

Производство компонентов

В рамках подготовки к конверсии на использование метилформиата пришлось учитывать, что, в соответствии с нормами пожарной безопасности, установленными для работы с легковоспламеняющимися жидкостями, предусмотрено;

- создание в смесительных реакторах, дозирующих системах и накопительных емкостях, а также трубопроводах для подачи метилформиата инертной азотной среды;
- оснащение рабочих участков датчиками контроля за состоянием воздушной среды и системой оповещения о концентрации метилформиата в воздухе;
- наличие на рабочих местах приточно-вытяжной вентиляции с кратностью воздухообмена 8–9;
- наличие у смесительных реакторов герметичных корпусов и систем охлаждения;
- с целью предотвращения коррозионного износа отдельные компоненты базового оборудования, находящиеся в контакте с метилформиатом, выполнены из нержавеющей стали;
- для перехода на альтернативный ГХФУ 141b метилформиат требуется изменение технологии и ряда технологических параметров:
- в процессе производства компонента А требуется подогрев полиэфирного сырья, для чего должен быть предусмотрен отдельный термошкаф;
- из-за низкой температуры кипения метилформиата (31,5 °С) перед его подачей в смесительный реактор полиэфирная смесь подлежит охлаждению с помощью промышленного чиллера для подготовки воды с температурой 10–15 °С;
- для безопасного обращения с метилформиатом и снижения его летучести бочки с ним должны быть охлаждены до 10 °С в промышленном холодильнике.

Проведение вышеуказанных работ по модернизации технологии производства ППУ-систем позволило в кратчайшие сроки получить опытные партии компонента А на базе метилформиата и сделать важные выводы. Свойства компонентов А и Б были исследованы лабораторией с помощью:

- метода определения гидроксильного числа компонента А по ГОСТ 25261–82;

- метода определения кислотного числа компонента А по ГОСТ 25210–8;
- метода определения содержания воды в компоненте А по ГОСТ 1870–77;
- метода определения вязкости компонентов А и Б по ГОСТ 25276–82 на ротационном вискозиметре;
- метода определения массовой доли изоцианатных групп в компоненте Б по ТУ 113–03–413–89.

Результаты исследований компонентов для производства одного из видов продукции (скорлупы) приведены в таблице 1. Было установлено, что разработанные рецептуры позволяют обеспечить срок хранения компонента А до 6 месяцев без значительного изменения свойств компонента, что сопоставимо со сроком хранения систем компонентов на базе ГХФУ 141b и не требует изменения технологии производства потребителями ППУ. Кроме того, специалисты отметили, что технологические параметры работы с компонентом А с метилформиаом не требуют внесения значительных изменений в регламент работы по сравнению с параметрами работы с компонентом А с ГХФУ 141b.

Таблица 1. Характеристика технологических параметров компонента А POLIPUR ECO LRI 104.016 при хранении (производство скорлуп)

Характеристики / срок хранения	0 дней	45 дней	105 дней	185 дней	230 дней	290 дней	350 дней
Время старта, с	14	13	12	11	13	12	13
Время гелеобразования, с	69	69	68	63	72	67	68
Время отверждения до отлипа, с	115	120	112	95	115	113	115
Кажущаяся плотность при свободном вспенивании, кг/м ³	47,5	48,1	45,8	45,1	47,8	48,7	46,2
Кажущаяся плотность при свободном вспенивании, кг/м ³	41,7	41,7	40,0	40,0	41,2	43,2	39,9

Производство изделий из ППУ

Ожидалось, что в процессе производства изделий из ППУ с использованием новых рецептур на основе метилформитата возникнут дополнительные проблемы, связанные с необходимостью их соответствия требованиям государственных стандартов и ТУ.



Рисунок 3. Изготовление скорлуп для теплоизоляции труб. Промежуточное хранение на стеллажах на площадке

В качестве примера конверсии на озонобезопасные технологии рассмотрим особенности работы с метилформиатом для изготовления ППУ-скорлуп для изоляции трубопроводов диаметром 27–820 мм, Рис.3.

Таблица 2: Сравнение свойств опытной партии ППУ-скорлуп, изготовленных с использованием компонента А POLIPUR ECO LRI 104.016

Характеристики	Требования ГОСТ 30732–2006, ГОСТ 17177–94, ТУ 5768–116–02495282–01, ТУ 5768–012–04925505–200	Пилотная продукция на базе POLIPUR ECO LRI 104.016
Плотность сердцевины (без пограничных областей), кг/м ³	не менее 50	51,2
Разрушающее напряжение при 10% сжатии, кПа	не менее 200	209,9
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	не более 0,030	0,027
Температура размягчения по Вика (факультативно), градусов Цельсия, не менее:		
- при нагрузке 10 Н, °С	180	156,0
- при нагрузке 50 Н, °С	120	112,0
Водопоглощение (кипячение в течение 90 мин),% по объему	не более 10	11,0

Скорлупы из жесткого ППУ получают методом формования с использованием заливочной машины высокого давления, предназначенной для работы с двухкомпонентными системами, Рис.4. Смена вспенивающего агента не влечет за собой существенных изменений в

технологическом процессе — требуется лишь некоторая корректировка параметров работы заливочной машины. Учитывая, что физико-механические свойства таких ППУ-скорлуп должны соответствовать нормам, в процессе передачи технологии требовалось обеспечить соответствие свойств, изготавливаемых ППУ-скорлуп требованиям ГОСТ и ТУ производителя.



Рисунок 4. Изготовление скорлуп для теплоизоляции труб. Заливка ППУ системы в форму на карусельной платформе

Испытания пилотной партии скорлуп на базе компонента POLIPUR ECO LRI 104.016 показали, что свойства ППУ не в полной мере соответствуют требованиям ТУ по показателям водопоглощения и температуры размягчения по Вика, соответствие же требованиям ТУ по остальным параметрам было обеспечено уже в опытной партии.

Заключение

В рамках Проекта были проведены следующие работы:

- разработаны рецептуры трех наиболее востребованных ППУ-систем;
- проанализированы свойства и характеристики готовых ППУ-систем с метилформиатом;
- готовые системы адаптированы к полиуретановому сырью;
- разработаны и реализованы проектные решения по модернизации производственного участка и оборудования для приготовления компонентов А с метилформиатом;
- отработан технологический процесс производства компонентов А с метилформиатом;
- разработаны рекомендации по внедрению технологий приготовления компонентов А с метилформиатом;
- разработаны технические требования и осуществлена конкретная реализация проектного решения по модернизации производственного участка и оборудования для применения технологии производств готовых ППУ-изделий с использованием компонентов с метилформиатом;
- выпущены пилотные партии готовых ППУ-изделий (скорлуп для изоляции трубопроводов, предизолированных труб и теплоизоляционных плит);

- разработаны рекомендации по внедрению технологии производства готовых ППУ-изделий с метилформиатом в качестве вспенивающего агента.

По итогам осуществления вышеуказанных работ были сделаны следующие выводы:

- физико-механические свойства готовых изделий, изготовленных на базе ППУ-систем с метилформиатом, в целом отвечают требованиям к изделиям, изготавливаемым на базе систем с ГХФУ 141b;
- переход на применение в качестве вспенивателя ППУ-изоляции метилформиата не требует значительных дополнительных инвестиций в инфраструктуру производства и внесения существенных изменений в оборудование, используемое в настоящее время при работе с ГХФУ 141b;
- оборудование, используемое в настоящее время при работе с ГХФУ 141b, может быть применено для рецептур на основе метилформиата в течение переходного периода;
- стоимость готовых изделий на базе ППУ-систем с метилформиатом сопоставима со стоимостью изделий на базе ППУ-систем с ГХФУ 141b;
- замена вспенивающего агента на метилформиат устраняет необходимость изменения технологии в случае ужесточения экологических требований действующих или будущих нормативных документов.

В ближайшее время предстоит сделать:

- привести в полное соответствие характеристики готовых изделий по температуре размягчения по Вика и водопоглощению требованиям ТУ производителя в ходе внедрения технологии в полномасштабное промышленное производство;
- провести комплекс дополнительных исследований, на основании которых сформулировать рекомендации по использованию оборудования в коррозионностойком исполнении.

Обзор технологии получения пенопластов с различными пенообразователями ГФУ

ГФУ применяются в следующих областях:

- Изоляция в предметах домашнего обихода – в холодильниках и морозильниках (главным образом в Северной Америке);
- Изоляция напылением (в мировом масштабе для случаев, когда применение ГХФУ запрещено);
- Панели со стальной облицовкой (там, где требуется соблюдение правил пожаробезопасности);
- Полиуретановые изоляционные плиты (в областях, где требуется строгое соблюдение правил пожаробезопасности);
- Различные применения на малых и средних предприятиях (где имеются финансовые ограничения).

Следует особо отметить быстрый рост применения пенополиуретановой изоляции напылением в Китае для ремонта зданий с целью повышения их энергоэффективности, что вызвано принятием политических решений в области противодействия климатическим изменениям.

В 2007 г. потребление пенополиуретановой изоляции напылением в Китае достигло 60.000 тонн. По оценке одного источника еще более важен ежегодный совокупный прирост

потребления в 117 %. Основываясь на типичных рецептурах ежегодное потребление ГХФУ-141b можно оценить в 6.000–8.000 тонн. Этот рынок уже сопоставим по размерам с наибольшими рынками пенополиуретановой изоляции напылением в мире (например, в США, Испании, Японии). В условиях отсутствия широко доступных альтернативных пенообразователей с низким ПГП для ГХФУ-141b, пенообразователи на основе ГФУ могли бы успешно занять эту нишу на рынке, особенно, если замена ГХФУ-141b была бы ускорена в соответствии с решением XIX/6 о приоритетном прекращении потребления ГХФУ с более высоким ОРП. В таком случае необходимо будет оценить преимущества энергоэффективности изоляции с ГФУ пенообразователями в сравнении с прямыми выбросами ГФУ в результате их использования.

Финансовые последствия

Для того чтобы оптимизировать рентабельность систем на основе ГФУ, рецептуры пеноизоляции, содержащие ГФУ, были переработаны с включением вторичных пенообразователей с более высокой концентрацией по сравнению с традиционно используемыми рецептурами на основе ГХФУ. Содержание ГФУ, используемых в каждой рецептуре, было выбрано таким, чтобы пеноматериал обеспечивал необходимые свойства при самой низкой стоимости.

Самым распространенным вторичным пенообразователем является CO₂ (вода), хотя используются другие вещества, включая углеводороды, CO₂ (жидкий диоксид углерода), CO₂ (газообразный диоксид углерода), метилформиат, транс-1,2-дихлорэтилен, спирты и другие. Для того, чтобы минимизировать стоимость системы, используется вторичный пенообразователь с содержанием до 70 % в молярных долях. При этом наблюдаются соответствующие потери в эффективности пеноизоляции по сравнению с материалом, полученным с более высоким содержанием ГФУ. Такой подход позволяет получать пеноматериал с различными комбинациями стоимость – эффективность, что позволяет производителям с большей гибкостью удовлетворять потребности конечных потребителей.

Сопоставление энергоэффективности с парниковым воздействием выбросов

Во многих применениях ГФУ выбирается в качестве пенообразователя, чтобы обеспечить наивысшую энергоэффективность пеноизоляции. Это может быть особенно важно в тех областях применения, где ограниченное пространство не позволяет увеличить толщину изоляции. Такие применения включают: производство домашних холодильников и морозильников, напыляемую изоляцию для наружной оболочки существующих зданий, строительные панели и изоляцию термоконтейнеров. Во многих случаях требования энергоэффективности диктуются законодательными актами, строительными нормами и правилами или добровольными программами, такими как энергетическая программа Агентства по охране окружающей среды США (Energy Star), программа «Лидерства в области энергии и экодизайна» (Leadership in Energy and Environmental Design – LEED), программа Аттестации зданий методом экологической экспертизы (Building Research Establishment Environmental Assessment Method) и Всесторонняя система оценки строительства с точки зрения экологической эффективности (Comprehensive Assessment System for Building Environmental Efficiency).

Было выполнено несколько исследований по этим применениям, которые демонстрируют, что воздействие на климат в течение жизненного цикла (ВКЖЦ), связанное с использованием ГФУ, во многих случаях достаточно благоприятно и в ряде других случаях нейтрально в сравнении с альтернативами с низкими ПГП, даже если допустить, что весь пенообразователь, содержащийся в пеноматериале, в течение жизненного цикла поступит в атмосферу. Ситуация может быть улучшена, если будут приняты меры для минимизации выбросов, особенно в конце срока службы пеноизоляции.

Углеводороды для малых потребителей

В отсутствие финансовой помощи малые и средние предприятия (МСП) в странах, не действующих в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола, были не способны в заметной степени внедрить технологии на основе углеводородов. Большинство из них внедрило технологии на основе ГФУ, несмотря на более высокие затраты. Там, где требования к изоляции были менее строгими, наблюдалось большее использование пенообразователя на основе CO₂ (вода). Такой ход событий показывает, что опыт, полученный в развитых странах, который можно было бы перенять, не достаточно велик. Особенно важен опыт производителей и поставщиков систем («системных домов»), которые разработали рецептуры для малых и средних предприятий.

Этот опыт, как ожидают, будет востребован в странах, действующих в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола. Исторически затраты на внедрение технологии на основе углеводородов оцениваются в размере не менее 400.000 долл. США на каждое предприятие. Эти затраты включают приобретение дозировочно-заливной машины высокого давления во взрывобезопасном исполнении с предварительным смесителем и другими вспомогательными устройствами, а также соответствующее оснащение рабочей зоны для работы с пожаровзрывоопасными материалами.

При возможной модернизации существующей заливочной машины высокого давления расходы могут быть уменьшены приблизительно до 300.000 долл. США, хотя такая сумма тоже считается крупной инвестицией для МСП. Кроме того, многие МСП не имели бы возможности освоить такую технологию с технической точки зрения и по причинам безопасности. Варианты, позволяющие снизить эти затраты, не рассматривались в прошлом, потому что альтернативы на основе ГХФУ оказались рентабельными и готовыми к использованию. В контексте сокращения потребления ГХФУ очевидны потребности в инициативах снизить затраты на внедрение технологии с углеводородами, если считать что эта технология должна быть освоена МСП. Могут быть рассмотрены следующие пути снижения затрат для некоторых случаев:

- Прямое введение углеводородов при вспенивании;
- Предварительное введение углеводородов в систему поставщиком рецептуры;
- Альтернативное, упрощенное и более дешевое оборудование для ограниченных применений.

Таких вариантов могло бы быть больше, но так как ни один из них не был применен в контексте стран 5-й Статьи Монреальского протокола, все они нуждаются в проверке.

Финансовые последствия

Можно допустить, что исключение из технологической цепочки отдельных предварительных смесителей позволило бы сэкономить приблизительно 60.000 долл. США за единицу оборудования (включая взрывоопасное исполнение), хотя какой-либо опыт в этом отношении отсутствует применительно к странам 5-й Статьи Монреальского протокола. Другие упрощения, возможно, могут снизить общую стоимость на 100.000 долл. США. Это подразумевает, что потенциально доступные технологии с использованием углеводородов по всей вероятности никогда не станут экономически приемлемыми для очень небольших потребителей (то есть с потреблением менее 10 тонн в год).

Ключевые сведения

Технология с углеводородами широко используется в производстве домашних холодильников и морозильников и в меньшей степени в других применениях изоляции, но в

мировом масштабе существует лишь ограниченный опыт использования углеводородных пенообразователей малыми и средними предприятиями, в связи с чем необходимы дальнейшие исследования по применениям этой технологии.

Углеводородные пенообразователи не могут применяться в секторе напыляемой пенополиуретановой изоляции.

Пенообразователи на основе ГФУ доступны (или будут доступны) во время переходного периода, хотя потребуются дополнительные усилия для оптимизации стоимости рецептуры для более широкого внедрения этих пенообразователей в производство полиуретановых и полистирольных экструзионных изоляционных плит.

Некоторые новые технологии (например, метилформиат) демонстрируют новые возможности, особенно в секторе интегральных пенопластов, хотя все еще отсутствует достаточный опыт в применении этих новых технологий в развитых странах. Необходимо выполнить ряд демонстрационных проектов с участием поставщиков и конечных потребителей с привлечением других заинтересованных участников для большего понимания этих технологий.

Существует технология, которая позволяет уменьшить объем используемых ГХФУ пенообразователей приблизительно до 30 % от обычных текущих объемов, используя CO₂ при производстве экструзионных полистирольных плит.

Единственная технология, потенциально способная полностью заменить ГХФУ, основана на ГФУ, но на некоторых рынках ее считают предельно дорогой.

Работа в настоящее время сосредотачивается на смесях CO₂/этанол и CO₂/углеводороды, и, возможно, даже чистых технологиях углеводорода, если пенообразователь может быть удален из пеноматериала немедленно после изготовления.

В некоторых странах рассматривается перспективность проектов по контролю ОРВ, содержащихся в оборудовании и пеноматериалах, хотя извлечение пеноматериалов и их уничтожение будет технически трудно выполнимым (и поэтому дорогостоящим), особенно в отдаленных регионах.

Существует дополнительная причина для отказа от использования ГФУ в Европе, поскольку теперь модифицированные рецептуры, основанные на углеводородах, соответствуют стандартам пожаробезопасности для пеноматериалов.

Использование ГФУ-134а в пеноматериалах с одним компонентом сокращается в странах ЕС прежде всего с помощью изменения рецептуры путем добавления различных углеводородов. Однако там, где углеводороды не могут быть использованы из-за эксплуатационной безопасности и недостатков в рабочих характеристиках пенопласта, появляется возможность использовать пенообразователь (НВА-1) с низким ПГП, который был своевременно выпущен компанией Honeywell, что позволяет выполнять требования ЕС по регулированию F-газов.

Потребность в пеноизоляции продолжает быстро расти в ряде стран в ответ на ужесточение требований по энергоэффективности в строительстве. Доля пеноизоляции на рынке также растет по отношению к неаналоговым технологиям, таким как волокнистая изоляция, в силу большей теплоизоляционной эффективности пеноматериалов и их большей огнестойкости (большее использование полиизоциануратных технологий).

Напыление пенополиуретановой изоляции становится все более популярным при проведении работ по реконструкции зданий.

Стандарты «зеленого строительства» (Green building) продолжают оказывать препятствия в использовании пенообразователей с высоким ППП, хотя часто без надлежащей ссылки на сравнительные оценки ВКЖЦ. Однако там, где паритет в эффективности пеноизоляции может быть достигнут с использованием пенообразователя с более низким ППП, неопределенность относительно будущего сдерживания эмиссий пенообразователя во время жизненного цикла может быть устранена.

Глава 2. Перевод сектора производства сэндвич-панелей на озонобезопасные вещества и технологии с учетом международного опыта в этой сфере

Краткое описание сектора производства сэндвич-панелей

Основные крупные производители сэндвич-панелей уже перешли на использование озонобезопасного циклопентана в качестве вспенивателя пенополиуретановой изоляции. Предполагается, что предприятия этого сектора либо осуществят поэтапный переход с промежуточным внедрением технологий на основе ГХФУ-22 и смеси ГХФУ-22 / ГХФУ-142b, либо сразу перейдут на применение озонобезопасных вспенивателей на основе циклопентана, метилформата или гидрофторолефинов (ГФО).

Под наименованием «сэндвич-панели» подразумевается целый класс многослойных конструкций. Конкретнее – многослойные панели. Слово «сэндвич» (от англ. sandwich – сущ.: бутерброд или гл.: слоить) в названии объясняется «слоистым» строением материала. Чаще всего конструктивный «сэндвич» состоит из трех основных функциональных слоев: изолирующего (тепло-, шумо-) сердечника и внешних (обеспечивающих защиту от внешних воздействий, конструктивную жесткость, декоративную функцию) слоев.

Для большинства видов сэндвич-панелей важнейшей функцией является термоизоляция ограждаемого объема. Основу такой панели составляет теплоизолирующий сердечник из высокоэффективных теплоизолирующих материалов. Толщина этого слоя варьирует в зависимости от назначения и климатических условий, в которых будет эксплуатироваться изделие.

Помимо эффективности технических и конструктивных характеристик при высокой технологичности строительно-монтажных работ (далее - СМР), сэндвич-панели отличаются архитектурной выразительностью.

Все эти факторы и определяют постоянство роста популярности этого строительного материала.

Облицовка сэндвич-панелей может быть самой разнообразной в зависимости от назначения панелей и пожеланий заказчика.

Основными облицовочными материалами для «сэндвич-панелей» являются:

- металл (как правило – тонколистовая нержавеющая или оцинкованная сталь толщиной 0,35-0,50 мм с полимерным покрытием из полиэстера, пластизоля, поливинилхлорида или со специальным гигиеническим покрытием, допускающим непосредственный контакт с пищевыми продуктами);

- гипсокартон;
- фанера;
- пластик;
- бумага.

Различают два типа крепления сэндвич-панелей к несущим конструкциям – скрытое (когда основное крепление находится под крепежным листом панели) и видимое, когда крепление видно снаружи. Для крепления используются специальные самонарезающие винты или специальные крепежные элементы (клямеры).

Высокие эксплуатационные характеристики зданий и сооружений с применением сэндвич-панелей во многом зависят от стыка панелей, так называемого «замка», который должен:

- обеспечивать прочность соединения конструкции;
- гарантировать отсутствие «мостиков холода» (ограниченные по объему части строительных элементов, через которые осуществляется повышенная теплоотдача);
- не допускать проникновения паров влаги в утеплитель;
- воспринимать термические изменения размеров сэндвич-панелей.

Замки для холодильного оборудования:

- замок шип-паз;
- эксцентриковый замок – встроенный в торцы панелей по периметру крючковый замок, позволяющий стягивать панели между собой.

Швы и стыки могут дополнительно заполняться герметизирующей мастикой, прокладками из полиуретана, неопрено-полиуретановой лентой или полиуретановой пеной. В некоторых системах также дополнительно устанавливается алюминиевая фольга. Торцевые швы панелей заполняются монтажной пеной или минеральной ватой и закрываются нащельником.

Продуктовая линейка сэндвич-панелей зависит от:

- функционального назначения панелей;
- материала сердечника;
- материала облицовки;
- способа производства и монтажа.

По функциональному назначению сэндвич-панели можно разделить следующие подвиды:

- строительные (стеновые, кровельные, облицовочные (для реконструкции и утепления старых зданий и помещений, с созданием современного дизайна или приданием повышенных гигиенических свойств) и утеплительные);
- панели для холодильных камер;
- панели для автофургонов;
- панели для столешниц и других элементов интерьеров.

По виду теплоизоляционного материала сэндвич-панели можно разделить на три основные группы:

- с утеплителем из стекловаты;
- с утеплителем из минеральной ваты;
- с утеплителем из пенополистирола;
- с утеплителем из пенополиуретана.

Стекловата представляет собой минеральное волокно, которое по технологии получения и свойствам имеет много общего с минеральной ватой. Для получения стеклянного волокна используют то же самое сырье, что и для обычного стекла, или отходы стекольной промышленности. Продукция из стекловолокна представлена следующими производителями производителями – Saint-Gobain Isover (Финляндия) и Ursa (Германия).

Минеральная вата – это волокнистый материал, получаемый из силикатных расплавов горных пород, металлургических шлаков и их смесей. Ведущие мировые производители минераловатной продукции в качестве сырья используют исключительно горные породы, что позволяет получать минеральную вату высокого качества с длительным сроком эксплуатации. Именно такой материал рекомендуется применять для ответственных конструкций – в случае, когда требуется многолетняя надежная работа данных строений. Минеральная вата, полученная из доменных шлаков, не обладает достаточной долговечностью в условиях знакопеременных температур, повышенной влажности, действия высоких нагрузок и деформаций. Ее применение оправдано в дачном строительстве, при возведении временных сооружений и для конструкций, в которых легко выполняются ремонтные работы.

Пенополистирол уже более 40 лет неизменно занимает прочное место в мире как теплоизоляционный материал для современного строительства. Пенополистирол в Европе, Америке и Азии называют стиропором, по названию исходного материала, применяющегося для его производства. Существуют два вида пенополистирола: вспененный (ППС) и экструдированный (ЭПС). Основные иностранные производители – Dow Chemical (США), Basf (Германия) и Austrotherm (Австрия) и компания Knauf, заводы которой расположены также в Российской Федерации.

Полиуретан является неплавкой термореактивной пластмассой с ярко выраженной ячеистой структурой. Только 3% от его объема занимает твердый материал, образующий каркас из ребер и стенок. Эта кристаллическая структура придает материалу механическую прочность. Остальные 97% объема занимают полости и поры, заполненные газом (вспенивателем) с низкой теплопроводностью. Пенополиуретан предлагают следующие иностранные компании – BASF (Германия), Bayer AG (Германия), Huntsman Polyurethanes (Голландия), Dow Chemical (США), NESTAAN (Голландия) и ООО «Интерфом» (Украина). Как следует из таблицы 2.1., пенополиуретан является наиболее технологичным и энергоэффективным сердечником для сэндвич-панелей.

Таблица 2.1. Сравнение теплоизоляционных материалов при соответствующих толщинах

Материал	Толщина
Пенополиуретан	1 см
Пенополистирол	1,4 – 1,8 см
Минеральная вата, стекловата	1,75 см
Дерево	5 – 8 см
Кирпич	12 – 25 см
Бетон	40 – 60 см

Пенополиуретан представляет собой готовую к переработке жидкую смесь, поставляемую производителям сэндвич-панелей в виде двух- или многокомпонентных систем.

Нанесение осуществляется методом заливки с помощью заливочных машин. Максимум объема (до 95-97%) занимают полости и поры, заполненные газом с низкой теплопроводностью, причем доля замкнутых пор достигает 90-95%. Остальные 3-5% занимает твердая полимерная матрица.

Обладея превосходными теплоизоляционными характеристиками, небольшой массой, отличной адгезией к внешним листам, высокой химической стойкостью и термостойкостью, пенополиуретан является абсолютным лидером среди материалов, используемых в качестве энергоэффективного наполнителя.

Анализ перспектив использования безопасных для озонового слоя и климата Земли вспенивателей в производстве сэндвич-панелей

Использование в качестве вспенивателя циклопентана дает возможность создавать теплоизоляцию меньшей плотности. Заливочная плотность пены на циклопентане составляет 42 кг/м³ против 45-50 кг/м³ в случае водного вспенивания. Это означает, что при одинаковых размерах сэндвич-панель с заполнением пентан-вспененным полиуретаном, будет более легкой по сравнению с CO₂-вспененным полиуретаном, а равномерная пористость пены с пузырьками маленького размера дает возможность получить максимальные теплоизоляционные характеристики.

В случае применения водного вспенивания основным агентом является диоксид углерода, образующийся в результате реакции одного из компонентов полиуретана (изоцианата) с водой.

Сравнение характеристик ППУ-изоляции представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. - Сравнение характеристик ППУ-изоляции, получаемой при изготовлении сэндвич-панелей с помощью углеводородного и водного типа вспенивания

Параметр	Углеводородное вспенивание	Водное вспенивание
Вспенивающий агент	Вода и углеводороды (циклопентан, н-пентан, изопентан или изобутан)	Вода (диоксид углерода, образующийся в реакции изоцианата с водой)
Тип вспенивания	Химический (в стадии инициации) и физический (в стадии роста пены)	Химический на всех стадиях
Коэффициент теплопроводности газа, Вт/мК (для н-пентана)	13,7 при 10 °С 15,0 при 25 °С	15,3 при 10 °С 16,1 при 25 °С
Коэффициент теплопроводности пены, мВт/мК (для н-пентана)	18-20	23-27
Заливочная плотность пены, кг/м ³ (для н-пентана)	38-42	45-55

Пенополиуретаны относятся к органическим горючим материалам. В сэндвич-панели пенополиуретан всегда изолирован от открытого пламени уплотнениями и листами металла, поэтому его горение сводится к химическому разложению с выделением дыма. Горючесть пенополиуретана, а, соответственно, и количество дымных веществ, выделяемых при повышении температуры, определяется плотностью пенополиуретана и наличием пламягасящих добавок.

Сэндвич-панели также могут изготавливаться с утеплителем из минеральной ваты или пенополистирола, каждый из которых обладает рядом существенных недостатков.

У пенополистирола достаточно низкие механические свойства, он химически нестоек, часто становится местом нахождения грызунов, так что его применение в пищевой промышленности весьма ограничено. Коэффициент теплопроводности материала 0,04-0,055 Вт/м². Кроме того, этот материал обладает низкой пожаробезопасностью.

Минеральная вата является теплоизоляционным материалом с волокнистой структурой. Пространство между волокнами заполнено воздухом, который, собственно, и является теплоизолятором. Основной недостаток материала – большая влагопитываемость и значительная масса (в панелях применяют вату с плотностью не менее 100 кг/м³). Опыт использования минеральной ваты в районах с резкими колебаниями влажности и температуры показал, что эффективную теплозащиту этот материал обеспечивает не более чем на 1-2 сезона, после чего начинает набирать влагу и терять свои теплоизоляционные свойства. Применение этого теплоизолятора широко распространено, так как у него есть преимущество – по нормам он считается негорючим материалом. Следует отметить, что чистая минеральная вата является негорючей, но для обеспечения уменьшения влагопитываемости волокна обычно пропитывают специальными органическими добавками, которые в свою очередь горючи, при производстве панелей для скрепления наполнителя с покровными листами используют полиуретановые клеи (до двух кг на м²), которые также горючи. Поэтому, если рассматривать панель с наполнителем из минеральной ваты, как конструкцию, то между листами металла находится до 10% горючих составляющих, так что абсолютная негорючесть достаточно условна.

В 1990-х гг. рынок сэндвич-панелей был разделен между перспективным рынком облицовочных панелей и рынком торгового холодильного оборудования (передвижного и стационарного), на котором панели с полиуретановым наполнением используются в малых холодильных камерах и холодильном транспорте. В этот период существенная часть этого рынка обслуживалась предприятиями с периодическим циклом производства. По мере увеличения спроса со стороны строительного сектора, обеспечившего постоянную загрузку мощностей и экономию за счет масштаба, предприятия с непрерывным циклом производства стали доминировать на рынке.

Как и в случае с другими изоляционными пеноматериалами, до 1990 г. основным вспенивателем был ХФУ-11. Поскольку на этом этапе на большинстве предприятий использовался периодический цикл производства, существовало значительное сопротивление экспериментам с углеводородами и естественной заменой стал ГХФУ-

141b. Первоначальный переход в большинстве развитых стран произошел одновременно с переходом в других секторах пеноматериалов в период с 1994 по 1996 гг. Оказалось, что по мере расширения мощностей непрерывного цикла производства стало возможным проектировать оборудование для использования углеводородов при минимальном изменении инвестиционных затрат. В то время низкие тепловые характеристики углеводородов в секторе панелей имели меньшее значение, чем в секторе листового полиуретана. Это отражает тот факт, что толщина панелей в основном зависит от требований к конструкционной прочности длинных пролетов, а не только от тепловых характеристик (Таблица 2.3.).

Таблица 2.3. - Сравнение озонобезопасных альтернативных вспенивателей, рекомендуемых для применения в секторе производства сэндвич-панелей

Вспениватель	Преимущества	Недостатки	Примечание
Непрерывный метод производства сэндвич-панелей			

Вспениватель	Преимущества	Недостатки	Примечание
Циклопентан и н-пентан	Низкий ППП	Горючи	Высокие суммарные капитальные затраты, которые приемлемы для крупных предприятий сектора
	Низкие эксплуатационные затраты		
	Хорошие термоизоляционные и механические характеристики		
ГФУ-245fa, ГФУ-365mfc / ГФУ-227ea	Негорючие	Высокий ППП	Низкие суммарные капитальные затраты
	Хорошие термоизоляционные и механические характеристики	Высокие эксплуатационные затраты	Отработанная технология
ГХФО / ГФО	Низкий ППП	Высокие эксплуатационные затраты	Апробированная в последние годы технология
	Негорючи		Многообещающие показатели энергоэффективности (равны или лучше, чем у насыщенных ГФУ)
			Низкие суммарные капитальные затраты
Периодический метод производства сэндвич-панелей			
Циклопентан и н-пентан	Низкий ППП	Горючи	Высокие суммарные капитальные затраты, которые не приемлемы для предприятий малого и среднего бизнеса
	Низкие эксплуатационные затраты		
	Хорошие термоизоляционные и механические характеристики пеноматериалов		
ГФУ-245fa, ГФУ-365mfc / ГФУ-227ea, ГФУ-134a	Негорючие	Высокий ППП	Низкие суммарные капитальные затраты
	Хорошие термоизоляционные и механические характеристики пеноматериалов	Высокие эксплуатационные затраты	Отработанная технология

Вспениватель	Преимущества	Недостатки	Примечание
СО2 (вода)	Низкий ППП	Средние характеристики пеноматериалов: высокая теплопроводность и высокая плотность пены	Низкие суммарные капитальные затраты
	Негорючие	Высокие эксплуатационные затраты	Не используются в охлаждаемых прицепах
Метилформиаат	Низкий ППП	Средние характеристики пеноматериалов: высокая теплопроводность и высокая плотность пены	Средние суммарные капитальные затраты (рекомендована защита от коррозии)
	Горюч, но в смесях с полиолами может быть негорючим	Высокие эксплуатационные затраты	
ГХФО / ГФО	Низкий ППП	Высокие эксплуатационные затраты	Апробированная в последние годы технология
	Негорючие		Многообещающие показатели энергоэффективности (равны или лучше, чем у насыщенных ГФУ)
			Низкие суммарные капитальные затраты

Основные производителями автомобильных фургонов столкнулись с серьезной проблемой конверсии на озонобезопасные рецептуры ППУ-изоляции, применяемыми в производстве фургонов для автомобильного холодильного транспорта. Сравнение вариантов конверсии на озонобезопасные вспениватели приведено ниже в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Сравнение озонобезопасных альтернативных вспенивателей, рекомендуемых для применения в подсекторе автомобильного холодильного транспорта

Вспениватель	Преимущества	Недостатки	Примечание
Циклопентан и смеси циклопентана и изопентана	Низкий ППП	Горючи	Высокие суммарные капитальные затраты, которые не приемлемы для предприятий малого и среднего бизнеса
	Низкие эксплуатационные затраты		
	Хорошие термоизоляционные и механические характеристики пеноматериалов		
Насыщенные ГФУ (ГФУ-	Негорючие	Высокий ППП	Низкие суммарные капитальные затраты

245fa, ГФУ-365mfc / ГФУ-227ea)	Хорошие термоизоляционные и механические характеристики пеноматериалов	Высокие эксплуатационные затраты	Отработанная технология
CO ₂ (вода)	Низкий ПГП	Средние характеристики пеноматериалов: высокая теплопроводность и высокая плотность пены	Низкие суммарные капитальные затраты
	Негорючие	Высокие эксплуатационные затраты	Не используются в охлаждаемых прицепах
Метилформиат	Низкий ПГП	Средние характеристики пеноматериалов: высокая теплопроводность и высокая плотность пены	Средние суммарные капитальные затраты (рекомендована защита от коррозии)
	Горюч, но в смесях с полиолами может быть негорючим	Высокие эксплуатационные затраты	
ГФО / ГХФО	Низкий ПГП	Высокие эксплуатационные затраты	Апробированная в последние годы технология
	Негорючие		Многообещающие показатели энергоэффективности (равны или лучше, чем у насыщенных ГФУ)
			Низкие суммарные капитальные затраты

Одним из приемлемых вариантов конверсии на озонобезопасные технологии для предприятий, осуществляющих производство автомобильных, в случае отсутствия достаточных финансовых ресурсов может быть бюджетный вариант перехода на альтернативный метилформиат с учетом малой воспламеняемости последнего.

Как правило, на одном предприятии – производителе автомобильных фургонов находится в эксплуатации от 2 до 4 заливочных машин, для адаптации которых к коррозионно-активному метилформиату необходимо осуществить замену ключевых элементов на аналогичные, но изготовленные в антикоррозионном исполнении. В связи с тем, что заливочные машины, эксплуатируемые в настоящее время вышеуказанными предприятиями, преимущественно импортного производства, оценка затрат на осуществление их конверсии проведена с использованием долл. США (таблица 2.5).

Таблица 2.5. Оценка затрат на осуществление конверсии на озонобезопасный метилформиат предприятия – производителя автомобильных фургонов сектора сэндвич-панелей

№№ п/п	Наименование	Кол-во, шт	Стоимость, долл. США	Общая стоимость, долл. США	Примечание
--------	--------------	------------	----------------------	----------------------------	------------

Комплект оборудования для конверсии заливочной машины					
1.	Новый узел дозирования полиола	2			
1.1	Аксиально-поршневой насос высокого давления в специальном антикоррозионном исполнении.	2			Насос может быть постоянного или переменного действия в зависимости от изначальной комплектации машины
1.2	Эластичная муфта	2			
1.3	Манометр низкого давления	2			
1.4	Манометр высокого давления	2			
1.5	Расходомер шестеренчатого типа из нержавеющей стали	2			
1.6	Опорные конструкции и фланцевые элементы	К-т			
1.7	Кабельная проводка	К-т			
1.8	Крепежные соединительные элементы	К-т			
2.	Форсунка в специальном, антикоррозионном, исполнении для заливочной головки	НД			
	ИТОГО:		45000 – 50000	90000 – 100000	

Ориентировочная: стоимость оборудования, которое необходимо приобрести одному предприятию – производителю автомобильных фургонов сектора сэндвич-панелей, для осуществления конверсии на озонобезопасный метилформиат может составить от 90 – 100 тыс. долл. США (конверсия 2-х заливочных машин) до 135 – 150 тыс. долл. США (конверсия 3-х заливочных машин) и до 180 – 200 тыс. долл. США (конверсия 4-х заливочных машин). Дополнительные расходы предприятия на проведение дополнительных работ оцениваются от 5 до 25 тыс. долл. США.

1. Метод углеводородного вспенивания в производстве сэндвич-панелей позволяет добиться лучших характеристик пенополиуретана, повысить эксплуатационные характеристики готовых изделий, а также изготавливаемых из них конструкций:

- лучшее энергосбережение за счет высоких теплоизоляционных характеристик;
- высокая прочность за счет лучшей адгезии к металлическим листам панели;
- экономичность и технологичность конструкции за счет меньшего веса панели (облегчение транспортировки и строительства, снижение нагрузки на фундамент и т.д.);
- долговечность конструкции за счет устойчивости наполнителя к старению;
- высокие экологические и гигиенические свойства – по гигиеническим нормам разрешено применение ППУ в холодильной технике для хранения продовольственных продуктов и в ППУ не живут насекомые и грызуны;
- высокая химическая стойкость к воздействию агрессивных сред, что значительно расширяет сферу применения;
- низкое влагопоглощение – даже при нарушении герметичности соединений сэндвич-панелей между собой влагопоглощение материала составляет не более 3 %;

- высокая прочность – так как ППУ вспенивается в процессе изготовления сэндвич-панели, то готовая конструкция получается монолитной и высокопрочной;
- ППУ не подвержен гниению и распространению грибков и плесени;
- ППУ гарантированно не теряет своих характеристик в течение 10 лет. В последующие пять лет потеря теплоизолирующей способности составит не более 3-5 %;
- сооружения из сэндвич-панелей ППУ очень быстро возводятся – профессиональная бригада монтажников укладывает 120-130 м² в сутки.

2. Технологии на основе диоксида углерода и метилформиата позволяют снизить предполагаемые риски, связанные с использованием углеводородов на установках с периодическим циклом производства, но требуют определенного компромисса по характеристикам пеноматериалов: повышенная плотность и потенциально худшие теплоизоляционные свойства.

Глава 3. Перевод сектора производства предизолированных труб на озонобезопасные вещества и технологии с учетом международного опыта в этой сфере

Краткое описание сектора производства предизолированных труб

Конструкция предизолированных труб (предварительно изолированных труб) – представляют собой «сэндвич», состоящий из следующих слоев:

- напорная стальная внутренняя труба;
- специальный сигнальный провод системы оперативно-дистанционного контроля (СОДК), согласно ГОСТ 30732-2006;
- теплоизоляционный слой (обычно из вспененного пенополиуретана);
- защитная полиэтиленовая или металлическая оболочка.

Предизолированные трубы широко применяются в нефте-, газо-, паро- и мазутопроводах, а также для наземной и подземной бесканальной прокладки тепловых сетей и систем горячего водоснабжения в ЖКХ и промышленности.

В Западной Европе такие конструкции успешно применяются с середины 1960-х гг. и нормализованы Европейским стандартом EN 253:1994, а также EN 448, EN 488 и EN 489. Они обеспечивают следующие преимущества перед существующими конструкциями:

- повышение долговечности (ресурс трубопроводов) в 2-3 раза (до 30 и более лет);
- снижение эксплуатационных расходов на ремонт и обслуживание магистралей в 9 раз (удельная повреждаемость снижается в 10 раз);
- обеспечение высокой устойчивости к воздействию агрессивных веществ, входящих в состав грунтовых вод;
- снижение тепловых потерь в 2-3 раза;
- снижение капитальных затрат в строительстве в 1,3 раза;
- наличие системы оперативного дистанционного контроля за увлажнением теплоизоляции.

Следует также отметить возможность отказа от дополнительной гидроизоляционной обработки магистрали, что позволяет существенно снизить себестоимость выполнения работ по монтажу. Укладка труб с теплоизоляцией и защитой промышленного изготовления осуществляется бригадой сварщиков без использования специального оборудования.

Технические требования к предизолированным трубам и деталям трубопровода нормализованы в ГОСТ 30732-2001 «Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана в полиэтиленовой оболочке».

Этот стандарт был подготовлен с учетом следующих европейских стандартов, разработанных Европейским Комитетом по Стандартизации (CEN):

- EN 253-1994 «Трубопроводы сварные, предварительно изолированные для подземных систем горячего водоснабжения – Система трубопроводов, состоящая из стального магистрального трубопровода с полиуретановой теплоизоляцией и наружной оболочки из полиэтилена»;
- EN 448-1994 «Трубопроводы сварные, предварительно изолированные для подземных систем горячего водоснабжения – Сборная арматура из стальных разводящих труб с полиуретановой теплоизоляцией и наружной оболочкой из полиэтилена».

В стандарте значения показателей, касающиеся кажущейся плотности, прочности при сжатии при 10% деформации, теплопроводности, водопоглощения, объемной доли закрытых пор соответствуют указанным в европейских нормах. Кроме того, требования к пенополиуретану с точки зрения требований безопасности и охраны окружающей среды также соответствуют требованиям европейских норм: класс опасности, категория взрывоопасности производства, группа горючести пенополиуретана, требования по утилизации отходов, образующихся при производстве труб, их вывозу и захоронению.

Стандарт распространяется на стальные трубы и фасонные изделия с тепловой изоляцией из пенополиуретана в полиэтиленовой оболочке, предназначенные для подземной бесканальной прокладки тепловых сетей с расчетными параметрами теплоносителя: рабочим давлением до 1,6 МПа и температурой до 130⁰С (допускается кратковременное повышение температуры до 150⁰С).

С целью обеспечения максимальной эффективности (стоимость изоляции/тепловые потери) устанавливается определенная толщина тепловой изоляции из пенополиуретана для различных климатических поясов.

Для изготовления предизолированных труб используют стальные трубы наружными диаметрами от 57 до 1 020 мм, длиной от 6 до 12 м, соответствующие ГОСТ

550, ГОСТ 8731, ГОСТ 8733, ГОСТ 10705 и ГОСТ 20295, а также требованиям действующих нормативных документов на тепловые сети и федеральным нормам и правилам в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденным приказом № 116 от 25.03.2014 Ростехнадзора.

Стальные отводы, тройники, переходы и другие детали должны соответствовать требованиям ГОСТ 17375, ГОСТ 17376 и ГОСТ 17378.

Защитные кожухи обычно изготавливаются в виде тонкостенных труб (оболочек) из полиэтилена высокой плотности. Они предназначены для трубопроводов, непосредственно расположенных в земле, и обеспечивают их водонепроницаемость и механическую защиту. Для трубопроводов, расположенных над поверхностью земли, применяют защитную оболочку из оцинкованной стали с толщиной цинкового покрытия не менее 70 мкм.

Для изготовления гидроизолирующих труб-оболочек используется полиэтилен высокой плотности (далее – ПВП) марок 273-79, 273-80 и 273-81, классифицируемый как ПЭ 63. ПВП черного цвета является термостабилизированным и должен соответствовать ГОСТу 16330 (в некоторых случаях допускается применение ГОСТ 18599).

Европейские фирмы чаще используют полиэтилен ПЭ 80, имеющий более высокие показатели по минимальной длительной прочности и стойкости к распространению трещин.

В последнее время предизолированные трубы для тепловых сетей производятся с применением внешней оболочки из полиэтилена низкого давления (далее – ПНД). Этот материал отличается небольшим удельным весом, устойчивостью к воздействию коррозии, гниения и различных агрессивных сред.

Технология изготовления предизолированных труб:

- стальные трубы соответствующей длины и диаметра проходят дробеструйную обработку, которая обеспечивает удаление ржавчины, окалины и придает поверхности определенную рельефность, благодаря которой обеспечивается лучшее сцепление вспененного полиуретана и стали;

- стальная заготовка помещается в трубу-оболочку (полиэтиленовый футляр) и фиксируется так, чтобы обеспечить одинаковую толщину утеплителя по всему сечению конструкции. Длина наружной ПНД-оболочки несколько меньше трубы, благодаря чему оба торца внутренней трубы на закрыты на 15-200 мм (для обеспечения сварки трубопровода);
- полученную заготовку с помощью пенозаливочной машины заполняют ППУ-компонентами и вспенивателем и оставляют до полного затвердевания утеплителя. Для прокладки трубопроводов в особо сложных климатических условиях используют предизолированные трубы с греющим кабелем, который обеспечивает активную защиту магистрали от промерзания. Навивка кабеля осуществляется после дробеструйной обработки стальной трубы.

Все предизолированные трубы в обязательном порядке проходят технический контроль по следующим параметрам:

- плотность;
- прочность на сжатие при 10 %-ой деформации;
- объемная доля всех закрытых пор;
- водопоглощение при кипячении;
- прочность на сдвиг;
- теплопроводность.

Сварные соединения проходят стопроцентную проверку при помощи современного метода ультразвукового контроля, что является обязательным требованием перед реализацией.

Большинство производителей предизолированных труб в настоящее время уже перешли на использование в своих технологических процессах на диоксид углерода и воду, применяемых в качестве вспенивателя ППУ-изоляции. Временной альтернативой в рецептурах пенополиуретана на переходный период (до 2020 г.) потенциально могут быть системы с использованием ГХФУ-22, ГХФУ-142b, смеси ГХФУ-22 / ГХФУ-142b, смеси ГХФУ-22 и углеводородов (C₃ – C₆). Следует отметить, что применение этих веществ в качестве вспенивателей известно и апробировано, а их производство может сохраниться в достаточно приемлемых объемах. Важным обстоятельством является возможность использования этих веществ без замены применяемого в настоящее время предприятиями – производителями предизолированных труб технологического оборудования.

При детальном рассмотрении процесса вспенивания полиуретана в производстве предизолированных труб особо следует отметить роль вспенивающего агента, оказывающего непосредственное влияние на прочностные и термоизолирующие свойства конечной продукции. Вспениватели различаются по принципу действия:

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

Физические вспениватели – вещества, выделяющиеся в виде газа в результате физических процессов испарения или десорбции при повышении температуры или при

уменьшении давления. К физическим вспенивателям относятся низкокипящие летучие жидкости, алифатические и галогенсодержащие углеводороды.

Требования, которым должны соответствовать физические вспениватели:

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

В качестве физического вспенивателя пеноматериалов до 2000 г. широко применялся ХФУ-11, а в ряде технологических процессов – ХФУ-12 и ХФУ-113. Широкое распространение ХФУ в этом секторе объясняется их негорючестью, малой токсичностью, низкими коэффициентами диффузии в полимерных пленках, обусловленными сравнительно высокой молекулярной массой и плотностью, а также более низкими коэффициентами теплопроводности по сравнению с воздухом и рядом других газообразных веществ. Низкая теплопроводность ХФУ также обуславливает возможность проведения процесса вспенивания полимеров в условиях, близких к адиабатическим, что позволяет осуществлять более точное управление процессом полимеризации. После 2000 г. вместо ХФУ большинство потребителей стали использовать ГХФУ-141b, а в ряде случаев – смесь ГХФУ-22 / ГХФУ-142b. В последние годы, как это уже отмечалось выше, с появлением новых рецептур наиболее широкое распространение получили системы на воде и диоксиде углерода.

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

При подборе рецептуры для вспенивания необходимо учитывать содержание метанола в метилформиате – оно должно быть менее 2%. Посредством введения ингибирующих и противопожарных присадок в ее состав можно получить приемлемые показатели по коррозионной активности и воспламеняемости (свыше 61⁰C) готовой системы.

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

климатическое оборудование в Российской Федерации посредством передачи технологий» планируется апробировать технологию конверсии на метилформиат на ООО «НВП «Владипур», г. Владимир, специализирующемся на производстве готовых полиуретановых систем. Представляется, что такой подход позволит решить проблему конверсии предприятий, работающих на «непредпентанизованных» заливочных машинах и не располагающих финансовыми ресурсами для замены / модернизации почти всего технологического оборудования в среднесрочной перспективе.

Анализ перспектив использования безопасных для озонового слоя и климата Земли вспенивателей в производстве предизолированных труб

В целом, для осуществления конверсии производства предизолированных труб (промежуточной или окончательной) на озонобезопасные технологии могут применяться:

- Диоксид углерода и вода;
- Углеводороды (циклопентан, н-пентан);
- Метилформиат (рецептура Ecomate Systems);
- Гидрофторуглероды (ГФУ-245fa, ГФУ-365mfc, ГФУ-134a);
- Гидрофторолефины (ГФО-1234ze и ГФО-1233zd).

В развитых странах отраслевым стандартом в части вспенивателя является озонобезопасный циклопентан, обеспечивающий наилучшие характеристики предизолированных труб. Следует отметить, что для использования циклопентана потребуются по меньшей мере частичная замена технологического оборудования (если оно было изготовлено в «предпентанизованном» исполнении), а также осуществление дополнительных противопожарных мероприятий, связанных с использованием огнеопасных веществ.

Для внедрения рецептов на основе метилформиата потребуются частичная модернизация узлов оборудования, контактирующих с этим коррозионно-активным вспенивателем.

Производство ГФО-1234ze, обладающего нулевой ОРС и потенциалом глобального потепления (ПГП) = 1, будет развернуто рядом компаний (DuPont, Honeywell, Mexichem, Arkema). Его существенными преимуществами являются негорючесть, полная совместимость с оборудованием, на котором применяется ГХФУ-141b, а также энергоэффективность получаемой теплоизоляции (на 8-10% по сравнению с циклопентаном и на 4-6% по сравнению с ГФУ-245fa). К существенным недостаткам этого вещества следует отнести его цену по крайней мере в ближайшие несколько.

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

Применение муравьиной (метановой) кислоты в качестве вспенивателя позволяет вдвое увеличить удельное газовыделение и, как следствие, снизить расход изоцианата. Однако к

недостаткам этого метода, аналогичным применению воды, добавляется выделение достаточно ядовитого оксида углерода ($\text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 30 \text{ мг/м}^3$).

Сравнение озонобезопасных альтернативных вспенивателей, рекомендуемых для применения в секторе производства предизолированных труб представлено в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Сравнение озонобезопасных альтернативных вспенивателей, рекомендуемых для применения в секторе производства предизолированных труб

Вспениватель	Преимущества	Недостатки	Примечание
Циклопентан и н-пентан	Низкий ПГП	Горючи	Высокие суммарные капитальные затраты, которые не приемлемы для предприятий малого и среднего бизнеса
	Низкие эксплуатационные затраты		
	Хорошие термоизоляционные и механические характеристики пеноматериалов		
ГФУ-245fa, ГФУ-365mfc/ГФУ-227ea	Негорючие	Высокий ПГП	Низкие суммарные капитальные затраты
	Хорошие термоизоляционные и механические характеристики пеноматериалов	Высокие эксплуатационные затраты	Отработанная технология
CO ₂	Низкий ПГП	Средние характеристики пеноматериалов: высокая теплопроводность и высокая плотность пены	Улучшенные рецептуры второго поколения, не увеличивающие плотность ППУ-изоляции по сравнению с ГФУ
	Негорючие	Высокие эксплуатационные затраты	Низкие суммарные капитальные затраты
Метилформиат	Низкий ПГП	Средние характеристики пеноматериалов: высокая теплопроводность и высокая плотность пены	Средние суммарные капитальные затраты (рекомендована защита от коррозии)
	Горюч, но в смесях с полиолами может быть негорючим	Высокие эксплуатационные затраты	
ГФО / ГХФО	Низкий ПГП	Высокие эксплуатационные затраты	Апробированная в последние годы технология

Вспениватель	Преимущества	Недостатки	Примечание
	Негорючие		Многообещающие показатели энергоэффективности (равны или лучше, чем у насыщенных ГФУ)
			Низкие суммарные капитальные затраты

КОНТАКТНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Министерство экономики Кыргызской Республики

Жылдыз Дуйшеева

Главный специалист

Телефон: +996 (312) 621 190

Факс: +996 (312) 661 837

E-mail: duisheeva@mail.ru

Государственное агентство охраны окружающей среды и лесного хозяйства при Правительстве Кыргызской Республики

Евгений Барыкин

Главный специалист

Телефон: +996 (312) 568 986

E-mail: jenia2004@mail.ru

Озоновый центр Кыргызстана

Марс Аманалиев

Руководитель

Телефон: +996 (312) 900 201

Факс: +996 (312) 900 204

E-mail: ecoconv@ozonecenter.kg

Координационный центр ЮНЕП

ЮНЕП отдел технологий, промышленности
и экономики

Халварт Коппен

Региональный координатор (Восточная Европа, Кавказ и
Центральная Азия)

Телефон: +33 1 4437 1432

Факс: +33 1 4437 1474

E-mail: halvart.koppen@unep.org