

Några generaliseringar om köldmediers egenskaper, del 2

I ett tidigare nummer av Kyla & Värme beskrev vi några generella trender angående köldmediers egenskaper. Vi visade att det finns en klar koppling mellan den kyleffekt man kan få från en given kompressor (givet slagvolymflöde) och mättnadstrycket. Om man väljer ett köldmedium med lågt tryck krävs alltid en större kompressor för att få en given kyl- eller värmeeffekt. Vi visade också hur värme- och köldfaktorn kan förväntas minska ju närmare kritiska punkten, dvs toppen av köldmediedomen in h - $\log(p)$ diagrammet, vi kommer. Slutligen visade vi att den kylprocess vi använder vid ångkompressionsprocessen har två typer av förluster jämfört med en ideal process: 1) Vi tar inte tillvara möjligheten att utvinna energi vid expansionen (strypförluster) och 2) vi hettar upp gasen under kompressionen till temperaturer över kondenseringstemperaturen, vilket innebär en förlust eftersom övertemperaturen skulle kunna utnyttjas för att utvinna arbete (överhettningförluster). Vi visade också att den första typen av förluster är betydligt mindre än den andra typen, samt att båda typerna är beroende av molekylernas storlek, eller egentligen av värmekapaciteten, C_p , för köldmediet uttryckt per kmol: Medan strypförlusterna minskar med ökande molekylstorlek (ökande C_p) så ökar överhettningförlusterna. Bara för ammoniak, den minsta och enklaste köldmediemolekylen, är de två förlusterna ungefär lika stora. Analysen den gången gjordes för en enkel process utan underkylning efter kondensorn eller överhettning före kompressorn. Underkylning ger alltid en ökad effektivitet för processen, men förbättringen blir olika för olika köldmedier.

Om vi jämför h - $\log(p)$ diagrammen för olika köldmedier ser vi att det är mycket stor skillnad mellan ångbildningsvärmerna. Fig. 1 visar köldmediediagram för ammoniak, propan och R134a. (Vi har valt att sätta temperatur på den vertikala axeln i stället för $\log(p)$ för att förenkla jämförelsen.) Tabell 1 visar ångbildningsvärmerna för några olika köldmedier, samt för vatten som jämförelse.

Tabell 1, Ångbildningsvärme för vatten och några olika köldmedier vid 0°C

Vatten	H ₂ O	2500	kJ/kg
Ammoniak	NH ₃	1262	kJ/kg
Propan	C ₃ H ₈	375	kJ/kg
Isobutan	C ₄ H ₁₀	354	kJ/kg
R134a	C ₂ H ₂ F ₄	199	kJ/kg
R1234yf	C ₃ H ₂ F ₄	163	kJ/kg
R12	CCl ₂ F ₂	153	kJ/kg

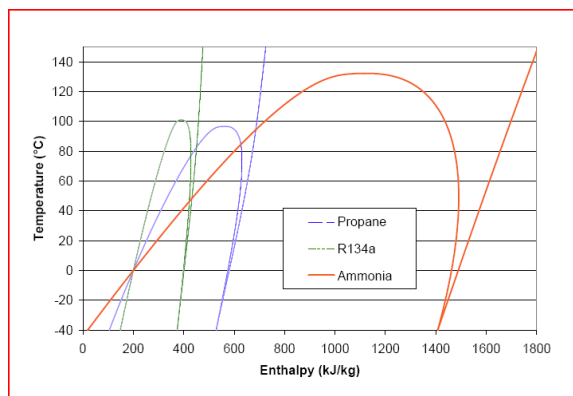


Fig. 1: Entalpi-temperaturdiagram för tre köldmedier.

Vi ser att värdena varierar från 2500 kJ/kg för vatten ner till 153 kJ/kg för R12, en faktor 16! Ångbildningsvärmerna är ju skillnaden i entalpi mellan mättad gasfas och mättad vätskefas, eller hur mycket värme som behöver tillföras för att överföra mättad vätska till mättad gas, dvs bredden på tvåfasområdet i diagrammet. Vad är det som gör att skillnaderna är så stora? Ett sätt att förstå vad som bestämmer ångbildningsvärmerna för ett ämne är att gå till termodynamiken. Ett samband kallat Clapeyrons ekvation kan visa oss hur ångbildningsvärmerna hänger ihop med andra storheter för köldmediet. Clapeyrons ekvation sägs vara en av termodynamikens grundpelare och gäller exakt. Det kan bevisas på flera sätt, bland annat genom att uttrycka arbetet som kan utvinnas ur en cirkelprocess

i tvåfasområdet på olika sätt. Utan att fördjupa oss i härledningen kan vi betrakta resultatet, enligt vilket ångbildningsvärmen r kan beräknas som

$$r = T \cdot (v'' - v') \cdot dp/dT$$

Här är T den absoluta temperaturen, v'' och v' volymiteterna, dvs hur stor volym ett kg av ämnet upptar, för mättad gas respektive vätska och dp/dT är ångtryckskurvans lutning, dvs hur mycket mättnadstrycket ändras per grads ändring av temperaturen. (Volymiteten är detsamma som $1/\text{densiteten}$). I tabell 1 jämförde vi ångbildningsvärmen vid samma temperatur, så uppenbarligen måste skillnaderna bero på något annat än temperaturen. För att förstå den sista termen, ångtryckskurvans lutning, så kan vi rita upp ångtryckskurvorna för medierna i tabell 1. Detta visas i Diagram 2.

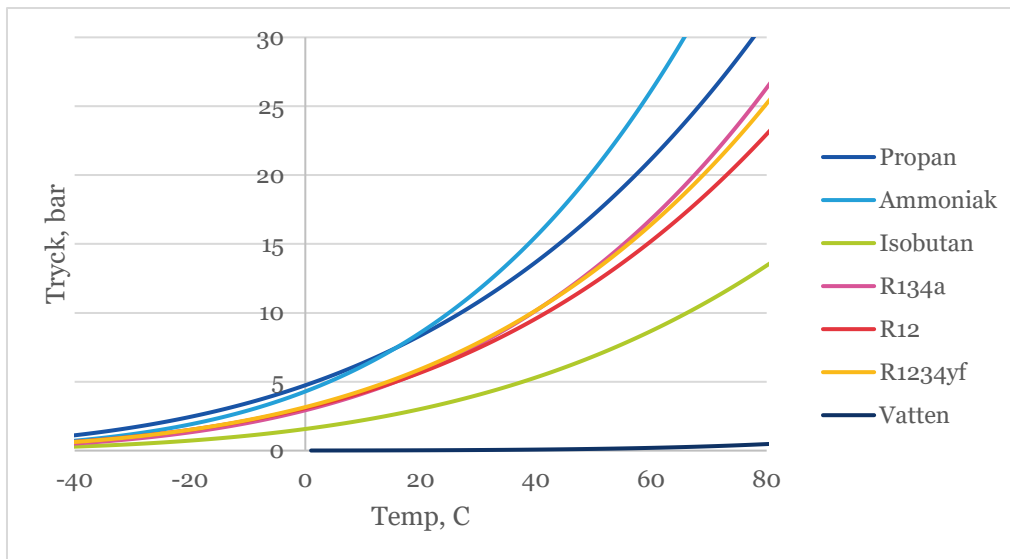


Diagram 2: Ångtryckskurvor för ett antal olika köldmedier.

Som framgår ökar lutningen med ökande temperatur på likartat sätt för alla medier. Detta betyder också att för de medier som har lågt tryck (vid en given temperatur) så är också ångtryckskurvans lutning låg. För vatten, som har ett mycket lägre tryck än de andra medierna, är också lutningen av kurvan lägst. Ammoniak och propan, som har de högsta trycken, har ungefär samma lutning vid 0°C. Trots detta har vatten den högsta ångbildningsvärmen och ammoniak har mer än tre gånger högre ångbildningsvärme än propan.

Om det inte är ångtryckskurvans lutning som är orsak till skillnaderna i ångbildningsvärme vid samma temperatur så måste det alltså vara skillnaderna i volymitet (dvs densitet) mellan vätska och gas som är den avgörande faktorn. Ett ytterligare bevis för detta är att jämföra R12, R134a, och R1234yf. Som vi vet introducerades R134a som en ersättare för R12, och R1234yf som en ersättare för R134a (i mobil AC). Orsaken till att dessa köldmedier kunnat ersätta varann är att de har så lika ångtryckskurvor (Fig. 2). Som vi nämnde inledningsvis så ger alla medier med samma ångtryck vid en given temperatur ungefär samma volymetriska köldalstring, dvs samma kyleffekt med en given kompressor. Eftersom ångtryckskurvorna är så lika så är också lutningarna nästan lika. Trots detta är ångbildningsvärmen för R134a nästan 30% större än för R12. Skillnaderna måste enligt Clapeyrons ekvation ligga i differensen mellan gasens och vätskans volymiteter.

Vi behöver nu undersöka vad det är som avgör densiteten för en gas och för en vätska. Låt oss börja med gasfasen. För "ideala" gaser gäller att en given volym gas, vid en given temperatur och ett givet tryck innehåller lika många molekyler oavsett typen av gas. Detta kallas Avogadros lag. Detta betyder att vid givet tryck och given temperatur kommer skillnader i volymitet mellan olika gaser enbart att bero på massan för varje molekyl. Massan, eller vikten, för molekyler brukar anges inte för enskilda molekyler utan för en kmol molekyler (där kmol är ett visst antal molekyler). Vi kallar detta för molmassan M . I tabell 2 visas molmassan för de medier vi tittat på tidigare. I tabellen visas också volymiteten v'' (m^3/kg) för gaserna. Vi ser att vatten har mycket högre gasvolymitet än de andra medierna och detta kan inte bara förklaras av att vattenmolekylerna har mindre massa än de övriga (utom ammoniak) utan måste framförallt bero på att vattenångan har så mycket lägre tryck än de övriga medierna. Gas av ammoniak och isobutan har liknande volymiteter vid samma temperatur trots att isobutan har mer än tre gånger större molmassa. Detta förklaras av att ammoniak har betydligt

högre mättnadstryck än isobutan. Rent allmänt kan vi notera att volymiteterna varierar stort. Vattenångans volymitet är mer än 3600 gånger större än för R12. Ammoniakens volymitet är mer än fem gånger större än för R12. Om vi istället tittar på volymiteterna för vätskefasen ser vi att skillnaderna är betydligt mindre. I vätskan har molekylerna direkt kontakt med varann och volymiteten förändras inte så mycket med tryck och temperatur. Skillnaden mellan medierna är inte så stor: En faktor 2,6 mellan propan som har den högsta vätskevolymiteten och R12 som har den lägsta. Medierna med högst molmassa har lägst volymitet, vilket verkar rimligt, men både ammoniak och vatten har, trots mycket låg molmassa vätskevolymitet mellan de syntetiska medierna och kolväten. Slutsatsen blir i vart fall att det är gasens volymitet som är helt avgörande för storleken av termen ($v''-v'$) i Clapeyrons ekvation eftersom vätskevolymiteten är liten jämfört med gasvolymiteten. I Tabell 2 har också införts värdena för ($v''-v'$) och för dp/dT så att vi enkelt kan jämföra storleken av de olika faktorerna.

		r (kJ/kg)	M (kg/kmol)	v'' (m ³ /kg)	v' (m ³ /kg)	$v''-v'$ (m ³ /kg)	dp/dT (Pa/C)
Vatten	H ₂ O	2500	18	204,717	0,001	204,716	44,8
Ammoniak	NH ₃	1262	17	0,289	0,001566	0,288	16300
Propan	C ₃ H ₈	375	44	0,097	0,001892	0,095	14650
Isobutan	C ₄ H ₁₀	354	58	0,235	0,001722	0,233	5640
R134a	C ₂ H ₂ F ₄	199	102	0,069	0,000772	0,069	10760
R1234yf	C ₃ H ₂ F ₄	163	114	0,057	0,00085	0,056	10850
R12	CCl ₂ F ₂	153	121	0,056	0,000716	0,055	10250

Att ammoniak har så stort ångbildningsvärme jämfört med de andra köldmedierna beror alltså både på att gasvolymiteten är hög på grund av låg molmassa och på att ångtryckskurvans lutning är stor, vilket tydligt framgår av Fig. 2. Att de syntetiska medierna har lågt ångbildningsvärme beror i första hand på hög molmassa, vilket ger låg gasvolymitet.

Följ gärna våra publikationer och få vårt digitala nyhetsbrev. Anmäl dig genom att följa länken www.energy.kth.se/ett_news.