

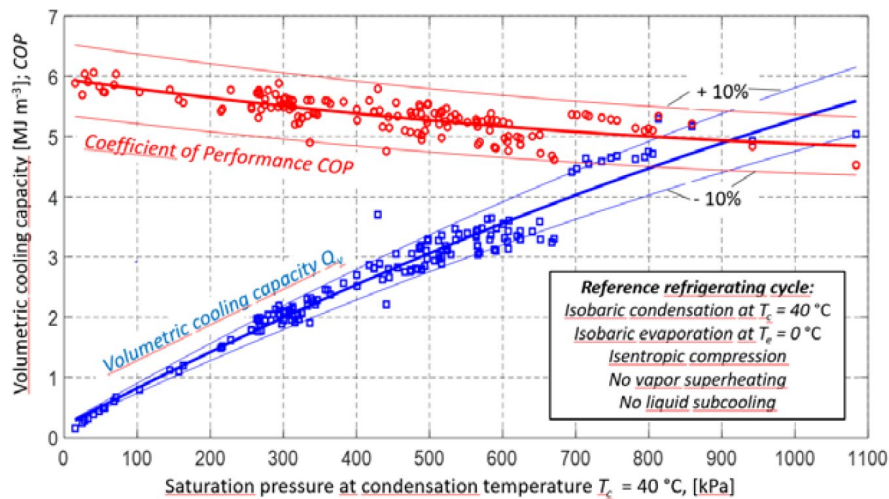
Några generaliseringar om köldmediers egenskaper

Vi har tidigare i den här spalten refererat de undersökningar som gjorts av NIST i USA [1] för att försöka hitta nya köldmedier genom att börja med en mycket stor databas med över 60 miljoner ämnen och sedan med hjälp av olika kriterier gallrat fram de som är mest lämpade som köldmedium. Slutsatsen av dessa studier har varit att det inte finns några helt nya ämnen som är lämpliga. I toppen på listan hamnar uteslutande ämnen som vi redan känner till och samtliga av dessa har redan testats som köldmedium. Vi har också visat att det är nästan omöjligt att finna något rent medium som både har låg växthuseffekt (GWP) och samtidigt inte är brännbart. (Undantaget är koldioxid, som för många tillämpningar kräver en trans-kritisk cykel.) Förklaringen är att båda egenskaperna är kopplade till antalet väteatomer i molekylen: Väte ger brännbarhet, vilket är ett tecken på reaktivitet, men reaktiva molekyler har kort livslängd i atmosfären och även om de bidrar kraftigt till växthuseffekten (har hög strålningsdrivning, "Radiative Forcing") så bryts de snabbt ner och försvinner ur atmosfären. Växthuseffekten (GWP) anges normalt som den totala effekten under en period av 100 år, så även om inverkan av ett utsläpp är stort direkt efter utsläppet så blir den totala effekten under 100-årsperioden liten om livslängden är kort.

Som vi också berättat försöker nu de stora kemiföretagen hitta köldmedieblandningar som har låg GWP och samtidigt inte är brännbara. Ett problem med blandningar är att de bara undantagsvis har en kok- eller kondensationspunkt vid ett givet tryck. Vi kan jämföra med glöggen! Om glöggen lämnas för länge på spisen börjar den koka, redan innan temperaturen når 100°C. Först kokar alkoholen bort, och ju mindre alkohol som finns kvar desto högre blir temperaturen på den kvarvarande glöggen. På samma sätt kokar först den mest flyktiga komponenten i köldmedieblandningen och när koncentrationen av denna minskar i vätskefasen så stiger kokpunkten. Vi säger att blandningen har en glide. Gliden kan vara större eller mindre beroende på vilka medier som blandas och beroende på i vilka proportioner de blandas. För att återgå till exemplet med glöggen (eller blandningen av vatten och alkohol): Som många vet går det inte att destillera alkohol ur en mäsik till högre koncentration än 96%. Detta beror på att vid denna koncentration är ångtrycket av alkoholen lika med ångtrycket av vattnet, dvs när blandningen kokas förångas lika mycket vatten som alkohol, och koncentrationen i ångan kommer att bli lika med koncentrationen i vätskefasen. Man säger att blandningen är azeotrop. På samma sätt finns azeotropa köldmedieblandningar, dvs sådana utan glide. Ett exempel är R502, en blandning av R22 (48,8 mass%) och R115 (51,2 mass%). Det finns också köldmedieblandningar med mycket liten glide, t.ex. R410A. Om gliden är mer än någon grad finns risk att detta påverkar systemets prestanda negativt, i vart fall om det inte anpassas för gliden. Mer om detta en annan gång.

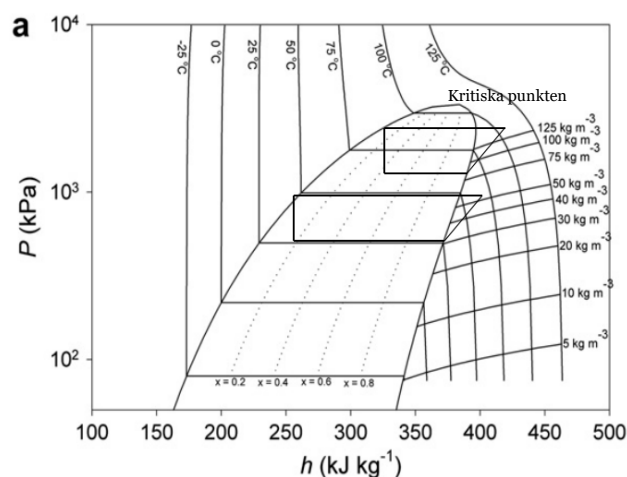
Låt oss nu lyfta blicken något från de enskilda köldmedierna och försöka dra generella slutsatser om köldmedier och deras egenskaper. Som vi vet ökar kapaciteten på en kylmaskin om förångningstrycket höjs. Detta beror på att densiteten för den gas som sugts in i kompressorn ökar med ökande förångningstemperatur och därmed ökar också massflödet. Högre massflöde ger högre effekt. Men hur blir det om man jämför olika köldmedier? Kan man tänka sig ett köldmedium som med en given kompressor (givet slagvolymflöde) ger hög effekt men har lågt förångningstryck vid en given förångningstemperatur? Svaret är inte uppenbart. Kyleffekten är ju beroende av massflödet, som beror av densiteten på gasen före kompressorn och densiteten är olika för olika medier vid en given förångningstemperatur. Kyleffekten beror också av förångningsvärmets som varierar kraftigt mellan olika medier. För att jämföra olika medier kan man tänka sig en kylprocess som arbetar mellan 0°C och 40°C, utan underkyllning eller överhettning, och i ett diagram avsätta den volymetriska köldalstringen mot förångnings- eller kondenseringstrycket för olika köldmedier. Det visar sig då att alla medier följer samma kurva. Detta visas i Fig 1, som kommer från en presentation av professor Cavallini förra sommaren [2]. De blå kvadraterna motsvarar syntetiska köldmedier, rena och blandningar, samt flera naturliga medier inklusive ammoniak, som fått nummer av ASHRAE. För zeotropiska blandningar (med glide) är kondenserings- och förångningstemperaturen definierade som temperaturen då ånghalten är 50%. Som framgår ligger nästan alla mediars kyleffekter inom 10% från kurvan som representerar medelvärdena. Slutsatsen av detta blir att det finns inga "magiska" köldmedier. För att få högre kyleffekt med en given kompressor måste man välja ett köldmedium med högre trycknivå (dvs lägre normal kokpunkt). För att bibehålla kylkapaciteten vid övergång från ett köldmedium till ett annat (utan byte av kompressor) behöver man hitta ett medium som har samma trycknivåer som det gamla. Ett bra exempel på detta är att R1234yf kan ses som ett dropin-köldmedium för R134a (och även för R12). Trycknivåerna blir nästan samma och så även kyleffekterna.

I diagrammet visas också processens ideala köldfaktor för samma medier. Även köldfaktorerna följer en tydlig trend: Lägre trycknivå (högre normal kokpunkt för mediet) kan förväntas ge högre köldfaktor. Skillnaden, kurvans lutning, är dock inte så stor som när det gäller kyleffekten och det är därför möjligt att hitta medier med högre trycknivåer som ger bättre köldfaktor än vissa andra medier med lägre tryck. Trenden är dock tydlig och kan förklaras av att medier med högre tryck arbetar närmare den kritiska punkten, dvs temperaturen vid toppen på domen i köldmediediagrammet, se Figur 2.



Figur 1: Volymetrisk köldalstring och köldfaktor som funktion av mättnadstryck i kondensorn vid 40°C kondenseringstemperatur för ett stort antal köldmedier. Från [2]

När vi närmar oss kritiska punkten kommer vätskans och gasens egenskaper att alltmer likna varann. Ånghalten efter expansionen blir högre samtidigt som förångningsvärmens blir mindre, vilket båda leder till mindre kyleffekt per kg cirkulerat köldmedium. Kompressoreffekten påverkas mindre och därmed sjunker köldfaktorn. Detta visas schematiskt i Figur 2.



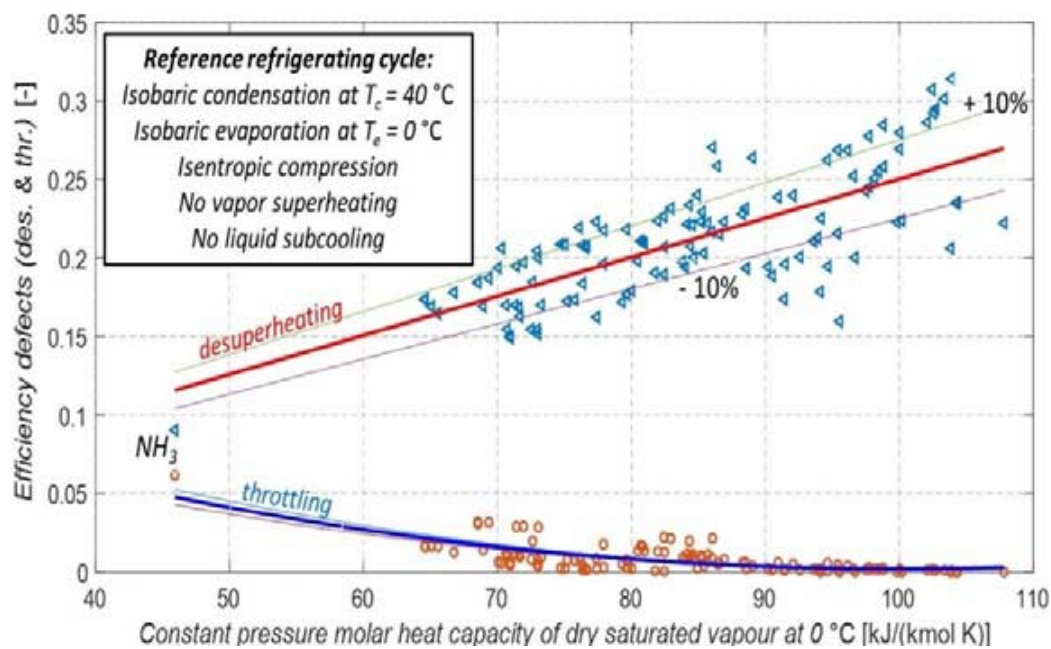
Figur 2: Schematisk bild av hur kylprocessen förändras närmare kritiska punkten.

Det bör tilläggas att slutsatsen baseras på en teoretisk analys av en ideal process. I verkliga processer kan skillnaden bli mindre, bland annat på grund av att högtrycksmedier ofta ger högre värmeövergångstal och lägre tryckfall, vilket delvis kompenserar för trenden för den ideala cykeln.

En annan intressant generell jämförelse mellan köldmedier gäller cykelförluster. Vi har lärt oss att ingen process som har värmeutbyte bara vid två konstanta temperaturer kan vara effektivare än Carnotprocessen. Denna består av två isotermer och två isentroper. Kylprocessen liknar Carnotprocessen i att temperaturen är konstant under kondensation och kokning, samt att kompressionen idealt är isentropisk, dvs utan förluster och utan värmeutbyte. Det finns dock två skillnader mellan Carnotprocessen och en kompressordriven kylprocess:

1. I expansionsventilen utnyttjar man inte möjligheten att utvinna arbete när mediet strömmar från ett högre tryck till ett lägre. Förutom att vi förlorar en möjlighet att ta ut ett arbete så innebär strypningen också att köldmediet har högre ånghalt efter expansionen än om arbete tagits ut, vilket ger lägre kyleffekt per kg medium. Professor Gustaf Lorentzen lär ha kallat denna förlust för "kylprocessens hemorrojder". Vi kan kalla dessa förluster jämfört med den ideala processen för strypförluster.
2. Vid kompressionen stiger temperaturen högre än till kondensationstemperaturen, vilket innebär en termodynamisk förlust. Man skulle (teoretiskt) kunna utvinna arbete med en motor som drivs av temperaturdifferensen mellan den överhettade gasen och kondenseringstemperaturen. Vi kan kalla dessa förluster för överhettningförluster.

Båda förlusterna beror av köldmediets egenskaper. Generellt gäller att båda är relaterade till den specifika värmekapaciteten för gasfasen vid konstant tryck, C_p uttryckt per mol av gasen. Värmekapaciteten är ett mått på hur mycket energi som behöver tillföras för att höja temperaturen en grad och är därmed ett mått på hur mycket energi som kan lagras i molekylen i form av rörelse, rotation och vibrationer. En komplex molekyl med fler atomer kan vibrera på fler sätt än en enklare molekyl och därmed lagra mer energi, vilket ger högre C_p . De nya köldmedierna är generellt mer komplexa än de som användes tidigare. Koldioxid innehåller tre atomer, ammoniak fyra, R12 och R22 har en kolatom med fyra andra atomer, R134a innehåller två kolatomer och sex andra atomer, R1234xx har tre kolatomer och sex andra atomer. Professor Cavallini har i samma artikel [2] som innehöll Figur 1 också visat hur de två typerna av förluster varierar med C_p , se Fig 3. Punkterna i diagrammet representerar samma köldmedier som i Figur 1 (med undantag för medier med påverkan på ozonskiktet) med förlusterna beräknade för den idealiserade cykeln mellan 0 och 40°C, utan underkyllning eller överhettning och med förlustfri kompression. Diagrammet visar för det första att överhettningförlusterna är mycket större än strypförlusterna för alla medier förutom för ammoniak där de två är nästan lika stora. Som framgår minskar strypförlusterna, men överhettningförlusterna ökar när värmekapaciteten ökar, dvs för mer komplexa molekyler. Det är också tydligt att de totala förlusterna ökar.



Figur 3: Förlusternas beroende av den molara värmekapaciteten vid konstant tryck, C_p , för mättad gas vid 0°C. Från [2]

Syftet med denna artikel har varit att peka på några generella slutsatser som kan dras om köldmediers egenskaper utifrån trycknivåer och molekylstruktur. Det finns fler liknande samband, men de får anstå till en annan gång.

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

Referenser

[1] Mc Linden M O, Brown J S, Brignoli R, Kazakov A F and Domanski P A 2017 Limited options for low-global-warming-potential refrigerants, *Nat. Commun.* **8** 14436

[2] Cavallini A, 2019, The state-of-the-art on Refrigerants, Proc 37th UIT Heat Transfer Conference, Padova