

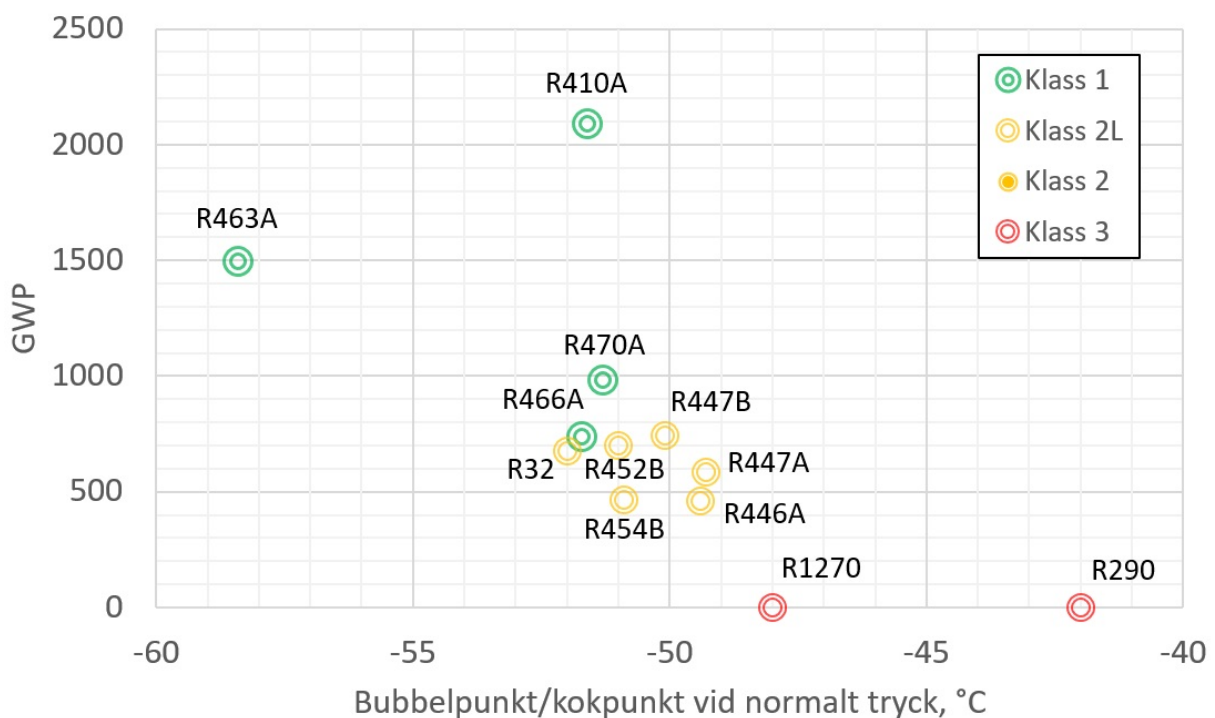
Nya köldmedier för kyl- och värmepumpsystem: nya alternativ till R410A

Med den här artikeln avslutar vi serien med artiklar där vi undersöker alternativen till våra mest populära HFC-köldmedier. I två tidigare artiklar har vi diskuterat de tillgängliga alternativen till R134a och R404A. Den här gången är alternativen till R410A i fokus.

R410A är ett köldmedium som har blivit populärt för användning i luftkonditioneringsapplikationer, där ozonnedbrytande R22 användes tidigare. Andra alternativ till R22 har också implementerats (t.ex. R404A och R407C), men egenskaperna hos R410A gjorde det möjligt att skapa mer energieffektiva och kompakta system. R410A är inte på något sätt en "drop-in"-ersättning till R22: de har helt olika ångtrycksnivåer vid samma temperaturer, och mineralolja kunde inte längre användas med R410A. R410A var därför ett alternativ till R22 för användning i nydesignade system.

R410A ersätts för närvarande gradvis av alternativ med lägre GWP. Ett antal alternativ har föreslagits under de senaste åren. Vissa av dem är utformade för att ersätta R410A med mindre justering av systemdesign, andra kräver fler ändringar (t.ex. ny kompressor), men medför ytterligare fördelar.

Lägre GWP-alternativen till R410A har mest förekommit i form av brännbara köldmedier och köldmedieblandningar. Tre icke-brännbara blandningar har emellertid också föreslagits (varav två - under det senaste året. Alla alternativ illustreras i figur 1, där varje prick representerar ett köldmedium med bubbelpunkt eller kokpunkt (x-axel, bubbelpunkt för R410A är $-51,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) och GWP (y-axel), samt ASHRAEs brännbarhetsklass (färgkod). Dessa alternativ diskuteras kortfattat i denna artikel.

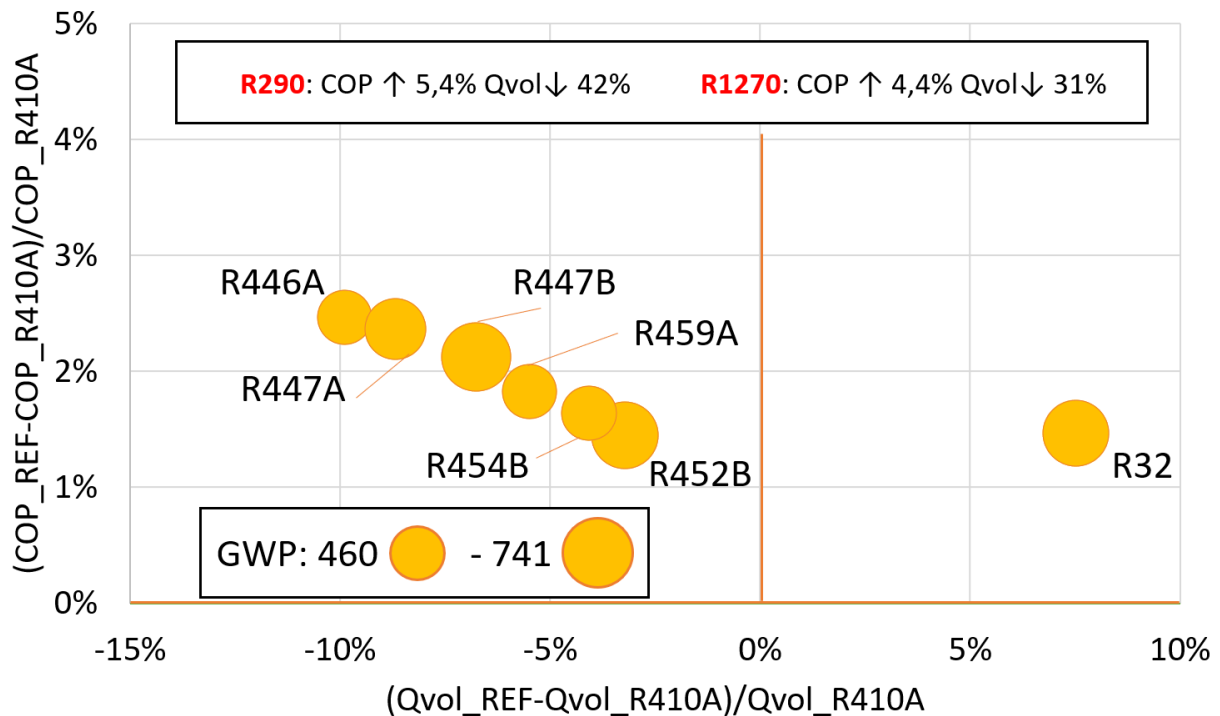


Figur 1. Alternativ till R410A med lägre GWP.

R410A: Brännbara alternativ

Prestandaegenskaperna i den teoretiska ångkompressionscykelanalysen har modellerats för nio brännbara alternativ. I denna jämförelse, som presenteras i figur 2, antas jämförbara temperaturer

för köldmedierna i förångare (10 °C) och kondensor (40 °C), en konstant volymetrisk (100%) och isentropisk (75%) verkningsgrad och 5 K överhettning och underkyllning.



Figur 2. Modellerad köldfaktor (COP) och volymetrisk köldalstring (Q_{vol}) för brännbara alternativ till R410A, relativt R410A.

Alla köldmedier som diskuteras här är brännbara så användningen av sådana köldmedier omfattas av säkerhetsföreskrifter vilka kan begränsa användningen av vissa köldmedier i system som kräver större mängder av köldmedier. Alla brännbara alternativ till R410A har ett GWP-värde på högst 741. Därför uppfyller de den framtida GWP-gränsen som fastställts i F-gasförordningen för köldmedier som ska användas i nya delade (split) luftkonditioneringsystem som innehåller mindre än 3 kg f-gaser (GWP <750).

R32 är det enda köldmedium som kan leverera högre kylkapacitet än R410A med något ökad energieffektivitet vid de modellerade förhållandena. Det är också det enda enkomponentköldmediet i säkerhetsklassen A2L. System och komponenter för användning med R32 har utvecklats aktivt sedan omkring år 2012. Nuförtiden kan R32 betraktas som etablerat köldmedium där ett antal experimentella studier bekräftar teoretiska resultat och visar att R32 är generellt mer energieffektivt än R410A och ger större kylkapacitet. Den största skillnaden jämfört med R410A finns i den ökade hetgastemperaturen vid användning av R32, vilket är begränsande för vissa driftsförhållanden eller kräver användning av kompressorer med avancerad design [1].

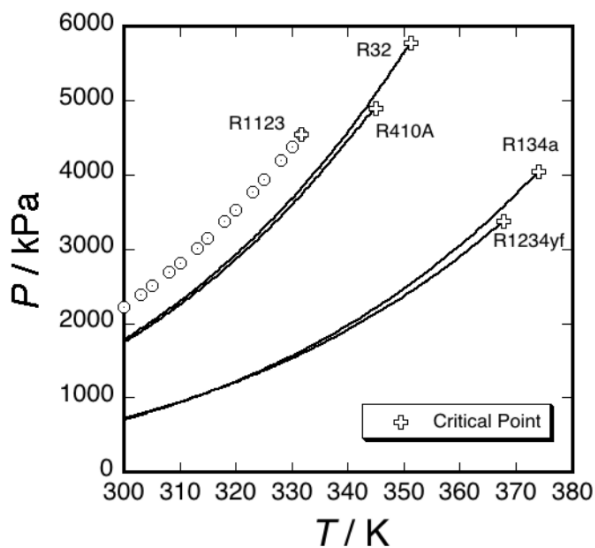
Två kolväten kan betraktas som köldmedier som lämpar sig för användning i nydesignade luftkonditionerings- och värmepumpssystem. Som naturligt förekommande köldmedier är de miljövänliga alternativ till R410A med mycket låga GWP nivåer och erbjuder den största förbättringen av energieffektivitet vid de modellerade förhållandena. Den betydande minskningen av volymetrisk köldalstring, som förväntas vid användning av dessa köldmedier, kan hanteras med lämplig omdesign. Deras höga brännbarhet (säkerhetsklass A3) begränsar emellertid mängden av köldmedium som är tillåtet för säker användning av ett system. Det har visats att det är möjligt att skapa ett värmepumpssystem som kan leverera upp till 10 kW uppvärmningskapacitet med så lite som

100 g propan i systemet, vilket indikerar att det är möjligt att möta ett stort kylbehov med en liten mängd propan [2].

Resten av köldmedierna är sex blandningar, där $68 \pm 1\%$ av R32 blandas med andra köldmedier för att förändra egenskaperna hos de respektive blandningarna. Användningen av komponenter med olika flyktighet har resulterat i betydande temperaturlöslighet för alla blandningar ($1-4 \text{ }^\circ\text{K}$ vid de modellerade förhållandena). Kompressorns hetgastemperatur höjs också något för alla alternativ ($4,2$ till $7,0 \text{ }^\circ\text{K}$ ökning), även om ökningen är lägre än för R32 ($+12,2 \text{ }^\circ\text{K}$).

R446A, R454B och R459A utvecklades av tre stora kemikalietillverkare för att erbjuda den största minskningen i GWP för A2L alternativ till R410A, där de alla har ett GWP på cirka 460. R452B designades för att efterlikna R410A, vilket möjliggör ett minimum av nödvändiga modifieringar vid användning av detta. R447A och R448A utvecklades som blandningar av R32, R1234ze(E) och R125, där en större andel icke-brännbar komponent R125 används i R448A, vilket minskar blandningarnas brännbarhet samtidigt som GWP-faktorn hålls något under 750-gränsen.

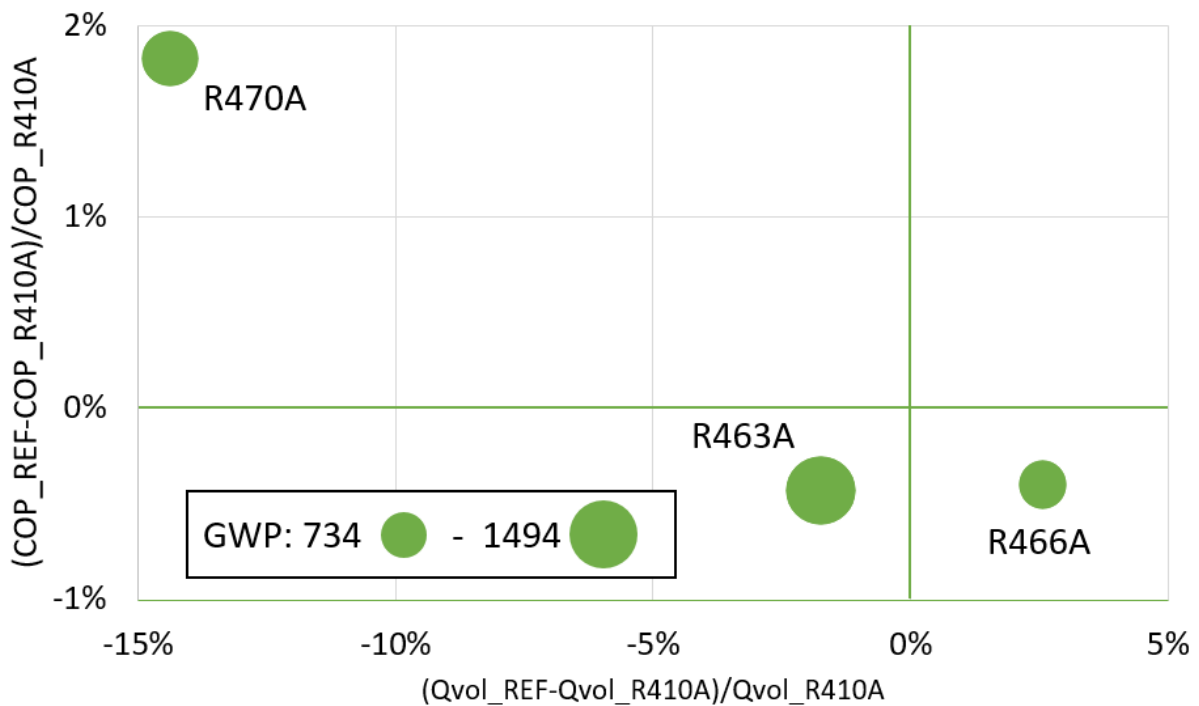
Det finns ytterligare alternativ till framtida ersättningar för R410A [3]. Som exempel, har R1123 föreslagits som ett köldmedium och en komponent i köldmedieblandningar vilka kan ersätta R410A. Dess kritiska temperatur är endast $58,6 \text{ }^\circ\text{C}$ och ångtrycksnivåerna är höga i förhållande till R410A (se figur 3). Det är emellertid ännu inte standardiserat på grund av otillräcklig information om dess toxicitet [4] och farhågor om dess stabilitet som en rent köldmedium [5].



Figur 3. Ångtrycksdata för R1123 [6]

R410A: Icke brännbara alternativ

Endast tre icke brännbara R410A-alternativ har föreslagits hittills, två av dem har lagts till ASHRAE standard 34 så sent som för bara några månader sedan. Prestandaegenskaperna i den teoretiska ångkompressionscykelanalysen har modellerats för dessa tre icke-brännbara alternativ vid liknande förhållanden som för de brännbara köldmedierna. Modelleringsresultaten presenteras i figur 4 och diskuteras vidare nedan. De modellerade värdena i dessa fall är endast uppskattningar, eftersom tillförlitliga teoretiska egenskapsdata inte fanns tillgängliga vid skrivandet av denna artikel.



Figur 4. Modellerad köldfaktor (COP) och volymetrisk köldalstring (Q_{vol}) för icke-brännbara R410A-alternativ, relativt R410A.

R463A var den första blandningen som föreslogs med ett GWP på nästan hälften av R410A. Det är en blandning av fem komponenter med olika flyktighet (från CO_2 med NBP på -78 °C till R134a, med NBP på -26 °C). Som ett resultat kommer en temperaturglide på 7 °K att finnas under de modellerade förhållandena. Endast en liten variation i köldfaktorn, volymetrisk köldalstring och hetgastemperatur kan förväntas. Det rapporteras att R463A redan har antagits i vissa tillämpningar [7] [8].

R470A (GWP av 980) är det senaste tillskottet i ASHRAE 34 standarden. Det är den andra blandningen i den standard som består av sex komponenter med mycket olika flyktighet. Som ett resultat är temperaturglidningen under fullständig förångning och vid konstant atmosfärstryck hela $27,1\text{ °K}$. Vid så stor glide påverkas prestanda för ett system med R470A kraftigt vid utformningen av ett system, beroende på om det kan dra nytta av gliden eller inte. De prestandavärden som visas i figur 3 är endast för de modellerade förhållandena och kan endast användas som en indikation på möjlig verklig prestanda. Mer information om detta köldmedium finns på nätet [9].

R466A är det enda icke-brännbart alternativ till R410A som utvecklats med GWP-värde under 750. Det uppfyller alltså framtida krav som ställts för delade (split) luftkonditioneringsystem innehållandes mindre än 3 kg F-gaser enligt F-gasförordningen. På liknande sätt som R410A (en 50/50% blandning av R32 och den branddämpande substansen R125) består R466A av 49% R32 och 51% av branddämpande medel: R125 och R131I. Den färdiga blandningen förväntas ha liknande energieffektivitet vid något ökad volymetrisk köldalstring.

R131I (CF3I) är en känd substans och har tidigare betraktats som en komponent för köldmedieblandningar [10] [11]. R131I molekylen bryts lätt ned av ljus (vid våglängder $> 310\text{ nm}$, t.ex. solljus), vilket resulterar i en kort atmosfärisk livslängd för denna molekylen och därmed låg GWP (< 1). R131I består av kol, fluor och jod och är p.g.a. jod ett ozonnedbrytande ämne. Men på grund av sin korta livstid når bara en bråkdel av R131I-utsläpp det stratosfäriska ozonlagret. Det uppskattade ODP-värdet för R131I beräknas inte vara större än $0,008$ [10].

Den största oron är nedbrytningen av R13I1 som resulterar i mycket giftiga ämnen, såsom vätefluorid, vätejodid och karbonylfluorid. Toxiciteten av dessa ämnen har tidigare granskats i detalj [12]. Granskningen indikerar till exempel att amerikanska miljöskyddsbyrån EPA förbjuder R13I1 som ett branddämpande ämne för bostäder. På samma sätt som R410A, klassificeras R13I1 som en lägre toxicitetsklass "A" baserat på den tidsvägda genomsnittliga koncentration som nästan alla arbetstagare kan utsättas för upprepade gånger utan negativa effekter (med tanke på en normal åttatimmars arbetsdag och en 40-timmars arbetsvecka). För R13I1 rapporteras denna koncentration till 0,05 volymprocent, vilket är högre än det tröskelvärde på 0,04% som fastställs i standarder.

Sammanfattning

Av alla R22 ersättare har R410A tagit en nisch av en icke brännbar nära azeotrop (nästan ingen temperaturgliden) köldmedium med hög volymetrisk köldalstring lämplig för användning i kompakta luftkonditionerings-och värmepumpsystem. Att hitta ett låg GWP-alternativ som matchade R410A-egenskaper visade sig vara en svår uppgift. Inget alternativ matchar helt R410A med avseende på alla egenskaper. Valet av ett alternativ kommer i hög grad att drivas av de avvägningar som varje tillverkare och användare åläggs. Dessutom bör användningen av ett alternativ i ett specifikt system därför verifieras, företrädesvis genom experimentell validering av modellerade prestanda.

Om endast icke-brännbara köldmediuer övervägs är R463A en möjlig väg, men är fortfarande ett hög GWP-alternativ. R466A är ett lovande köldmedium och dess implementering kommer att vara beroende av att det antas av industrin, med hänsyn till ODP och konsekvenserna av dess höga reaktivitet. Annars kan R470A vara ett alternativ för system som kan funka med hänsyn tagen till en mycket hög temperaturglide. I vilket fall som helst bör verkliga systemprestanda för dessa alternativ kontrolleras ytterligare för att bedöma deras lämplighet som alternativ till R410A.

Bland de brännbara alternativen är ett större utbud av alternativ tillgängliga. Köldmediernas GWP är fortfarande ganska höga för de flesta alternativ i A2L-klassen. Dessa alternativ kan hjälpa till att gradvis ersätta R410A, men deras framtida pris och tillgänglighet kommer sannolikt att påverkas av konsekvenserna av ytterligare kvotreducering i F-gasförordningen. Alternativ i A3-klass (propan, propen) kan användas i liknande tillämpningar som R410A tillhandahålls ett system är utformat för att hantera deras lägre volymetrisk köldalstring och högre brännbarhet. Som ett resultat kan sådana system dra fördel av högre energieffektivitet och mycket låg GWP för dessa köldmedier. För en mer detaljerad diskussion av R410A-alternativen m.m. kan jag hänvisa till min doktorsavhandling [14] som enkelt kan laddas ned från bit.ly/köldmedier.

Källor

- [1] A. Mota-Babiloni, J. Navarro-Esbrí, P. Makhnatch and F. Moles, "Refrigerant R32 as lower GWP working fluid in residential air conditioning," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80, p. 1031–1042, 2017.
- [2] K. Andersson, E. Granryd and B. Palm, "Water to water heat pump with minimum charge of propane," in *13th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants*, Valencia, Spain, 2018.

- [3] M. O. McLinden, D. J. Brown, R. Brignoli, A. F. Kazakov and P. A. Domanski, "Limited options for low-global-warming-potential refrigerants," *Nature communications*, 2017.
- [4] ASHRAE, "SSPC-34: Designation & Safety Classification of Refrigerants. Draft Agenda - 6/14/2018. Toxicity subcommittee.," Houston, TX, 2018.
- [5] Y. Okamoto, "Tradeoffs and compatibilities of chemical properties in CpHqFrOs system," *Nature scientific reports*, vol. 9, no. 10487, 2019.
- [6] Y. Higashi and R. Akasaka, "Measurements of thermodynamic properties for R1123 and R1123+R32 Mixture," in *16th International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, Purdue, 2016.
- [7] Gasworld, "Chemours-Mitsui launches new low-GWP refrigerants R463A and R454C," 2018. [Online]. Available: bit.ly/kyla_R463A.
- [8] JARN, "Mitsubishi Electric Adopts R463A Refrigerant for Low-temp Applications," 2019. [Online]. Available: <https://www.ejarn.com/detail.php?id=59482>.
- [9] Refrigerant Solutions, "RS-53 (R470A)," 2019. [Online]. Available: <http://www.refsols.com/RS-53.html>.
- [10] S. Solomon, J. Burkholder, A. Ravishakara and R. Garcia, "Ozone depletion and global warming potentials of CF3I," *Journal of geophysical research*, vol. 99, 1994.
- [11] Y. Duan, L. Shi, M. Zhu and L. Han, "Thermophysical properties of a new environment friendly alternative — Trifluoriodomethane," *Journal of Thermal Science*, vol. 8, p. 73–78, 1999.
- [12] The National Academy of Sciences, Iodotrifluoromethane: Toxicity Review, Washington, D.C., 2004.
- [13] ASHRAE, "ANSI/ASHRAE Standard 34-2019. Design and safety classification of refrigerants," American National Standards Institute, Atlanta, GA, 2019.
- [14] P. Makhnatch, "New refrigerants for vapour compression refrigeration and heat pump systems: evaluation in a context of the requirements set by the F-gas Regulation and the Paris Agreement goals.," Stockholm, 2019.
- [15] P. A. Domanski, M. O. McLinden, I. H. Bell and G. T. Linteris, "NIST technical note 2014. Low-GWP alternative refrigerant blends for HFC-134a," 2018.