

## **Materialkompatibilitet och nya köldmedier**

*Konventionella hög-GWP-köldmedier byts ut och nya köldmedier och köldmedieblandningar introduceras ständigt. Vissa av dessa nya köldmedier föreslås dessutom ersätta köldmedier i redan befintliga system. Frågan är då huruvida dessa nya köldmedier är kompatibla med material som används för komponenter i ett kylsystem.*

Ett antal studier har utvärderat nya köldmedier som alternativ till traditionella och konventionella köldmedier. I sådana studier utvärderas köldmedierna mot ett antal kriterier, såsom deras miljöpåverkan och variation i termofysikaliska egenskaper. Andra viktiga kriterier är kemisk stabilitet och kompatibilitet med material som är i kontakt med köldmedierna i ett system. I den här artikeln tar vi en titt på metoder som används för att utvärdera materialkompatibilitet samt belyser några nyligen genomförda studier som utvärderar just kompatibilitet av olika material med några nya köldmedier.

### **Metoder som används för att utvärdera materialkompatibilitet**

Den standardiserade metoden för provning av olika material som används inom kylsystem beskrivs i ASHRAE/ANSI 97 Standard "Sealed glass tube method to test the chemical stability of materials for use within refrigerant systems" [1]. Standarden, som utvecklades med stöd och godkännande av American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers (ASHRAE), ses som ett accelererat screeningverktyg som kan ge värdefull insikt om systemmaterialets kemiska stabilitet.

I verkliga kylsystem utsätts olika material för köldmedier under långa tidsperioder och under varierande temperaturer och tryck. Standarden föreslår ett tillvägagångssätt för att påskynda samverkan mellan material, köldmedier och oljor genom att åldra köldmedier och material i förseglade rör under fastställda temperaturer och över viss tidsperiod. Rören, som generellt är gjorda av ett borosilikatglas, förses med olika material och köldmedium och förseglas för att sedan testas.

Medan temperaturen och tiden bestäms av experimentet används ofta ett typiskt temperaturintervall på 100-200 ° C. Ett exempel på typiskt använd tidsperiod, som används för smörjstabilitetstest, är 14 dagar, även om perioder upp till ett år eller längre har rapporterats.

Det sista steget i testproceduren är att analysera resultatet av åldrandet. Analysen innehåller ofta en visuell inspektion där rörets innehåll inspekteras och analyseras visuellt. Andra antagna analysmetoder som ofta utförs innefattar bland andra gaskromatografi och masspektroskopi.

Eftersom metoden med förseglade glaströr undersöker kompatibiliteten hos material och köldmedier som åldras under statiska förhållanden saknas det inslag av yttre påkänningar som mekanisk vibration, köldmedierörelse, som sannolikt återfinns i ett verkligt system under drift. För en mer realistisk utvärdering kan materialets kompatibilitet utvärderas på en komponent- eller på en systemnivå.

### **Kompatibilitet med nya köldmedier**

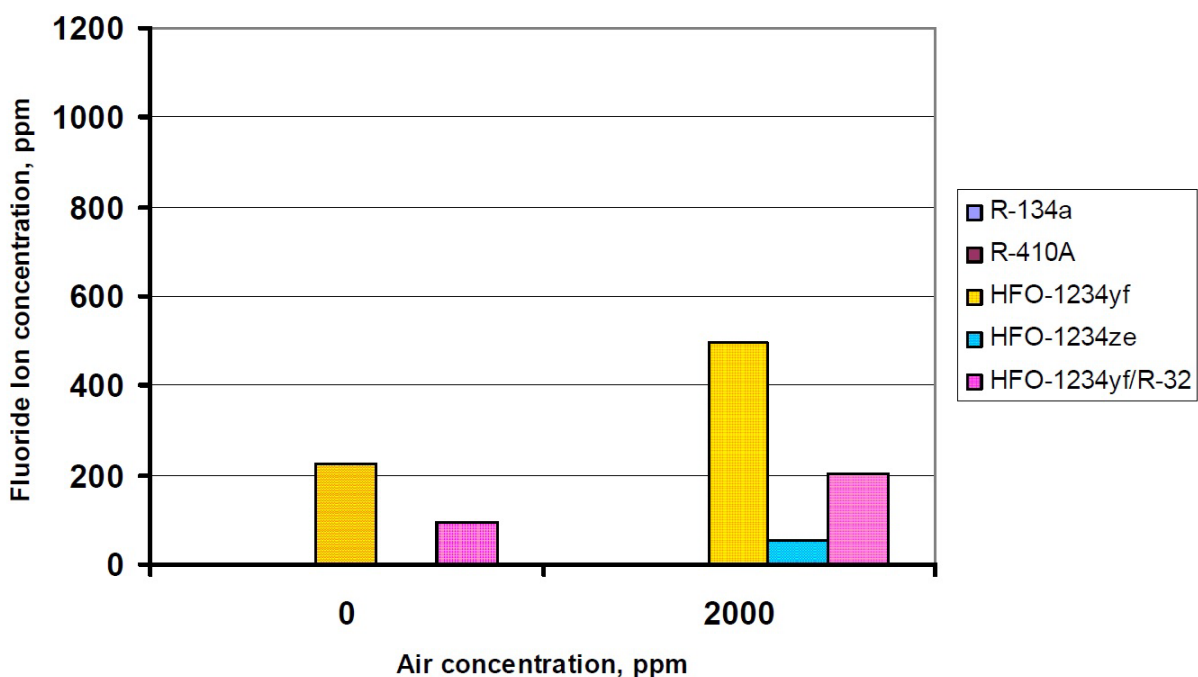
Några oberoende studier som utvärderar materialkompatibilitet med nya köldmedier har rapporterats. Studierna är inriktade på en materialkompatibilitetsutvärdering av R1234yf och R1234ze(E), som förutom att användas i ren form, är en typisk komponent i många nya

köldmedieblandningar. En undersökning av köldmedium R1233zd(E), som används i centrifugalkylare och lågtemperaturs Organiska Rankine Cykel-system har också rapporterats.

En omfattande studie har gjorts av Air-Conditioning, Heating and Refrigeration Institute (AHRI) i ett forskningsprojekt som genomfördes i två faser. Den första fasen av projektet har varit inriktad på termisk och kemisk stabilitet hos låg-GWP-köldmedier med smörjmedel [2]. Köldmedierna R1234ze(E), R1234yf och 50/50 R32/R1234yf har analyserats i kombination med två olika oljor, polyolester (POE) och polyvinyleter (PVE), samt en uppsättning av föroreningar (luft, vatten, luft och vatten). Resultaten har jämförts mot kontrollprover och även med referensköldmedierna R134a och R410A.

Köldmedienedbrytningen indikerades genom detektion av fluoridjoner efter åldring av köldmedierna. Det visades att små men detekterbara koncentrationer av fluoridjoner kunde observeras i prover med R1234yf (inklusive R32/R1234yf-blandning) och R1234ze(E), medan inga fluoridjoner detekterades i prover med R134a och R410A. R1234ze(E) visade sig generellt mer stabilt än R1234yf och R1234yf/R32-blandningen under förutsättningarna för studien.

Närvaron av luft och vatten har visat sig ha en negativ effekt på stabiliteten hos HFO-köldmedier, särskilt för R1234yf och R1234yf/R32 blandningen. Detta skiljer sig från fallet med R134a och R410A där ingen nedbrytning upptäcktes ens i närvaro av luft och vatten. Figur 1 visar en jämförelse av köldmedier åldrade med oljan PVE 32-A vid låg fuktighet med och utan luft, och det finns även resultat från andra tester i rapporten [2]. Studien är alltså en bekräftelse på att de testade HFO köldmedierna kan brytas ner i närvaro av luft och/eller vatten. Detta antyder att ytterligare tester krävs för att förstå potentiella risker med användning av HFO-köldmedier. .

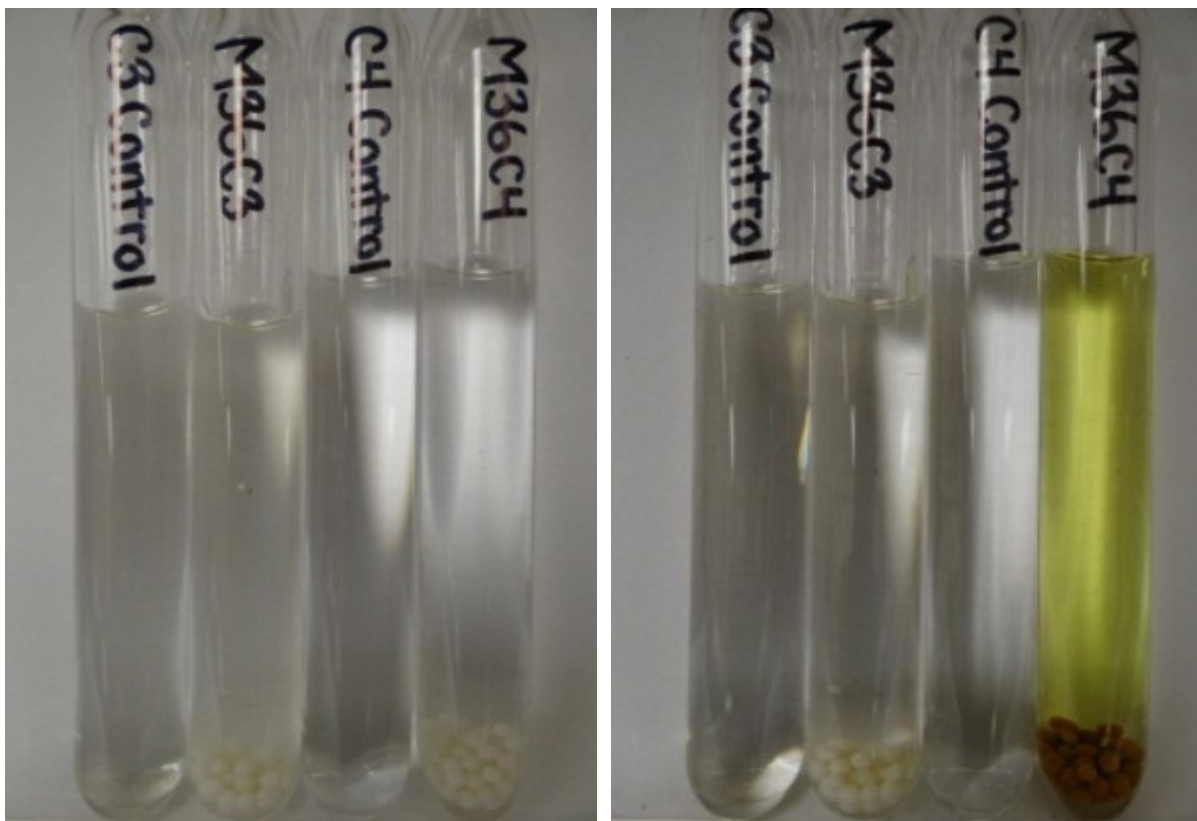


Figur 1. Jämförelse fluoridjonskoncentrationen i köldmedier åldrade med PVE 32-A-olja vid låg fuktighet (24 ppm vatten) [2]. Fluoridjonskoncentrationen är ett mått på sönderdelningen av köldmediet.

Projektet har fortsatt med en andra fas som har undersökt materialkompatibiliteten hos låg-GWP-köldmedier tillsammans med material som används vid konstruktion av typiska kylsystem [3]. Materialkompatibilitetsstudien har genomförts med R1234yf, R1234ze(E) samt deras

trekomponentblandning med R32. En uppsättning av material som användes i analysen bestod av olika typer av elastomerer, polymerer och andra material och listade i projektrapporten.

Medan bekymmer har rapporterats avseende materialkompatibiliteten hos de analyserade köldmedierna med specifika elastomerer, packningar och polymerer, antydde resultaten att många vanligt använda tättnings- och strukturpolymermaterial är troligt lämpliga för användning med R1234yf och R1234ze(E) även om interaktioner mellan esterbaserade material och R1234ze(E) kräver ytterligare tester. För kritiska tättningsmaterial rekommenderades det emellertid att utföra direkta jämförelser mellan köldmedier, eftersom det ansågs att olika bedömningskriterier kan tillämpas av andra aktörer än de som presenteras i studien. För mer specifika resultat från analysen hänvisar vi till projektrapporten [3] eller dess sammanfattning publicerad i konferenshandlingen [4].



Figur 2. Förslutet glasrörstest exempel. Vänster - före exponering. Höger - efter exponering.

Den senaste undersökningen avseende materialkompatibilitet finns sammanfattad i den nyare publikationen som redovisar materialkompatibilitet mellan polymerer och R1234yf, R1234ze(E) och R1233zd(E) samt R134a och R245fa, som används som referens. Dessutom analyseras R1234yf- och R1234ze(E)-blandningar med R134a (R450A respektive R513A) [5]. I publikationen diskuterar författarna olika mekanismer för fluid-polymer-interaktion som kan uppstå i ett kylsystem. Förutom en uppsättning kemiska processer diskuterades också effekter från fysiska mekanismer.

Studien ger sålunda värdefull information för förståelse av de processer som påverkar köldmediernas kompatibilitet med olika material. Till exempel sägs polariteten hos köldmediemolekylen ha en stor betydelse. Således är det elektriska dipolmomentet hos R1234yf nästan två gånger större än hos R1234ze(E). Detta trots samma atomer i båda köldmedierna. Skillnaden är ett resultat av deras olika strukturer. R1234yf har en koldubbelbindning med alla fluoratomer belägna på ena sidan, jämfört

med R1234ze(E) för vilket fluoratomer finns på båda sidor av koldubbelbindningen, Figur 2. Därför kan en skillnad i materialkompatibilitet mellan de båda köldmedierna förväntas.

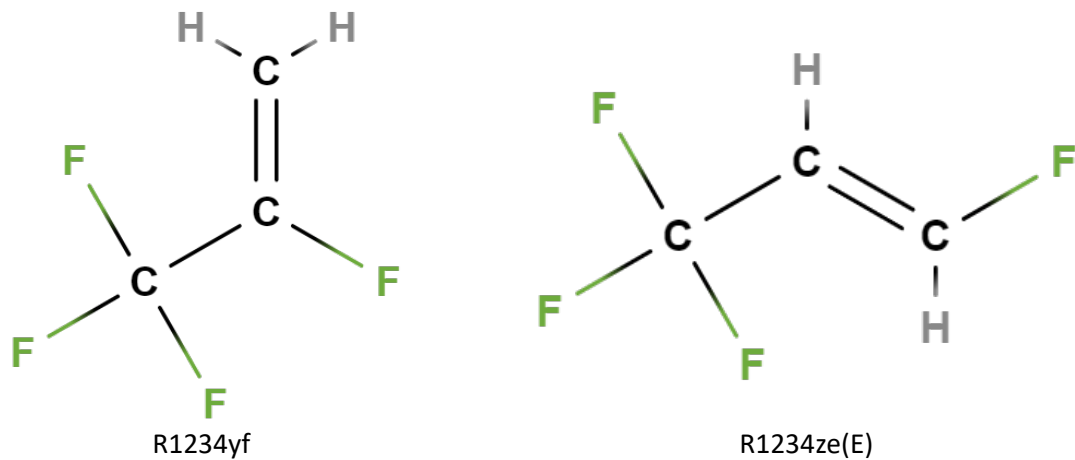


Figure 2. Structural formula of R1234yf and R1234ze(E)

Tabell 1 presenterar resultaten av materialkompatibilitetsstudien för två kompositioner av fluorgummi (FKM, t.ex. viton), två kompositioner av eten-propylendiengummi (EPDM), kloroprengummi (CR, t.ex. neopren), nitrilbutadiengummi (NBR), polytetrafluoreten (PTFE, t.ex. teflon) och polypropen (PP). Inverkan av olika fluid-polymerers interaktionsmekanismer undersöks också.

När det gäller R1234yf, R1234ze(E), R450A och R513A har inga signifikanta skillnader i deras materialkompatibilitetsegenskaper jämfört med R134a identifierats. R1233zd(E) visar emellertid signifikant olika materialkompatibilitetsegenskaper jämfört med R245fa (se tabell 1), trots att det ibland föreslås som dess drop-in-alternativ [6].

Tabell 1. Kompatibilitet hos undersökta polymerer och köldmedier [5]

Polymer	Mechanism	R245fa	R1233zd-E	R134a	R450A	R513A	R1234yf	R1234ze-E	POE
FKM 1	(1)	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	o
	(2)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(3)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(4)	x	xx	x	x	x	x	x	o
FKM 2	(1)	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	o
	(2)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(3)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(4)	x	x	x	x	x	x	x	o
EPDM 1	(1)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(2)	x	o	x	o	x	x	x	x
	(3)	x	xx	x	x	x	x	x	xx
	(4)	o	o	o	o	o	o	o	o
EPDM 2	(1)	x	x	x	x	x	x	x	o
	(2)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(3)	o	x	o	o	o	o	o	o
	(4)	o	x	o	o	o	o	o	o
CR	(1)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(2)	x	o	x	x	o	o	o	o
	(3)	x	x	x	x	x	x	x	x
	(4)	o	o	o	o	o	o	o	o
NBR	(1)	x	x	x	x	x	o	x	o
	(2)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(3)	o	x	x	x	x	x	x	x
	(4)	o	o	o	o	o	o	o	o
PTFE	(1)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(2)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(3)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(5)	x	x	x	x	x	x	x	o
PP	(1)	x	x	o	o	o	o	o	o
	(2)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(3)	o	o	o	o	o	o	o	o
	(5)	o	x	o	o	o	o	o	o

Legend: xx very pronounced influence, x pronounced or notable influence, o no or slight influence  
 good compatibility,  limited compatibility,  poor compatibility

## Sammanfattning

Kompatibiliteten av material med köldmedier är en viktig egenskap som gör att ett kylsystem kan fungera under lång tid. Ett misslyckande i att uppfylla kraven på materialkompatibilitet kan leda till sönderfall av t.ex. packningar, vilket i sin tur kan leda till exempelvis köldmedieläckage och elektriska kortslutningar och därmed utgör en säkerhetsrisk. Den kemiska sammansättningen av nya köldmedier skiljer sig från varandra och från konventionella HFC-köldmedier. Därför kan skillnader i materialkompatibilitetsegenskaper förväntas. Ofta kan bara en liten skillnad observeras och det hindrar inte att nya köldmedier används istället för de konventionella. I vissa fall är den observerade skillnaden i kompatibilitet signifikant. Det är därför nödvändigt att bekräfta materialkompatibiliteten hos nya köldmedier innan de används i gamla kylsystem.

Följ gärna våra publikationer och få vårt digitala nyhetsbrev. Anmäl dig genom att följa länken [www.energy.kth.se/ett\\_news](http://www.energy.kth.se/ett_news).

## Källor:

- [1] American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., *ANSI/ASHRAE standard 97-2007. Sealed glass tube method to test the chemical stability of materials for use within refrigerant systems*. Atlanta, GA, 2007.
- [2] N. Dung, R. W. Clark, and D. R. Hurst, "AHRTI Report No. 09004-01," 2012.
- [3] J. A. Majurin, E. Sorenson, S. J. Staats, W. Gilles, and S. A. Kujak, "AHRI Report #08007." 2014.
- [4] J. Majurin, S. J. Staats, E. Sorenson, and W. Gilles, "Material compatibility of HVAC&R system materials with low global warming potential refrigerants," *Sci. Technol. Built Environ.*, vol. 21, no. 5, pp. 491–501, Jul. 2015.
- [5] S. Eyerer, P. Eyerer, M. Eicheldinger, B. Tübke, C. Wieland, and H. Spliethoff, "Theoretical analysis and experimental investigation of material compatibility between refrigerants and polymers," *Energy*, vol. 163, pp. 782–799, Nov. 2018.
- [6] J. Yang, Z. Sun, B. Yu, and J. Chen, "Experimental comparison and optimization guidance of R1233zd(E) as a drop-in replacement to R245fa for organic Rankine cycle application," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 141, pp. 10–19, Aug. 2018.