

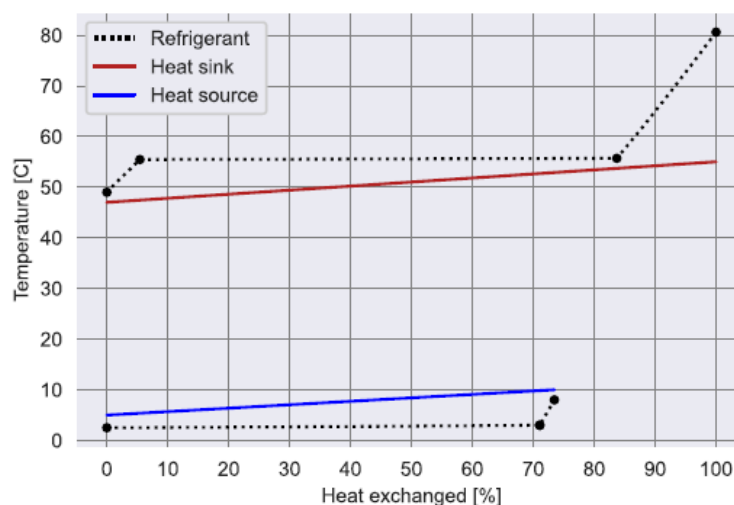
Kan blandningar av kolväten vara ett alternativt framtida köldmedium?

För ca 30 år sedan var det mycket diskussion på vetenskapliga konferenser om fördelar och nackdelar med att använda köldmedieblandningar i stället för rena medier. Då sökte man ersättare till CFC och HCFC-medier som skulle kunna användas utan ändringar i systemet, dvs medier som hade liknande ångtryckskurva som de medier som skulle fasas ut. Eftersom blandningarna ofta hade en glide uppstod frågan om detta kunde vara en fördel i vissa situationer. Som bekant föreslås nu många nya köldmedieblandningar i samband med att medier med hög GWP fasas ut. Kemiföretagens mål är att hitta blandningar som har låg GWP och samtidigt låg brännbarhet, förutom att ha ångtryck liknande existerande medier.

Det finns en klar motsättning mellan låg GWP och låg brännbarhet eftersom låg brännbarhet är kopplat till att molekylen är stabil, medan låg GWP är kopplat till att molekylen är instabil och sönderdelas av naturliga processer om den kommer ut. Det är alltså svårt att hitta ett icke brännbart medium som har lågt GWP. Ett sätt att uppnå detta är möjligen att blanda stabila ämnen med högre GWP med instabila ämnen med lågt GWP. Brännbarheten kan också minskas genom inblandning av koldioxid. Eftersom det finns närmast oändligt många möjliga blandningar är det lätt att förstå intresset för att försöka hitta blandningar som har önskvärda egenskaper: Lågt GWP och låg brännbarhet i kombination med lämpligt tryck.

Blandningar kan vara av två typer: zeotropa eller azeotropa. Om en azeotrop blandning förångas blir koncentrationen av komponenterna i den bildade gasen samma som i vätskan. Detta innebär att blandningen har en väl definierad kokpunkt som bestäms bara av temperaturen. Blandningen fungerar som ett rent medium och den har ingen glide. Om en zeotrop blandning förångas kommer den mest flyktiga komponenten att förångas snabbast, vilket innebär att kvarvarande vätska har en högre koncentration av den mindre flyktiga komponenten och en högre kokpunkt. Därmed får blandningen en glide, en temperaturskillnad mellan tillståndet då den första ångbubblan bildas och då den sista vätskedroppen förångas. Gliden kan vara stor eller liten, från mindre än en grad till 20 grader eller mer, beroende på komponenterna i blandningen.

Ett argument för att använda blandningar har varit att det är möjligt att matcha blandningens glide med temperaturändringen på värmekällan och värmesänkan i värmepumpen eller kylanläggningen. Detta kan teoretiskt sänka de termodynamiska förlusterna och höja köldfaktorn/värmefaktorn. I Fig 1 representerar arean mellan linjerna representerande köldmediets och värmebärarens/kölbärarens temperaturer en termodynamisk förlust. Genom att öka värmeväxlarnas areor kan temperaturdifferenserna, och därmed förlusterna, minskas, men med "rätt" glide kan areorna/förlusterna göras mindre än vad som är möjligt med rena medier utan glide. Detta förutsätter dock att medieströmmarna är motströms. Vid korsström, som i ett typiskt flänsbatter, är det svårare att utnyttja gliden för att minska temperaturdifferensen. En annan begränsning är att vi normalt behöver viss överhettning vid utloppet av förångaren. Med matchande glide kommer det att krävas större värmeväxlar-area för att åstadkomma överhettningen eftersom temperaturdifferensen mellan medierna är mindre. Detta kommer att trycka ner förångningstemperaturen något för att möjliggöra tillräcklig överhettning.

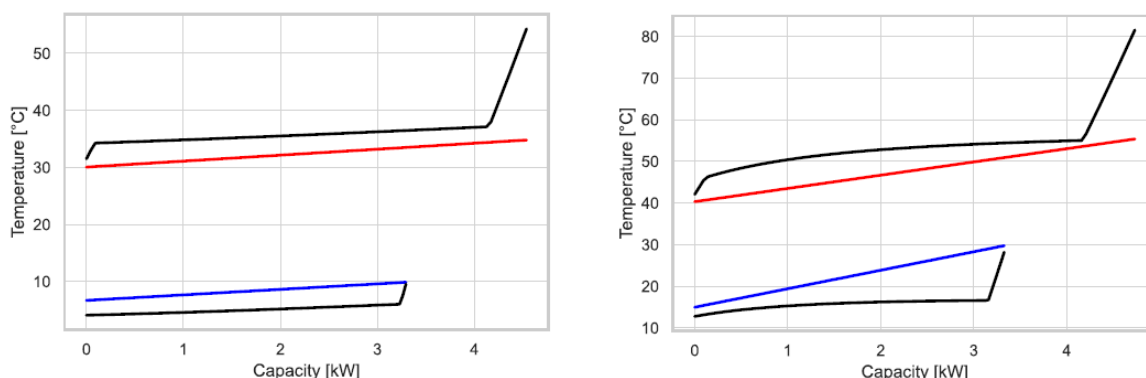


Figur 1: Temperaturprofiler i förångare och kondensor som de kan se ut för ett rent medium. Från [1]

Det finns också ett par andra problem med blandningar: Den första är att transportegenskaperna (värmeledningstal, viskositet) för blandningar är sämre än vad som kan förutspås genom linjär interpolering mellan komponenternas egenskaper. Det andra är att värmeöverföringen försämras av ett massöverföringsmotstånd: Eftersom det mest flyktiga mediet förångas snabbast blir koncentrationen av detta medium intill vätskeytorna lägre än i den vätska som är längre från vätskeytorna. Koncentrationsskillnader i vätskan (och gasen) innebär ett diffusionsmotstånd som försämrar värmeövergången.

Koncentrationsskillnaderna mellan vätska och gas kan också leda till andra problem. Om systemet läcker kan koncentrationerna av det kvarvarande mediet avvika från de ursprungliga koncentrationerna. Vid efterfyllning är det svårt att återställa den ursprungliga koncentrationen. Man kan också få koncentrationsskillnader mellan olika delar av systemet orsakade av att vätska och gas inte färdas lika snabbt genom systemet.

Flera teoretiska studier har visat på de möjliga fördelarna med att använda blandningar med matchande glide, som beskrevs ovan. Dessa har dock oftast inte tagit hänsyn till försämrade transportegenskaper eller sämre värmeöverföring på grund av massöverföringsmotståndet. I början av augusti i år försvarade Matteo Caramaschi sin avhandling vid Danmarks Tekniska Universitet. I en serie artiklar har han undersökt möjligheterna att förbättra prestanda med blandningar av naturliga medier, både genom teoretiska modeller och genom experiment. Blandningarna han testade experimentellt var propan/CO₂, propen/CO₂, dimetyleter (DME)/CO₂ och propen/DME. Koncentrationerna av CO₂ i blandningarna var alltid liten, upp till 5 %. Gliden för blandningarna varierade mellan 2,5 och 8,3 K. Värmebärarens och köldbärarens temperaturändring varierade från mycket låg (in- och utloppstemperaturer 10/7 i förångaren och 30/35 i kondensorn) till mycket hög (30/15 – 40/55). Figur 2 visar två exempel med låg- resp hög temperaturändring. I båda fallen ser vi att köldmedietemperaturerna (svart) följer köldbärar/värmebärartemperaturerna väl på grund av gliden. I fallet med låg glide (vänster) ser vi också att överhettningen är låg och att temperaturdifferensen mellan inkommande värmebärare och utgående köldmedium är låg i förångaren. Utan glide skulle nödvändig överhettning lättare kunnat uppnås.



Figur 2: Temperaturprofiler i förångare och kondensor för två fall med låg resp hög temperaturändring på köldärare och värmebärare. Vänster: Propen/DME. Höger DME/CO₂. Från [1]

De experimentella resultaten visar att vinsten i värmefaktor med blandningar är mycket liten i fallet med små temperaturändringar på värmekälla och värmesänka. Å andra sidan var vinsten större i fall med stora temperaturändringar. Avhandlingen visar alltså att blandningar verkligen kan ge fördelar i vissa fall.

Försöken gav också mycket goda resultat i form av värmefaktor för DME och några av dess blandningar. Kanske är detta ett förbisett köldmedium! Vi får säkert anledning att återkomma till möjliga naturliga medier/blandningar i en senare spalt.

Björn Palm

Referens:

[1] Caramaschi, M. 2024, Experimental investigations and modeling of natural refrigerants in low-charge heat pumps. Ph.D. thesis, Danmarks Tekniska Universitet

