



Resurseffektiva kyl- och värmepumpssystem
samt kyl- och värmelager

Magnetokaloriska kylprocesser för konsumentprodukter

Slutrapport från Effsys Expand projekt P01

Förord

Detta projekt har utförts på KTH, Inst Energiteknik, Avd Tillämpad termodynamik och kylteknik. Projektet är en del av Energimyndighetens program Effsys Expand, och har till stor del finansierats av medel från Energimyndigheten inom ramen för programmet. Projektet har dock initierats av, och möjliggjorts genom finansiering från, Electrolux AB. Vi som arbetat med projektet, Behzad Monfared och Björn Palm, vill framföra vårt tack till både Energimyndigheten, programrådet för Effsys Expand som bedömde ansökningarna, och till Electrolux, speciellt dr Richard Furberg, för detta stöd.

Rapporten är skriven av Björn Palm, som varit handledare för Behzad Monfared, doktorand i projektet. Det bör poängteras att Behzad är den som genomfört den helt dominerande delen av arbetet. Som författare av slutrapporten vill jag rikta ett stort tack till Behzad som genomfört projektet på ett mycket självständigt och förtjänstfullt sätt. Ämnesområdet ligger delvis utanför de som tidigare behandlats vid institutionen vilket inneburit att Behzad själv fått bygga upp delar av den kunskapsbas som krävs för förståelse för, och analys av, processen.

13 Juli, 2018

Björn Palm

Projektansvarig, handledare

Sammanfattning

Magnetokaloriska processer har länge använts för att nå mycket låga temperaturer, nära absoluta nollpunkten. Under de senaste 10 – 20 åren har intresse också riktats mot att utnyttja processen som ersättning för kompressorkyla vid temperaturer omkring rumstemperatur. Ett motiv som ofta anges är att magnetkyla inte kräver användning av köldmedier med potentiell inverkan på ozonskiktet, eller bidrag till växthuseffekten.

Detta projekt initierades av Electrolux AB och förväntas ge svar på om, och i så fall under vilka förutsättningar, magnetokaloriska processer kan konkurrera med kompressorkyla och vilka tillämpningar som är bäst lämpade för denna teknik.

För att ge svar på dessa frågor har inom projektet en detaljerad datormodell av en magnetokalorisk process skapats. En prototyp av en kylapparat som skulle kunna användas i ett restaurangkylskåp av en specifik modell har också tillverkats. Prototypen har använts för att verifiera datormodellen.

Med hjälp av datormodellen har det också varit möjligt att undersöka alternativa utformningar av apparaturen, liksom att ändra andra parametrar och därigenom ta fram optimala lösningar under vissa givna förutsättningar. Modellen möjliggör också uppskattning av prestanda med magnetokaloriska material som ännu inte finns tillgängliga.

Projektet har resulterat i en doktorsavhandling med titeln *Magnetic Refrigeration for Near Room-Temperature Applications*. Avhandlingen försvarades framgångsrikt av Behzad Monfared vid KTH den 5 juni 2018. Den baseras på sex vetenskapliga publikationer, varav fyra är publicerade i vetenskapliga tidskrifter och en har presenterats på en vetenskaplig konferens. Den sista publikationen som skickades för publicering till en vetenskaplig tidskrift accepterades för publicering så sent som i augusti 2018. Varje publikation kan sägas redovisa en delstudie inom projektet. Två ytterligare konferensbidrag som inte finns med i avhandlingen har också skrivits, varav den ena i samarbete med kollegor på DTU.

I den första delstudien undersöktes miljöpåverkan av olika slag som är förknippad med magnetokalorisk kylning noggrant genom en livscykelanalys. I analysen förutsattes att energieffektiviteten för kompressorkyla och magnetkyla är desamma. I dagsläget finns inget som indikerar att magnetkyla skulle kunna bli mer energieffektivt än kompressorkyla för de applikationer som undersökts. Det förutsattes också att kompressorkylprocessen skulle använda isobutan som köldmedium, vilket är normalt idag för kylskåp. Livscykelanalysen indikerar, med givna antaganden, att övergång till magnetiska processer inte självklart ger någon minskning av miljöpåverkan.

Den andra delstudien behandlade den datormodell av den magnetiska processen som redan nämnts. Ett syfte med utvecklingen av modellen är att öka precisionen jämfört med tidigare modeller genom att ta hänsyn till mer detaljer än tidigare. Detta mål uppnås genom ett innovativt sätt att modellera värmeutbyte med omgivningen och genom att inkludera effekten av det magnetokaloriska materialet på styrkan av fältet som skapas av magnetaggregatet. Dessutom tar den nya modellen hänsyn till effekten av det bindemedel som används i vissa aktiva magnetiska regenerators för att hålla samman de små partiklar av magnetokaloriskt material som används i regeneratorsna.

En väsentlig del av modelleringen rör värmegenerering, värmeövergång och tryckfall vid strömning av värmebärare (vatten) genom regeneratorsna. För att få bästa möjliga effekt bör dessa byggas upp av olika skikt med olika kritiska temperaturer, Curie-temperaturer. Användning av datormodellen för att optimera valet av material för skikten visar att material med kritiska temperaturer som är lika med den cykliska genomsnitts-temperaturen hos de skikt där de används inte nödvändigtvis resulterar i önskad optimal prestanda. Valet av kritiska temperaturer för skiktens material är en viktig parameter som ska optimeras i studier med avsikt att förbättra ett systems prestanda. Resultatet pekar också på att den magnetokaloriska processen är mer beroende av ett specifikt temperaturintervall för att ge bra prestanda än kompressorkylprocessen.

Prototypen vid KTH var ursprungligen designad för att ersätta ångkompressions-systemet för ett restaurangkylskåp. Det kunde emellertid inte uppfylla de krav för vilka det ursprungligen utformats. Den ovan nämnda utvecklade simuleringsmodellen användes för att undersöka hur mycket prestandan kan förbättras genom att förändra valet av material, partikelstorleken, antalet skikt, frekvensen och flödes hastigheten av värmebäraren. Med andra ord undersöks möjligheterna till förbättring av prestandan utan att genomföra stora förändringar i systemet, såsom förändringar i regenerators geometri och i magnetaggregatet. Under processen undersöktes också effekten av bindemedel (för att hålla samman partiklarna i regenerators) på prestanda och begränsningar som är förknippade med bindemedlets egenskaper. Studien kunde inte visa att de ursprungliga målen för prototypen kan uppnås utan att ändra regenerators geometri och de befintliga magnetokaloriska materialen.

I nästa studie övervägdes mer flexibla val av regenerators geometrier och magnetokaloriska material. I den här delstudien undersöktes hur mycket de magnetokaloriska materialen måste förbättras för att magnetiska kylsystem ska kunna konkurrera med kompressorkyla vad gäller prestanda. För de två undersökta fallen är de magnetfältberoende egenskaperna hos befintliga materialen tillräckliga förutsatt att vissa andra problem, såsom låg mekanisk stabilitet och inhomogenitet hos egenskaperna, löses. Emellertid, för mer krävande designkriterier, såsom att ge stor kylkapacitet över en betydande temperaturdifferens samtidigt som de

magnetiska materialen används sparsamt, behöver de magnetfältberoende egenskaperna också bli bättre.

Ett mindre undersökt område för magnetisk kylning i rumstemperatur var föremål för en annan delstudie. I denna studie modellerades magnetiska kylsystem med Peltier-element som värmeventiler. Eftersom Peltier-elementen förbrukar elektricitet och pumpar värmen kan de modellerade systemen betraktas som hybrid-magnetokalorisk-Peltier-kylsystem. För sådana system modelleras i detalj det transienta beteendet hos Peltier-elementen tillsammans med de magnetokaloriska materialskikten. Parametrarna som påverkar det modellerade systemets prestanda är många, och optimering av dem skulle kräva en mer omfattande separat studie. Den preliminära studien som gjorts här ger emellertid inte lovande resultat. Vi tror därför att fokus bör läggas på system med passiva värmeventiler som inte kräver energi för att förflytta värme.

Under projektets gång har utvecklingen i den vetenskapliga litteraturen följts noga. Vi anser att den nyligen presenterade avhandlingen, som är en del av denna rapport, är bland det bästa och mest uppdaterade som finns att läsa inom området magnetokaloriska processer vid rumstemperatur. Projektet har genomförts utan förutfattade eller känslomässiga bindningar för eller emot någon av de två jämförda teknikerna, vilket inte alltid är fallet inom forskningsområdet.

Sammanfattningsvis kan konstateras att det i dagsläget inte är sannolikt att magnetokaloriska processer inom överskådlig tid har möjlighet att konkurrera med kompressorkyla för applikationer vid rumstemperatur. Bättre material, med större magnetokalorisk effekt och bättre mekaniska egenskaper, och/eller starkare permanent-magneter krävs. Dessutom är de miljömässiga fördelarna jämfört med kompressorkyla med låg-GWP köldmedier obefintliga, detta då magnetkyla kräver tillgång till sällsynta jordartsmetaller, för magneterna och för de magnetokaloriska materialen, som huvudsakligen kommer från gruvor i Kina. I samband med brytningen sker en inte oväsentligt miljöpåverkan. I framtiden kan möjligen nya typer av material minska denna påverkan.

Abstract

Magnetocaloric processes have since long been used to reach very low temperatures, close to absolute zero. During the last 10 – 20 years interest has also been directed towards using the process as a substitute for compressor cooling at temperatures around ambient. One motive which is often stated is that the magnetocaloric process does not require the use of a refrigerant with potential influence on the ozone layer, or which contributes to global warming.

This project was initiated by Electrolux AB and was expected to answer the question if, and under what conditions, the magnetocaloric process could compete with compressor cooling, and for which application this technology is best suited.

To be able to respond to these questions, a detailed computer model of a magnetocaloric process was developed. A prototype refrigeration system, designed to fit into a commercial refrigerator of a specific type, was also designed and built. The prototype was used to verify the computer model.

By use of the computer model it has also been possible to investigate alternative designs of the refrigeration system, as well as to change other parameters and thereby find optimal solutions for certain given conditions. The model also allows estimates of the performance with magnetocaloric materials which are still not available.

The project has resulted in a ph.d. thesis entitled *Magnetic Refrigeration for Near Room-Temperature Applications*. The thesis was successfully defended by Behzad Monfared at KTH on June 5 2018. The thesis was based on six scientific articles, of which four are published in scientific journals and one was presented at a scientific conference. The last article, submitted for publication in a scientific journal, was accepted as late as in August 2018. Each article covers one sub-study within the project. Two additional conference publications were written during the project time, but were not included in the thesis. One of these was written in cooperation with colleagues at DTU.

In the first study, different environmental impacts associated with magnetocaloric cooling was carefully investigated through a life cycle analysis. In the analysis, it was assumed that the energy efficiency of a compared compressor cooling system was the same as for the magnetocaloric system. To this day, there is no evidence that magnetocaloric processes could be more energy efficient than compressor cooling for the applications investigated. It was also assumed that the compressor cooling system would use isobutene as refrigerant, which is the normal case in today's refrigerators. The life cycle analysis indicates, under the given conditions, that changing to magnetic cooling does not give any obvious decrease in the environmental impact.

The second study focused on the computer model of the magnetocaloric process mentioned above. A specific purpose of developing the model was to increase the precision in the calculations compared to previous models by considering more details. This purpose was reached through an innovative mode of modeling the heat exchange with the ambient, and by including the effect of the magnetocaloric material on the strength of the field created by the magnet assembly. Additionally, the new model takes into account the effect of the binder, the glue, which is used in certain active magnetocaloric regenerators to keep the small particles of magnetocaloric material together.

An important part of the modelling concerns the heat generation, heat transfer and pressure drop during the flow of heat transfer fluid (water) through the regenerators. To reach the best possible performance, the regenerators should have different layers with different critical temperatures (Curie-temperatures). Use of the computer model to optimize the selection of materials for the different layers shows that materials with critical temperatures equal to the local average temperature during the cycle not necessarily results in the desired optimal performance. The selection of the critical temperatures for the materials in each layer is an important parameter which needs to be optimized for good performance to be reached. The results also show that the performance of the magnetocaloric process is more dependent on the specific temperature interval to give good performance as compared to the compressor cooling system.

The prototype at KTH was initially designed to substitute a compressor cooling system in a commercial refrigerator for restaurants. However, the system was not capable of reaching the performance levels for which it was initially developed. The computer model mentioned above was used to investigate how much the performance would increase by changing the selected materials, the particle size, the number of layers in the regenerators, the frequency and the flow of heat transfer fluid. In other words, it was investigated if it would be possible to enhance the performance without doing any major changes to the system such as changing the geometry of the regenerators or the magnetic assembly. During the investigation, the effect of the binder (glue), used to keep the particles together was also investigated, as well as limitations incurred by the properties of the glue. The study could not show that the original goals for the prototype can be reached without changing the design of the regenerator or changing the used magnetocaloric materials.

In the next study, a more flexible selection of the geometry of the regenerators and of the magnetocaloric material was considered. Specifically, it was investigated how much better the magnetocaloric materials need to be for the magnetocaloric system to be able to compete with compressor cooling in terms of performance. For the two investigated cases, the magnetic field-dependent properties of the existing material is sufficient, assuming that other problems, such as low mechanical strength, and

inhomogeneities of the material is solved. However, for more demanding applications, such as to give large cooling capacity over a large temperature differences, while the magnetocaloric materials is used scarcely, the magnetocaloric materials need to be better.

A less investigated area for magnetocaloric refrigeration at room temperature was the target for another study. In this study, magnetocaloric systems with Peltier-elements as heat valves were investigated. As Peltier modules use electricity to pump heat, these systems can be considered as hybrid-magnetocaloric-Peltier-refrigeration systems. For such systems, the transient behavior of the Peltier blocks together with the magnetocaloric layers of material was modelled in detail. The number of parameters influencing the modelled system's performance is high, and optimization of them all would require a separate study. The preliminary study done here, however, does not give promising results. We therefore believe that the focus for future development should be on passive heat valves not requiring external power to force the heat to flow.

För sådana system modelleras i detalj det transienta beteendet hos Peltier-elementen tillsammans med de magnetokaloriska materialskikten. Parametrarna som påverkar det modellerade systemets prestanda är många, och optimering av dem skulle kräva en mer omfattande separat studie. Den preliminära studien som gjorts här ger emellertid inte lovande resultat. Vi tror därför att fokus bör läggas på system med passiva värmeventiler som inte kräver energi för att förflytta värme.

Under projektets gång har utvecklingen i den vetenskapliga litteraturen följts noga. Vi anser att den nyligen presenterade avhandlingen, som är en del av denna rapport, är bland det bästa och mest uppdaterade som finns att läsa inom området magnetokaloriska processer vid rumstemperatur. Projektet har genomförts utan förutfattade eller känslomässiga bindningar för eller emot någon av de två jämförda teknikerna, vilket inte alltid är fallet inom forskningsområdet.

Sammanfattningsvis kan konstateras att det i dagsläget inte är sannolikt att magnetokaloriska processer inom överskådlig tid har möjlighet att konkurrera med kompressorkyla för applikationer vid rumstemperatur. Bättre material, med större magnetokalorisk effekt och bättre mekaniska egenskaper, och/eller starkare permanent-magneter krävs. Dessutom är de miljömässiga fördelarna jämfört med kompressorkyla med låg-GWP köldmedier obefintliga, detta då magnetkyla kräver tillgång till sällsynta jordartsmetaller, för magneterna och för de magnetokaloriska materialen, som huvudsakligen kommer från gruvor i Kina. I samband med brytningen sker en inte oväsentligt miljöpåverkan. I framtiden kan möjligen nya typer av material minska denna påverkan.

Innehåll

1	Inledning	1
2	Bakgrund	2
2.1	Tekniker för hushållskyla under 120 år	2
2.2	Beskrivning av den magnetokaloriska processen	4
2.3	Magnetkyla med aktiv elektronisk styrning av värmeflöden	7
3	Jämförelse av miljöinverkan	10
4	Datorsimulering av den magnetokaloriska processen	14
5	Optimering av materialet i regeneratorena	17
6	Ny design av regeneratorena	19
7	Nödvändiga krav på magnetokaloriska material för att uppnå prestanda liknande kompressorkyla	22
8	Simulering av system med värmeventiler	27
9	Måluppfyllelse	30
	Nyckelord	31
	Publikationer	32
	Referenser	34

1 Inledning

Denna rapport är slutrapporten för projekt P01 inom Energimyndighetens program *Effsys Expand*. Titeln för projektet är *Magnetokaloriska kylprocesser för konsumentprodukter*. Projektet har genomförts på KTH, Inst Energiteknik, Avd för Tillämpad termodynamik och kylteknik under ledning av professor Björn Palm. Huvuddelen av arbetet har dock genomförts av doktoranden Behzad Abolhassani Monfared.

Projektet initierades av Electrolux AB, som har intresse av att bevaka eventuella nya tekniker för alstring av kyla i sina produkter. En huvudfråga för projektet har därför varit om magnetkyla inom överskådlig tid kan komma att konkurrera med kompressorkyla för konsumentprodukter.

Projektet har som nämnts drivits som ett doktorandprojekt på KTH. Den detaljerade redovisningen av projektet finns därmed i form av en doktorsavhandling, samt i form av sammanlagt åtta publikationer som presenterats i vetenskapliga tidskrifter och vid vetenskapliga konferenser. Föreliggande rapport är därför att betrakta som en sammanfattning av avhandlingen och de vetenskapliga publikationerna, delvis skriven med avsikt att göra innehållet mer lättillgängligt. För den fullständiga redogörelsen av projektets resultat hänvisas i första hand till avhandlingen och i andra hand till de enskilda publikationerna.

2 Bakgrund

2.1 Tekniker för hushållskyla under 120 år

Alltsedan industrialiseringen och den därmed följande urbaniseringen har det funnits stora behov av att förse städernas växande befolkning med möjlighet att kyla livsmedel. Fram till 1920-talet gjordes detta med hjälp av is, som huvudsakligen samlades in från sjöar och floder under vintern och distribuerades under hela året. Att detta var en väl utvecklad industri framgår av Figur 1 och Figur 2.



Figur 1: Insamling av is

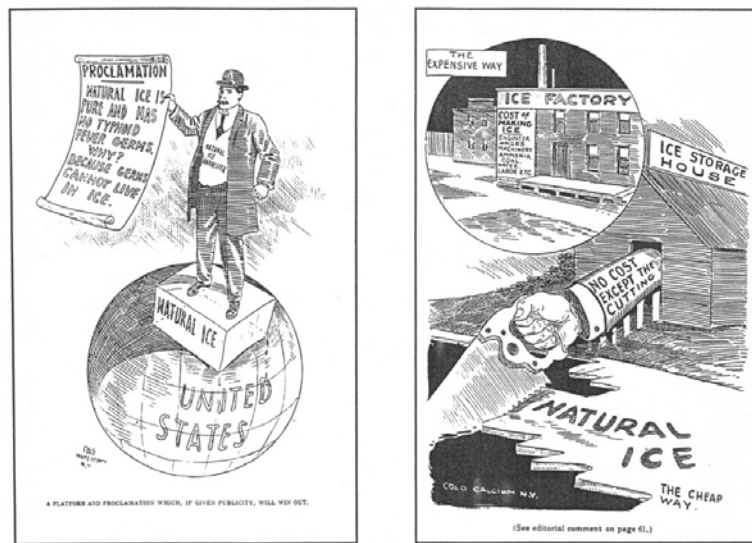


Figur 2: Distribution av is

Isen placerades i isskåp, inte olika dagens kylskåp, med ett väl tilltaget utrymme för den smältande isen. I början av 1900-talet fick den "naturliga" isen konkurrens från is framställd i stora kompressorkylanläggningar nära städerna. Från tidskriftsartiklar är det klart att konkurrensen mellan den nya och den gamla kylindustrin var hård, se

Figur 3. Vid denna tid användes för kompressorkyla enbart köldmedier som var antingen giftiga eller brännbara, eller både och. För större anläggningar var ammoniak dominerande, liksom idag. Bristen på lämpliga köldmedier, och det faktum att hermetiska kompressorer ännu inte utvecklats, gjorde att introduktionen av kylskåp för privat bruk gick långsamt. De kylskåp som först kom ut på marknaden använde metylklorid eller svaveldioxid som köldmedium. Under 1920 talet fanns

också minst en tillverkare som använde (iso)butan som köldmedium, dvs samma som används idag i nästan alla kylskåp i Europa.



Figur 3: Indikationer på stridigheter mellan gammal och ny kylindustri för 100 år sedan.



Figur 4: Första presentationen av det absorptionskylskåp som utvecklades av von Platen och Munters och tillverkades av Electrolux

År 1925 presenterades en ny typ av kylprocess för kylskåp, utvecklad av von Platen och Munters, ett värmedrivet, hermetiskt absorptionskylskåp utan rörliga delar. Detta fick stor framgång både nationellt och internationellt och kom, i Sverige, att dominera marknaden för kylskåp under lång tid, se Figur 4.

Något år senare utvecklades klor-fluor-karbonerna (CFC) under varumärket Freon. Detta innebar en revolution för kompressorkylskåpen, eftersom dessa medier varken var brandfarliga eller giftiga. CFC användes sedan nästan uteslutande i konsumentprodukter fram till 1992, då ett kylskåp med kolväten utvecklades av ett litet östtyskt företag i samarbete med Greenpeace. Orsaken var insikten om CFC-mediernas inverkan på ozon-skiktet, som gradvis växt fram från början av 1970-talet.

CFC-köldmedierna ersattes i många applikationer med HCFC (hydro-klor-fluor-karboner), som sönderdelas mycket snabbare i atmosfären och därmed har mycket mindre effekt på ozonskiktet än CFC. Även detta förbjöds i Sverige och på endel andra håll och ersattes av HFC (hydro-fluoro-karboner), som inte innehåller klor och därmed inte påverkar ozonskiktet. De flesta halogen-substituerade kolväten (CFC, HCFC, HFC) är starka växthusgaser, och eftersom växthuseffekten de senaste 20 åren visat sig vara ett alltmer överhängande hot så har sökandet efter nya köldmedier med låg växthuseffekt (GWP) blivit allt viktigare. Samtidigt, och av samma skäl, har också sökandet efter alternativa kylprocesser, utan behov av potentiellt farliga eller miljöbelastande köldmedier, intensifierats. Vissa företag har också sett möjlighet att lansera ny teknik, ungefär som skedde då Electrolux presenterade von Platen och Munters absorptionsprocess för kylskåp, och därmed ta marknadsandelar på den stora och attraktiva marknaden för vitvaror.

Att magnetisering och avmagnetisering kan användas för att åstadkomma kyla är känt sedan 1917, och enligt vissa källor sedan 1881 (Smith, 2013). Förståelsen för tekniken utvecklades under 1920-talet och 1933 användes den för att nå temperaturer under 1 Kelvin (Giauque & MacDougall, 1933). Möjligheten att använda tekniken även vid normala temperaturer visades först 1997 (Gschneidner & Gibson, 2001). Flera forskargrupper, både från akademien och från privata företag har sedan dess försökt utveckla tekniken till kommersiell användning. Några av de kommersiella aktörerna är Astronautics, Toshiba, Camfridge, GE och Cooltech. Prototyper har demonstrerats, men än finns inga kommersiella produkter även om sådana har utlovats. För drygt 100 år sedan började konst-is konkurrera ut natur-is för kylning. I samband med elektrifieringen av hemmen, och utvecklingen av för närmiljön ofarliga köldmedier, konkurrerades is-distribution för kylning av matvaror i hemmen ut av kompressordrivna kylskåp. Under en tid var också den alternativa tekniken med absorptionskylskåp dominerande, åtminstone i Sverige. Frågan som ställts i detta projekt är om vi nu står inför ytterligare ett teknikskifte, där den magnetokaloriska processen tar över hela eller delar av marknaden för kylskåp och frysar i hemmen.

2.2 Beskrivning av den magnetokaloriska processen

Den magnetokaloriska kylprocessen baseras på det faktum att temperaturen på vissa material stiger när de utsätts för ett magnetfält. Orsaken till detta kan förklaras på följande sätt: Vid en reversibel tillståndsförändring är entropin hos ett system

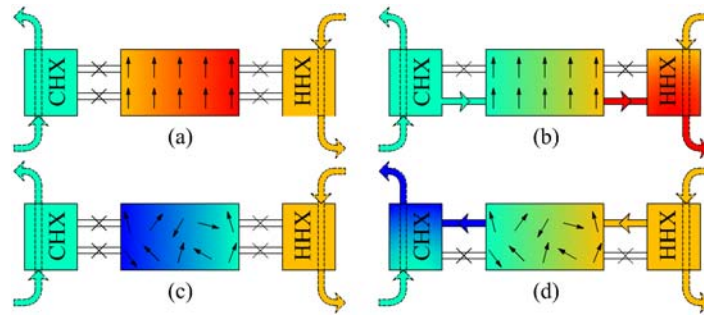
konstant, dvs lika före och efter förändringen. Entropin för ett magnetokaloriskt material kan dock beskrivas som summan av tre olika bidrag:

$$S = S_m + S_{lattice} + S_{electron}$$

Ekv. 1

Den första termen, den magnetiska entropin, är en funktion både av magnetfältet och av temperaturen. De andra två termerna är knappast alls beroende av magnetfältet och kan approximeras som enbart beroende av temperaturen: Högre temperatur motsvarar högre entropi. Detta betyder att om materialet utsätts för ett magnetfält så kommer termen S_m att minska (dvs den magnetiska oordningen i materialet minskar då materialets magnetiska dipoler ordnar in sig efter magnetfältet). För att summan av entropitermerna ska förbli konstant måste då de andra termerna öka. Eftersom dessa är kopplade till temperaturen betyder det att materialets temperatur stiger när fältet läggs på. När materialet nu blivit varmare än omgivningen kan det lätt kylas till omgivningens temperatur, medan fältet är påslaget. Om magnetfältet därefter slås av så kommer den magnetiska entropin (oordningen) att öka när dipolerna inte längre är inrättade efter fältet. Därmed minskar de övriga två termerna, vilket registreras som en temperatursänkning hos materialet. Materialet kan därmed absorbera värmeenergi från omgivningen och kyla denna. I praktiken är temperaturändringen i processen liten, varför flera steg måste seriekopplas för att tillräckligt stor temperatursänkning ska kunna nås för att processen ska vara praktiskt användbar.

Processen finns illustrerad i Figur 5. Rektangeln i mitten representerar en bädd/regenerator med det magnetokaloriska materialet genom vilket vatten kan pumpas fram och tillbaka mellan den kalla sidan, till vänster, och den varma, till höger. I a) har regeneratoren magnetiserats (dipolerna i en riktning, lågt S_m) och materialets temperatur har stigit. I detta skede sker ingen strömning av vatten genom regeneratoren. I b) pumpas tillräckligt med vatten genom regeneratoren för att den genererade värmen ska förflyttas till den varma värmeväxlaren till höger. I c) har magnetfältet tagits bort. Dipolerna återtar stokastisk fördelning, varför S_m , den magnetiska entropin, ökar. De övriga termerna i Ekv. 1 måste därmed minska, varför regenerators temperatur sjunker. I d) pumpas vatten åt vänster och den genererade kylan transporteras därmed till den kalla värmeväxlaren. Processen upprepas, och som indikerat i figuren uppstår en temperaturgradient i regeneratoren, vilken utnyttjas för att få en större temperaturändring mellan värmeväxlarna än vad magnetisering/avmagnetisering ger lokalt.



Figur 5: Principen för en magnetokalorisk process.

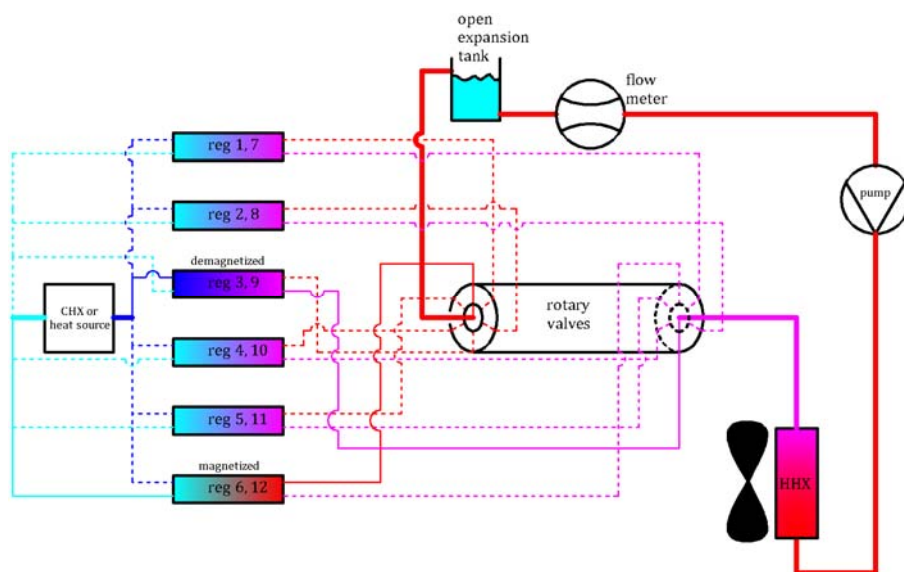
Magnetokaloriska material ger störst temperaturändring inom ett smalt temperaturintervall, nära den s.k. Curie-temperaturen. Från figuren kan man förstå att det då är fördelaktigt att låta regeneratoren bestå av skikt med olika material, där Curie-temperaturen är högre till höger och lägre till vänster. Eftersom många magnetokaloriska material är komplexa legeringar, är det möjligt att justera Curie-temperaturen genom att modifiera legeringens sammansättning.

Av figuren framgår också att högre frekvens, dvs fler ändringar av fältet och flödesriktningarna per tidsenhet, bör ge större kyl- eller värmeeffekt. I praktiken behöver man dock välja frekvensen så att värmeöverföring hinner ske mellan det magnetokaloriska materialet och det vatten som transporterar värmen. För att kunna utnyttja någorlunda höga frekvenser krävs att materialet består av mycket små partiklar, eller av mycket tunna folier. Det är också viktigt att flödeskanalerna för vattnet är smala så att inget vatten pumpas utan att värmas/kylas. I praktiken begränsas frekvensen till högst några Hertz.

För att realisera processen i en verklig apparat brukar flera regenerators arrangeras i ett cylindriskt skal, där vatten kan pumpas axiellt genom regeneratoren och magnetfältet växlas genom att en magnet i centrum av skalet roteras, se Figur 6. (Alternativt roteras skalet medan magnetkärnan är stillastående). Figur 7 visar en principskiss av den prototyp som använts i projektet. Denna har total plats för 12 bäddar/ regenerators. Notera ventilerna som styr genom vilken regenerator, och i vilken riktning, vattnet pumpas.



Figur 6: Foto av det cylindriska skalet med kanaler för bäddarna/generatorerna. Två av 12 fyllda i detta läge.

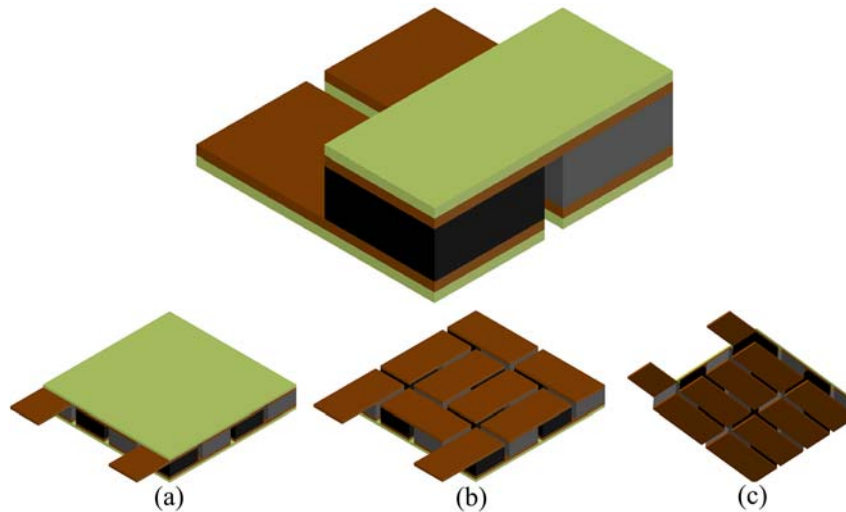


Figur 7: Principskiss över den prototyp som används i projektet.

2.3 Magnetkyla med aktiv elektronisk styrning av värmeflöden

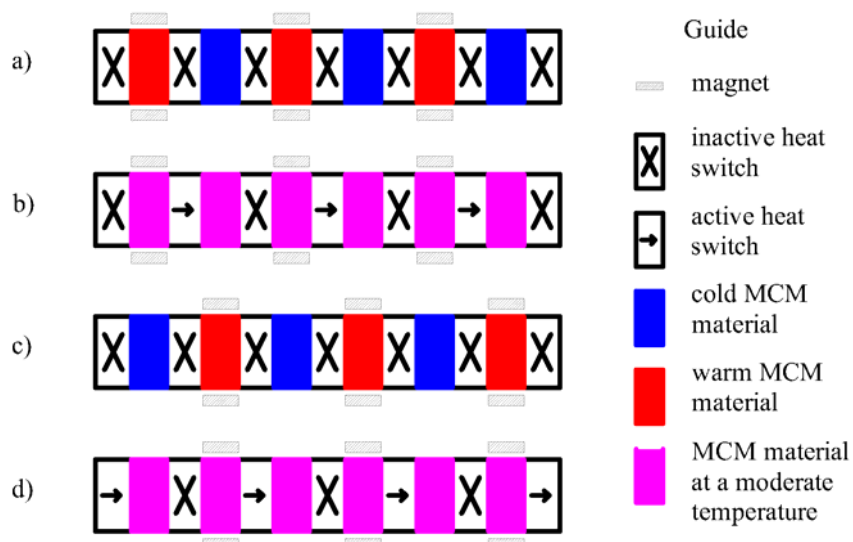
Som framgått av beskrivningen ovan används ofta vatten/vätska för att flytta värme i magnetokaloriska processer. En alternativ metod för att styra värmeflödet är att använda elektroniska aktiva "värmeventiler" eller termiska dioder. Med värmeventil avses en komponent som i ett läge leder/transporterar värme, men i ett annat läge är isolerande, och att växling mellan dessa lägen kan ske efter önskemål. Med sådana ventiler kan man tvinga värme att flöda i en viss riktning i en magnetokalorisk process. Ett sätt att realisera denna typ av värmeventiler är med hjälp av Peltierelement. Peltierelement kan liknas vid ett antal seriekopplade termoelement och består alltså av (halv)ledare av olika material som seriekopplas. Elementet byggs som en platta se Figur 8, där varannan koppling mellan materialen placeras på ena sidan, och varannan på den andra sidan av plattan. Om ena sidan hålls vid en temperatur och andra sidan vid en annan temperatur så kommer, med rätt

kombination av material, en spänning att genereras mellan kopplingens ändpunkter. Om istället en spänning läggs över elementet så kommer ena sidan av plattan att bli varm och andra sidan kall. Genom att lägga på spänning kan man alltså höja temperaturen på ena sidan och därmed förhindra att värme flödar in i elementet från denna sida. Detta är principen för hur Peltierelement kan tänkas användas som värmeventil i samband med magnetkyla.



Figur 8: Skiss av uppbyggnaden av peltierelement.

I en av delrapporterna undersöks denna process och detta är skälet till att principen beskrivs här. I Figur 9 beskrivs principen mer i detalj. Apparaten tänks bestå av ett antal celler med magnetokaloriskt material (MCM), med termiska ventiler emellan. För varje cell kan magnetfältet slås på och av individuellt.



Figur 9: Principen för en magnetokalorisk process med värmeventiler.

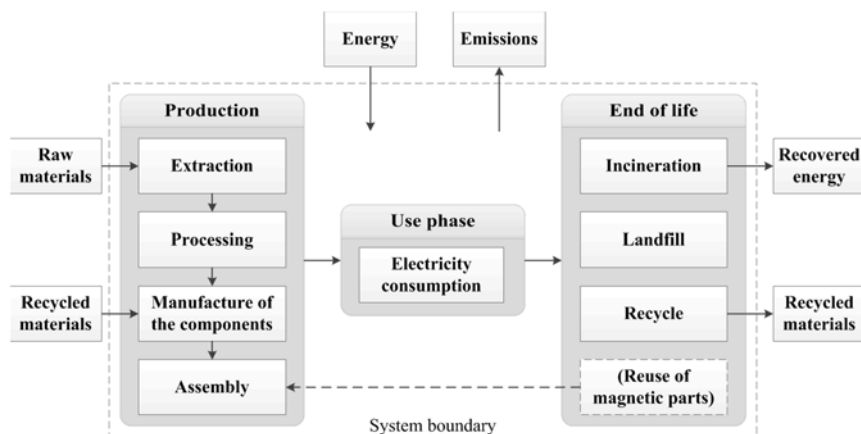
I a) är magnetfältet påslaget på cell 1, 3 och 5, varvid temperaturerna i dessa celler stiger. Alla värmeventiler är i detta läge stängda. I b) har ventil 2, 4 och 6 öppnats och temperaturutjämning sker mellan cell 1 och 2, 3 och 4 resp 5 och 6. I c) är alla

ventiler stängda och fältet är påslaget i cell 2, 4 och 6, vars temperatur stiger. I d) slutligen är ventil 1, 3, 5 och 7 öppna, och temperaturutjämning sker mellan omgivningen till vänster och cell 1, mellan cell 2 och 3, 4 och 5 resp mellan 6 och omgivningen till höger. Därefter börjar processen om från a). Resultatet blir att temperaturhöjningarna som genereras när fältet slås på i en given cell bara tillåts jämnas ut genom värmeledning åt höger i figuren, och värme pumpas alltså från omgivningen till vänster till omgivningen till höger.

3 Jämförelse av miljöinverkan

Som redan nämnts är ett ofta framfört motiv till övergång till magnetokaloriska processer att dessa arbetar utan köldmedier som potentiellt är farliga för miljön. När det gäller kylskåp och frysar för hemmen kan argumentet direkt kritiserars då denna typ av produkter som köldmedium nästan uteslutande använder isobutan eller annat kolväte utan nämnvärda effekter på den globala miljön. Inom projektet ansåg vi det ändå intressant att utreda miljöeffekterna av den magnetokaloriska processen jämfört med kompressorkyla. Detta gjordes i form av livscykelanalyser för två kylskåp med liknande prestanda men olika typer av kylsystem, ett med kompressorkyla och ett med magnetokalorisk kylprocess. Detta finns beskrivet mer i detalj i Kap 2 i avhandlingen, samt i artikel A (se lista över publikationer i slutet av rapporten. Artiklarna i sin helhet finns även som bilagor till rapporten).

Livscykelanalyserna gjordes med hjälp av ett kommersiellt datorprogram, SimaPro 7.3.3, som utnyttjar två databaser för ämnens miljöinverkan, ecoinvent database v2.2 och European Life Cycle Database (ELCD) v2.0. För analysen antas att kylskåpen hela tiden används i Europa och den tänkta elmixen är ett viktat medelvärde för 28 länder i Europa. Faktorer som ingår i analysen framgår av Figur 10.

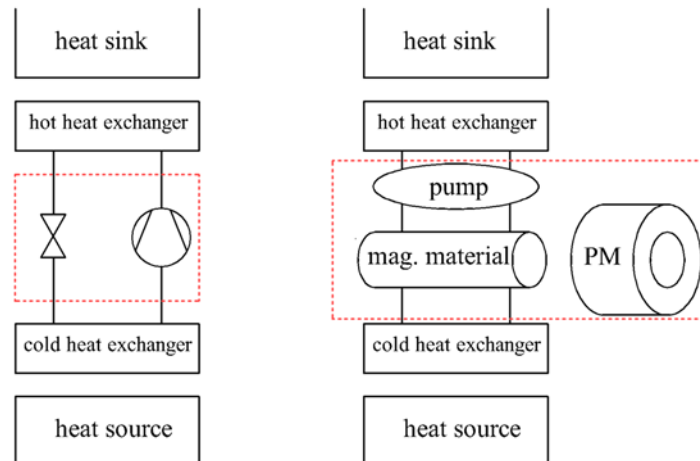


Figur 10: Principskiss över faktorer som ingår i livscykelanalysen

Analysen gjordes framåtblickande, och syftet var att besvara två frågor:

1. Om den magnetokaloriska tekniken utvecklas så att den kan ge samma funktionalitet och samma energieffektivitet som kompressorkyla, kommer den då att vara mer miljövänlig?
2. Vilka är de huvudsakliga bidragen till den magnetokaloriska processens miljöinverkan och hur kan dessa effekter begränsas?

Eftersom de två jämförda kylskåpen förutsattes ha samma funktionalitet och därmed ha många gemensamma komponenter så fokuserades analysen på de delar som skiljer systemen åt. Som framgår av Figur 11 ersätts kompressor, köldmedium och expansionsventil med magnetokaloriskt material, permanent magnet (PM), och en pump för cirkulation av köldbäraren (vatten).



Figur 11: Skiss av de två systemen. Livscykelanalysen gjordes enbart på de delar som skiljer systemen, dvs de delar som markerats med röda ramar.

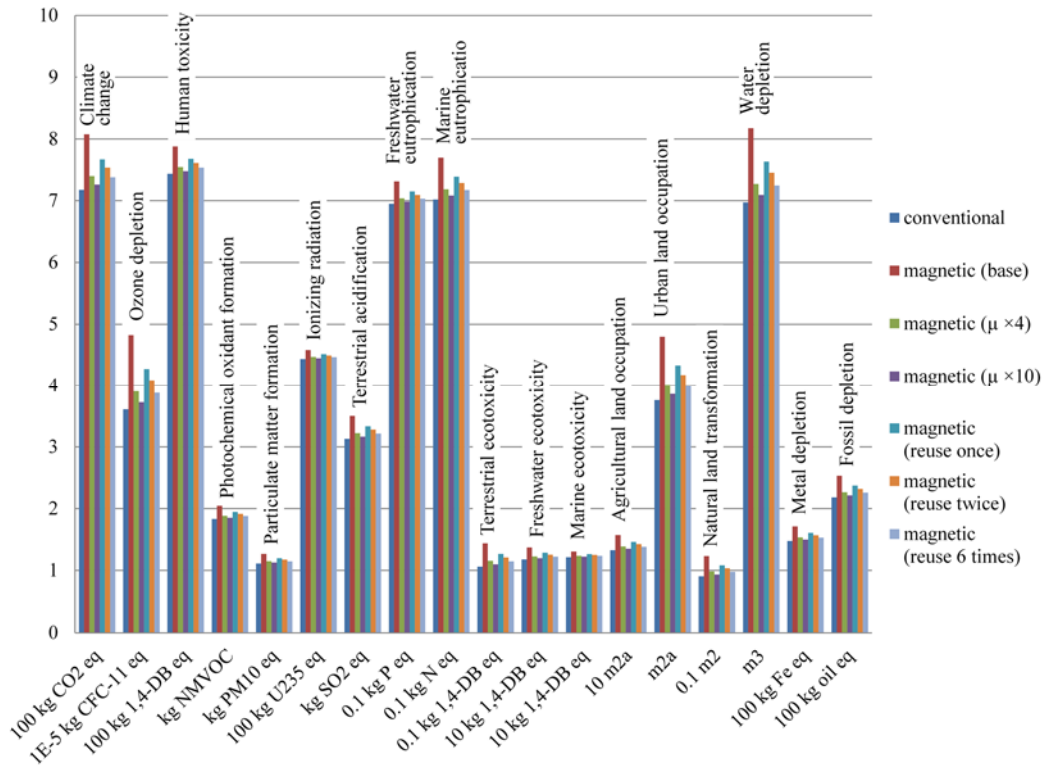
Andra viktiga antaganden som gjordes var följande:

- Neodymium magneter förutsattes för den magnetokaloriska processen.
- Det magnetokaloriska materialet antogs bestå av en legering av typ MnFePSi, dvs utan udda jordartsmetaller, vars brytning ofta har hög miljöinverkan.

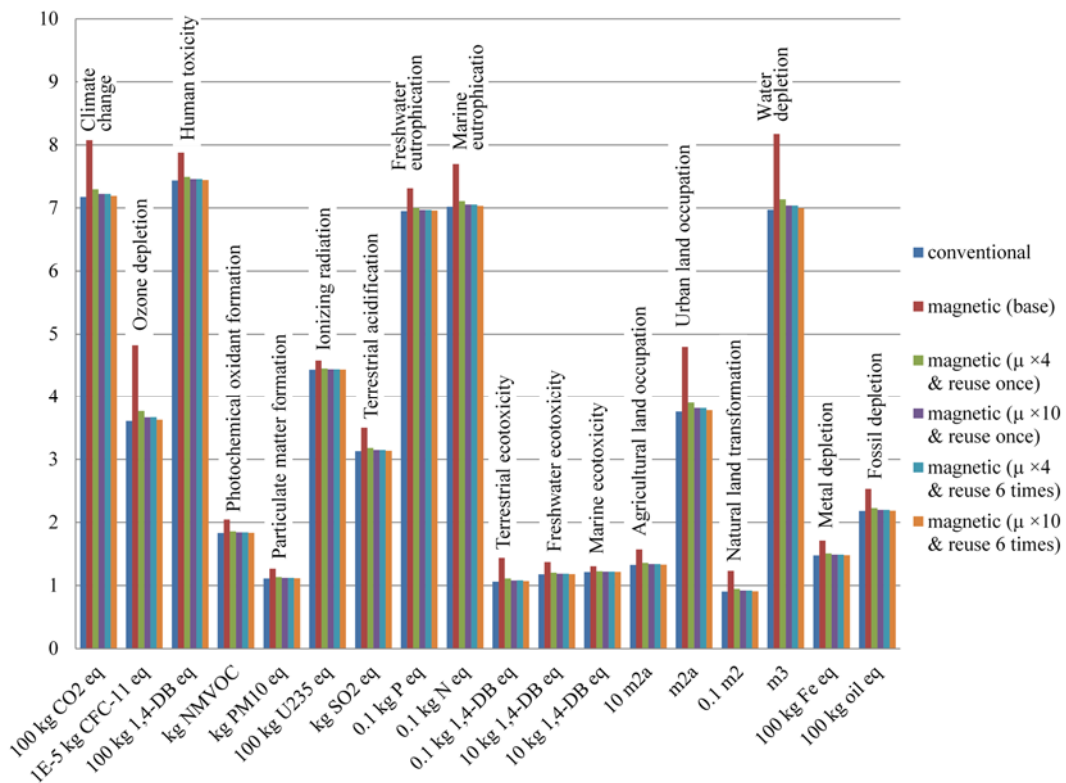
En viktig faktor för den magnetokaloriska processens miljöinverkan är användningen av neodymium magneter. Något bra alternativ till dessa finns inte idag. Det finns inte heller någon utvecklad metod att återvinna magneterna i skrotad utrustning. Som en del av analysen studerades här inverkan av en tänkt återvinning av magneterna. I varje cykel antogs i detta fall att 90% av materialet kunde återvinnas och att detta kunde ske en, två eller sex gånger.

En annan viktig faktor är mängden magnetokaloriskt material som behövs, vilket också påverkar storleken på magneten. I analysen har ett bas-fall definierats utifrån vad som kan anses bästa möjliga teknik idag. Dessutom har beräkningar gjorts där en beskrivande parameter för materialet antas vara fyra resp tio gånger högre än för basfallet. Detta för att utröna om framtidens system, med nya magnetokaloriska material men samma typer av magneter har väsentligt bättre miljöegenskaper.

Resultaten av analysen framgår av Figur 12 och Figur 13. Där presenteras 18 olika miljöaspekter för kompressorkylprocessen (conventional) och den magnetokaloriska processen med några olika antaganden enligt ovan. Den process som sticker ut, dvs har högst miljöpåverkan, är den magnetokaloriska basprocessen, dvs med "dagens material" och utan återvinning av magneterna vid skrotning.



Figur 12: Resultat av livscykelanalysen. Den konventionella, kompressorkylprocessen, jämförs med den magnetokaloriska processen under några olika antaganden (se texten).



Figur 13: Resultat av livscykelanalysen. Den konventionella kompressorkylprocessen jämförs här med den magnetokaloriska under förutsättning att materialen blir bättre och att magneterna samtidigt kan återvinnas.

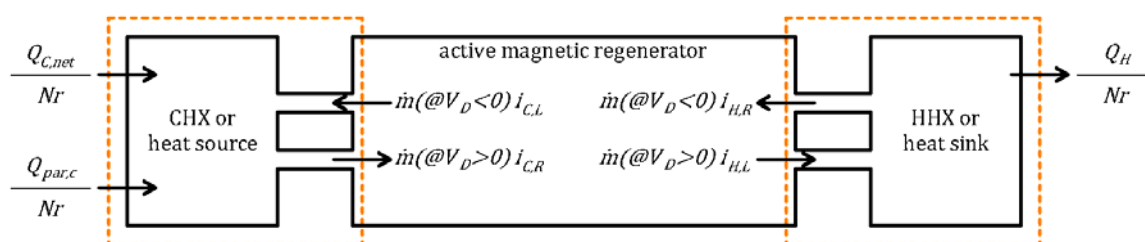
Figuren visar också att den konventionella kompressorkylprocessen är bäst eller bland de bästa ur alla aspekter, även om den jämförs med en magnetokalorisk process med betydligt bättre material än idag, och även om magneterna återvinns sex gånger. Om dessa parametrar kombineras (Figur 13) så är fortfarande kompressorkylprocessen bäst ur många aspekter.

Sammanfattningsvis konstateras alltså i studien att den magnetokaloriska processen inte nödvändigtvis kan förväntas vara mer miljövänlig än kompressorkylprocessen. Den största miljöinverkan för magnetkyla kommer från framställningen av det magnetiska materialet.

Det bör noteras att analysen har gjorts med antagandet att båda processerna har samma energieffektivitet. Därmed har elenergens ursprung liten inverkan på jämförelsen.

4 Datorsimulering av den magnetokaloriska processen

För att kunna studera olika parametrars inverkan på prestanda lades ett stort arbete på att konstruera en datormodell av den magnetokaloriska processen. Modelleringen kan sägas innefatta två huvuddelar: Modellering av det magnetiska fältet i regeneratoreorna och modellering av värmeflöden i regeneratoreorna och till/från omgivningen. Till detta kommer beräkning av tryckfall i regeneratoreorna, vilket påverkar pumparbetet för processen.



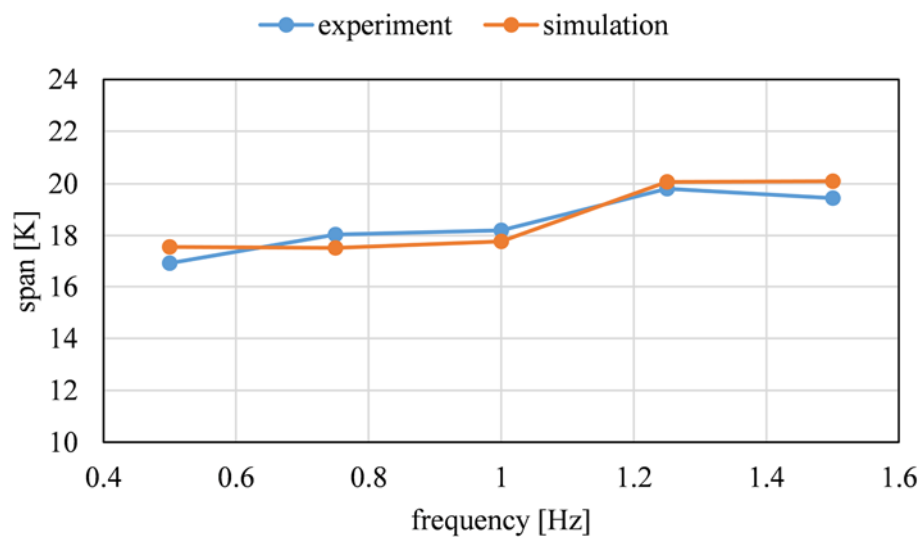
Figur 14: Principskiss över värmebalanser för beräkning av processens kyl- och värmeeffekt

Flera faktorer försvårar modelleringen, bland annat följande:

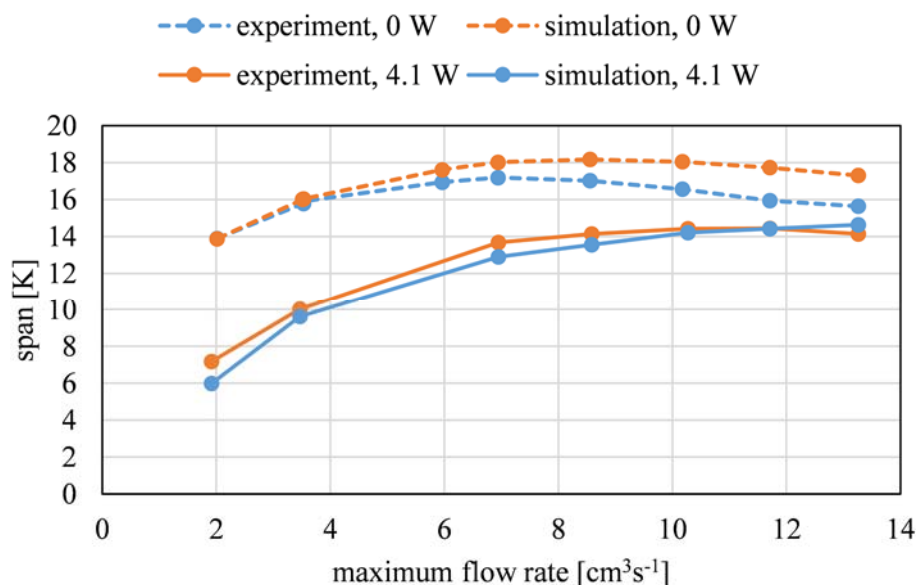
- Fältet varierar genom att regeneratoren roteras framför magneten. Magnetfältet stiger alltså inte från 0 till 100% momentant.
- Rotationen av magneten sker, för att få bättre resultat, inte med en kontinuerlig rörelse, utan genom att magneten snabbt flyttas mellan fasta lägen, vid vilka magneten tillfälligt antas stå stilla.
- Magnetfältet som uppfattas av det magnetokaloriska materialet är inte detsamma som skulle kunna uppmätas innan materialet monterades eftersom materialet självt påverkar fältet.
- Vattenflödet i regeneratoreorna varierar i praktiken inte på ett enkelt sätt. Ventilerna kan inte ge momentan ändring i flöde från 0 till 100%.
- Värmeöverföringen mellan värmebäraren och de små partiklarna i regeneratoreorna är väsentligt för funktionen. För att göra en simulering av en verklig process krävs noggrann kunskap om partiklarnas storlek och storleksfördelning.
- Transportegenskaper, t.ex. värmeledningsförmåga, för de legeringar som används behöver kännas med god noggrannhet.

Inget försök kommer här att göras att redogöra för detaljerna i simuleringen. I stället hänvisas till avhandlingen och till artikel B. Avhandlingen ger en något fylligare beskrivning än artikeln.

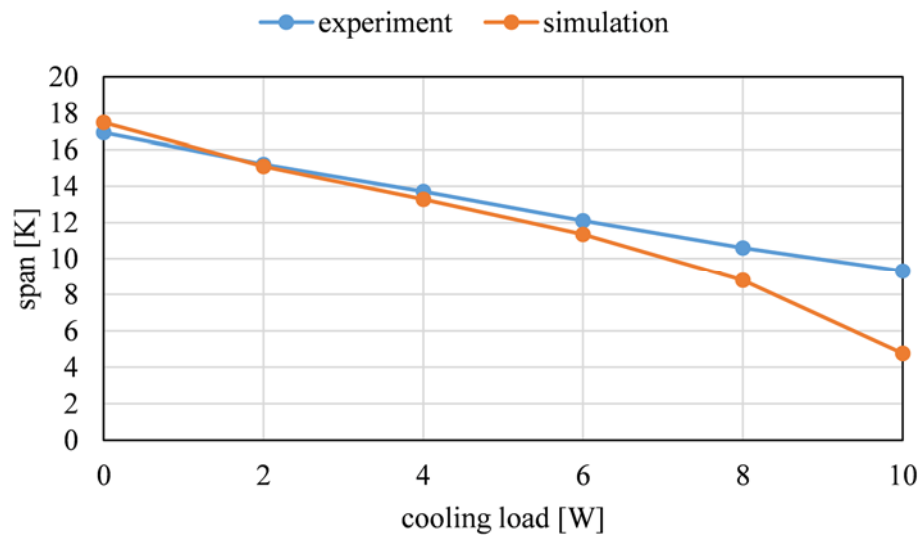
För att validera modellen jämfördes beräkningsresultat med experimentella resultat med gadolinium som magnetokaloriskt material. Som jämförelseparameter användes det uppnådda temperaturspannet, dvs temperaturdifferensen mellan inkommande vatten från värmesänkan och vattnet från värmekällan. Resultaten av valideringen visas i Figur 15 till Figur 17. Figur 15 visar temperaturspannet enligt simuleringen och enligt experiment vid olika frekvenser. Figur 16 visar temperaturspannet som funktion av flödet för två olika fall: Utan last och med 4.1 W last. I Figur 17 visas temperaturspannet som funktion av kyllasten. Som framgår är överensstämmelsen god mellan beräknade och uppmätta resultat i samtliga fall.



Figur 15: Validering av beräkningsmodell mot experimentella värden: Temperaturspann vid olika frekvenser



Figur 16: Validering av beräkningsmodell mot experimentella värden: Temperaturspann för olika flöden, utan last och med 4.2 W last.



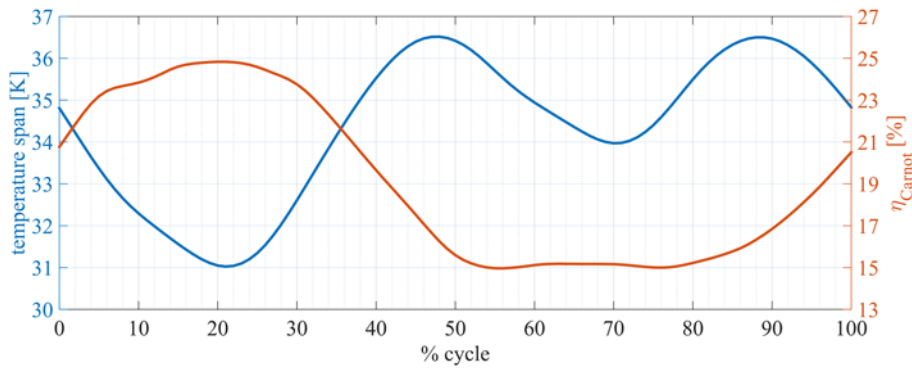
Figur 17: Validering av beräkningsmodell mot experimentella värden: Temperaturspann för olika kylaster

5 Optimering av materialet i regeneratörerna

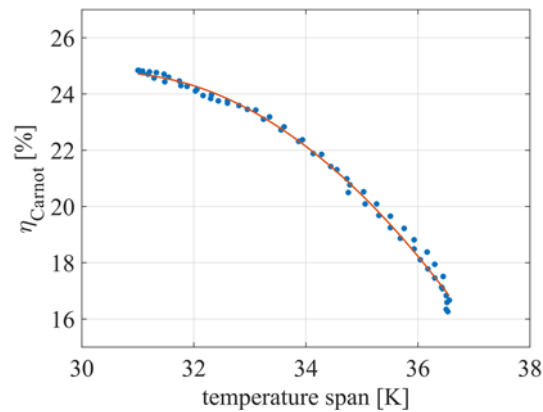
Som beskrivits ovan uppstår i regeneratörerna en temperaturgradient vid stationära förhållanden. Det har också noterats att materialens magnetokaloriska egenskaper är bäst nära materialets Curie-temperatur. Curie-temperaturen kan modifieras genom att ändra legeringens sammansättning. Därmed finns utrymme för att optimera materialen för en viss regeneratör och för en viss tillämpning.

I artikel C beskrivs hur regeneratörns sammansättning optimeras för en viss applikation, dels för att maximera temperaturspannet, dels för att maximera energieffektiviteten (uttryckt som Carnotverkningsgraden, dvs COP för processen jämfört med COP för Carnotprocessen). Optimeringen görs med hjälp av det tidigare beskrivna simuleringsprogrammet, med några förenklade antaganden. För simuleringen behövdes givetvis materialegenskaper för olika material med olika Curie-temperaturer. I optimeringen utgick vi från egenskaperna för grundämnet Gadolinium, ett av de mest studerade magnetokaloriska materialen. För att få egenskaper för olika material gjordes ansatsen att den magnetokaloriska effekten som funktion av temperaturdifferensen mellan Curie-temperaturen och aktuell temperatur är lika för alla material. Detta bör vara ungefär korrekt om man antar att alla material är likartade legeringar, dvs de består av samma grundämnen, men med smärre variationer i mängden av respektive grundämne. Utifrån detta antagande kan andra egenskaper bestämmas.

För att optimera materialvalet förutsattes alltså att material med godtycklig Curie-temperatur kan skapas genom smärre modifieringar av legeringen. Optimeringen syftar till att finna i vilken del av cykeln temperaturen med högst magnetokalorisk effekt ska väljas, för varje skikt i regeneratören, för att få så stort temperaturspann som möjligt, eller för att få så hög Carnotverkningsgrad som möjligt. Resultaten framgår av Figur 18, och det är uppenbart att det val som ger högst Carnotverkningsgrad ger lägst temperaturspann, och tvärtom. Om dessa två parametrar plottas mot varann erhålls kurvan i Figur 19.



Figur 18: Temperatur spann och Carnotverkningsgrad med kritiska temperaturer lika med medelvärdet för skiktet vid den tidpunkt som framgår av den horisontella axeln.



Figur 19: Resultat från föregående Figur, (med sektionen mellan de två topparna i temperaturspannskurvan undantagen). En andragsgradskurva har ritats in som hjälp för ögat.

Som framgår innebär ökat temperaturspann generellt minskad Carnotverkningsgrad. Detta kan förstås dels utifrån att större temperaturspann innebär ökad värmeledning från varma till kalla sidan av processen, dvs en större förlust, dels för att större temperaturspann med givna antaganden innebär lägre temperatur i kalla änden, vilket ger högre viskositet och därmed större strömningsförluster.

6 Ny design av regenereratorerna

Den prototyp som utvecklades i början av projektet under ledning av en extern konsult visade sig inte ge de resultat som förväntats. Ursprungligen var planen att prototypen skulle kunna användas som ersättning för kompressorkylsystemet i en kommersiell produkt, ett restaurangkylskåp, från Electrolux. Den erforderliga kyleffekten skulle vara 92W vid 25°C omgivningstemperatur och 165W vid 43°C omgivningstemperatur. De tolv regenereratorerna skulle bestå av 30 lager av $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_z$ med en skillnad av 2K mellan Curie-temperaturen för varje skikt. Praktiska problem gjorde att prototypen aldrig kunde testas som avsett. Det magnetokaloriska materialet korroderade och pulvriserades, vilket ledde till blockering av strömningen och sannolikt också omblandning av de olika fraktionerna i de 30 skikten. Vissa förenklingar som gjordes vid beräkningarna som användes som underlag för prototypbygget gjorde också att kylkapaciteten överskattades.

För att ändå kunna räkna på prestanda för prototypen, utan att ändra magnet, järnkärna och regenereratorernas geometri gjordes ett försök att ändra specifikationerna för vad prototypen skulle klara. I stället för temperaturomfånget nämnt ovan utformades regenereratorerna för att klara ett temperaturlyft från 4 till 22°C. Detta arbete finns beskrivet mer i detalj i kap 5 i avhandlingen och i Artikel B.

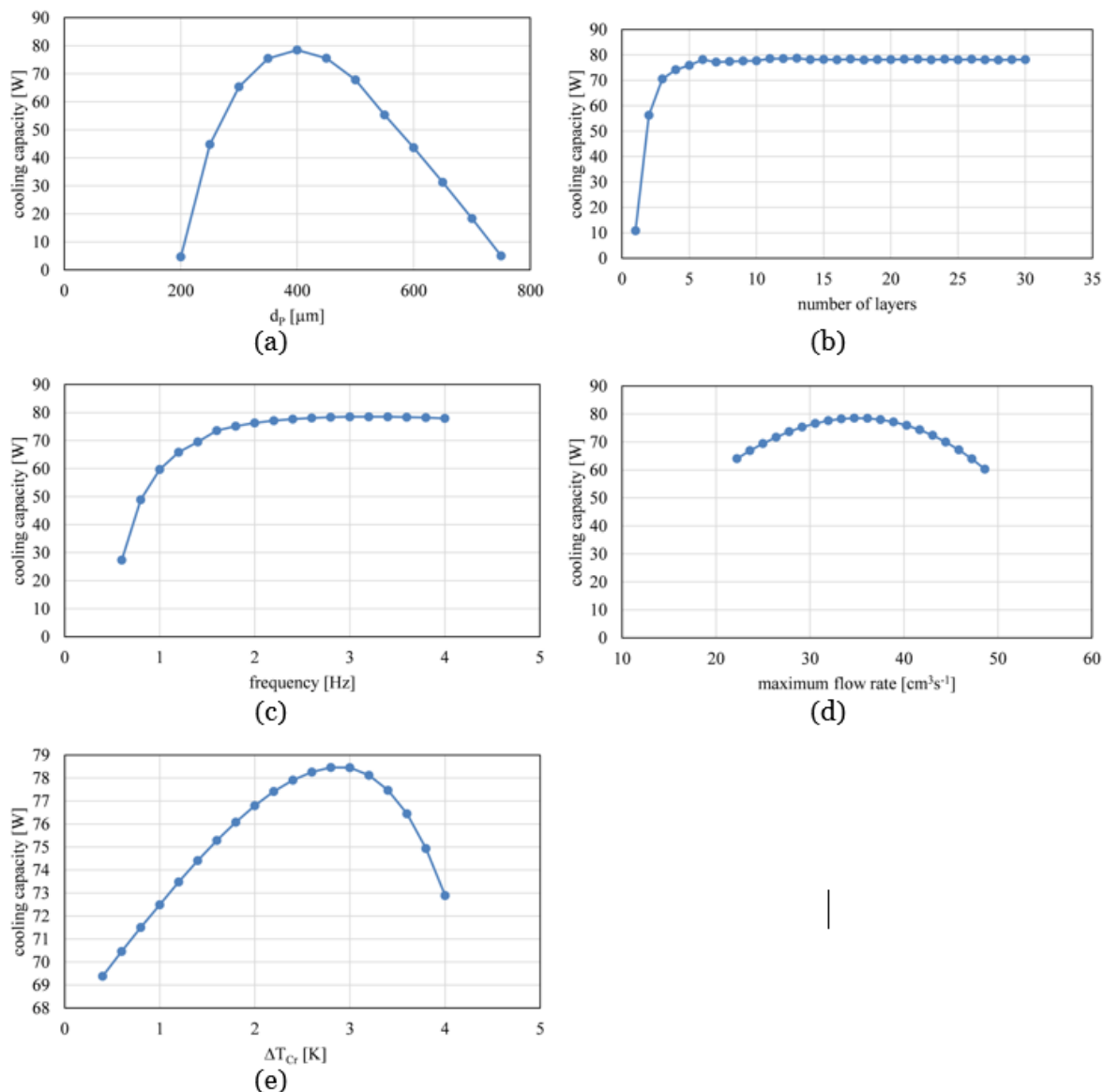
Två typer av material undersöktes i detta skede, dels Gadolinium, samt material med liknande egenskaper men med skiftad Curie-temperatur, dels $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_z$ samt liknande material. Till skillnad från i tidigare nämnda försök användes här alla tolv regenereratorerna i prototypen.

Några resultat från simuleringar med Gadolinium och liknande material i regenereratorerna visas i Figur 20. I varje diagram varieras en parameter. I a), c) d) och e) är antalet skikt 22. Övriga parametrar är valda så att de motsvarar maxima i de andra diagrammen.

Några kommentarer bör göras till dessa diagram:

- a) visar att partikelstorleken är en mycket viktig parameter med ett tydligt markerat maximum kring 400 mikrometer.
- b) visar att kapaciteten är kraftigt beroende av antalet skikt när antalet är lågt, men knappast ökar alls om antalet ökas från 5 skikt.
- c) visar att frekvensen är viktig för kapaciteten vid frekvenser under 2 Hz, men ytterligare ökning ger inget bättre resultat.
- d) visar att variationen med massflödet har ett relativt flackt optimum.
- e) visar att det är mycket viktigt med matchning mellan Curie-temperatur och arbetstemperatur.

Liknande resultat finns presenterade i avhandlingen för det andra materialet.



Figur 20: Kylkapacitet med Gadolinium-liknande partiklar i regeneratorerna, vid variation av: a) partikel diameter b) antal skikt i regeneratoren c) cykel frekvens d) maximalt volymflöde och e) skillnad mellan Curie-temperaturen för ett skikt och medeltemperaturen för skiktet under en cykel.

För att undvika det praktiska problemet med pulvrisering av materialet, som i sin tur ledde till blockering av flödet, gjordes ett försök att låta epoxy-baka en regenerator. Detta gjordes av materialleverantören och före detta separerades materialet i olika fraktioner med olika Curie-temperatur. Detta gjordes manuellt och innebar mer än en manmånads arbete. Efter epoxybakningen förväntades varje partikel vara täckt av en mycket tunn film av epoxy, och samtliga partiklar förväntades sitta ihop i en porös enhet. För funktionen är det viktigt att epoxy-skiktet påverkar strömning och värmeöverföring så lite som möjligt. Simuleringar gjordes, där epoxyskiktets tjocklek uppskattades utifrån massa epoxy, massa partiklar och partikelstorleken. Beräkningarna visade att lägre kyleffekt kan förväntas med epoxy-bakning, huvudsakligen på grund av det värmemotstånd som epoxy-lagret ger på partiklarna.

En ytterligare slutsats från de gjorda simuleringarna med två material är att den prototyp som byggdes som del av projektet inte kommer att kunna leverera den kyleffekt som den byggdes för att ge med något av materialen.

7 Nödvändiga krav på magnetokaloriska material för att uppnå prestanda liknande kompressorkyla

I den vetenskapliga litteraturen förekommer många olika förutsägelser angående prestanda för den magnetokaloriska processen vid rumstemperatur. Bland dessa finns många rapporter som pekar på att dagens magnetokaloriska material inte är tillräckligt bra för att det ska vara möjligt att konkurrera med kompressorkyla. Under projektets gång har vi fått frågan hur mycket bättre materialen skulle behöva bli för att tekniken ska kunna konkurrera. Frågan besvarades genom att använda det tidigare beskrivna simuleringsverktyget. Delprojektet finns beskrivet i kapitel 6 av avhandlingen, samt i Artikel D. Här följer en kort redogörelse för hur delprojektet genomfördes, samt för dess resultat.

Två typer av kompressordrivna kylsystem användes i jämförelsen. Det första är en traditionell kyldisk för butikskyla, avsedd att ha temperaturen $+2^{\circ}\text{C}$. Disken har relativt högt kylbehov och den är inte särskilt energieffektiv. Prestanda framgår av Tabell 1 vid två olika omgivningstemperaturer. Notera särskilt de låga värdena för köldfaktor och Carnotverkningsgrad.

Tabell 1: Prestanda för konventionell kyldisk använd i jämförelsen med möjlig motsvarande disk med magnetkyla

	Moderate ambient	Warm ambient	Unit
T_{cab}	2	2	$^{\circ}\text{C}$
T_{amb}	25	43	$^{\circ}\text{C}$
cabinet load	92	165	W
E_{xQ}	10	28.8	W
Lights	28	28	W
total load	120	193	W
$P_{compressor}$	1.54	3.64	kWh (24h)^{-1}
P_{fans}	0.4	0.8	kWh (24h)^{-1}
$P_{electric\ board\ \&\ light}$	0.68	0.68	kWh (24h)^{-1}
COP_{total}	1.1	0.9	
η_{Carnot}	0.16	0.19	

Det andra kylsystemet är ett modernt kylskåp för hushållsbruk, utan frysfack. I detta fall är kyleffekten låg och köldfaktorn betydligt högre än i det första fallet. Köldfaktorn, COP_{total} definieras i båda fallen som den totala kylenergin under ett dygn (dvs kyleffekten integrerad över 24 timmar) dividerat med den totala elenergin som behöver tillföras under samma tid. För kyldisken har också belysningen räknats in i elförbrukningen, vilket påverkar köldfaktorn.

Prestanda för dessa två system är uppmätta värden i enlighet med gällande standarder. Båda systemen är också dimensionerade för att klara högre

omgivningstemperaturer. Detta betyder att kylsystemen är överdimensionerade vid normala förhållanden och kylkapaciteten regleras genom att slå av och på systemen efter behov (ingen frekvensstyrning).

Tabell 2: Prestanda för konventionellt kylskåp utan frysack använt i jämförelsen med möjligt motsvarande kylskåp med magnetkyla

		Unit
T_{cab}	5	°C
T_{amb}	25	°C
cabinet load	29.1	W
Ex_Q	2.1	W
Lights	0	W
total load	29.1	W
$P_{compressor}$	0.17	kWh (24h) ⁻¹
P_{fans}	0.013	kWh (24h) ⁻¹
$P_{electric\ board}$	0.017	kWh (24h) ⁻¹
COP_{total}	3.54	
η_{Carnot}	0.3	

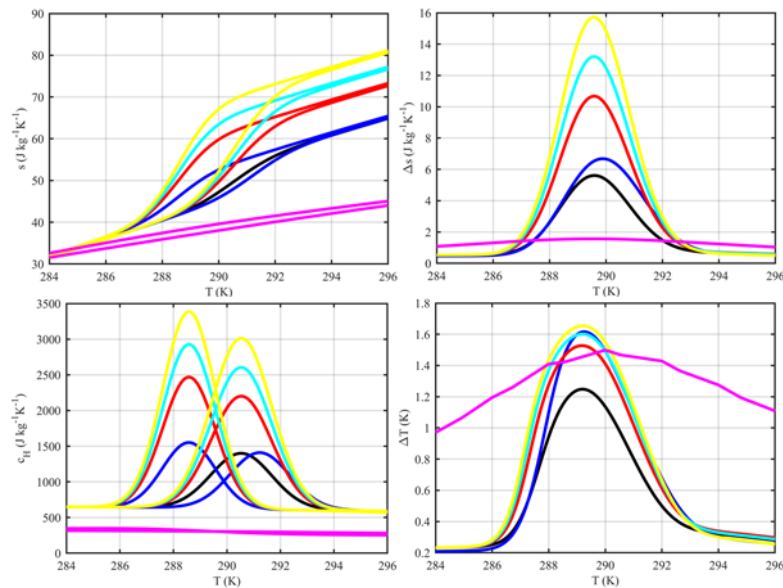
För simuleringen av de magnetokaloriska systemen har antagandet gjorts att dessa är exakt rätt dimensionerade för normala förhållanden, dvs systemen arbetar kontinuerligt. Detta gjordes för att förenkla simuleringarna och inte behöva göra transienta beräkningar av temperaturvariationerna i systemet. Antagandet innebär att de magnetokaloriska systemen favoriseras något då cykliska förluster inte räknas in. Värmeväxlarareorna har antagits lika, vilket också favoriserar de kontinuerligt arbetande magnetokaloriska systemen. Däremot har en lägre fläkteffekt förutsatts i dessa system.

Ytterligare antaganden för de magnetokaloriska systemen är att frekvensen har begränsats till 4 Hz, verkningsgraden för elmotorn som driver rotationen har antagits vara 90% och vätskepumpens verkningsgrad sattes till 70%. Tryckfallet utanför regeneratorerna försumrades. Liksom vid livscykelanalysen har antagits att det magnetokaloriska systemet ska rymmas inom samma volym som kompressor-kylsystemen.

Som bas-material användes legeringen $\text{LaFe}_{11.384}\text{Mn}_{0.356}\text{Si}_{1.26}\text{H}_{1.52}$ för vilket ämnesdata finns tillgängligt i litteraturen. Egenskaperna för övriga material bestämdes genom att variera värmekapaciteten. Övriga egenskaper bestämdes sedan av termodynamikens lagar. Mer information om detta finns i Artikel D. De viktigaste egenskaperna finns presenterade i Tabell 3, och i Figur 21. Som jämförelse visas också egenskaper för Gadolinium. Som framgår har materialen 2 till 5 successivt större magnetokalorisk effekt och är alltså alla "bättre" än material 1, som är ett verkligt material, medan material 2 – 5 anger egenskaper för tänkbara framtida material.

Tabell 3: Egenskaper för verkliga och simulerade material som använts i jämförelsen mellan de verkliga kylanläggningarna och motsvarande tänkta magnetokaloriska system.

material	color	RCP_s	ΔT_{ad}	ΔS_m	$C_{H,max}$
1	black	17.6	1.2	5.61	1550
2	blue	27.7	1.6	6.68	1550
3	red	32.0	1.5	10.7	2470
4	cyan	39.2	1.6	13.2	2930
5	yellow	46.4	1.7	15.7	3390
Gd	magenta	29.6	1.5	1.56	345



Figur 21: Egenskaper som funktion av temperaturen för materialen i Tabell 3, där också färgkoderna finns angivna.

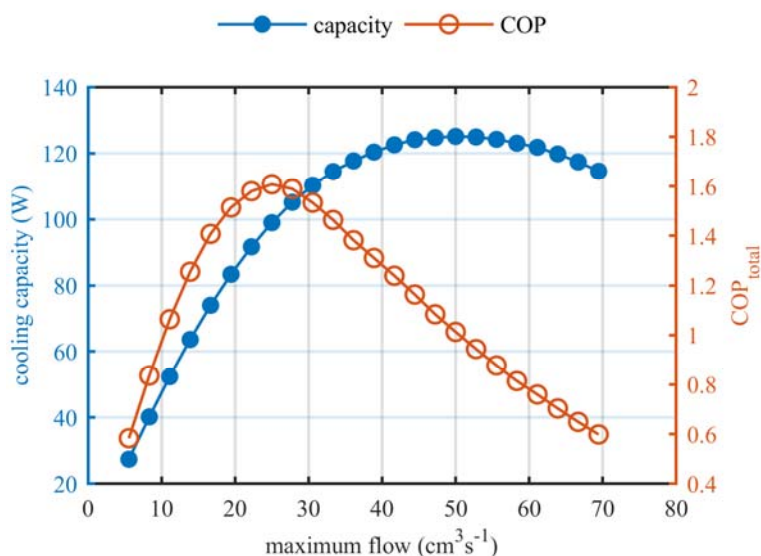
För att hitta den systemdesign för de magnetokaloriska systemen som ger tillräcklig kyleffekt och högst köldfaktor måste ett stort antal simuleringar göras, där följande parametrar varieras:

- Massflöde av värmebärare (vatten med 25% etanol)
- Längden på regeneratorsna (med bibehållen total volym)
- Pariklarnas diameter
- Frekvensen
- Differens mellan Curie-temperaturen för materialet i varje skikt och medeltemperaturen i skiktet under en cykel.

Den kombination av parametrar som ger bäst köldfaktor har sedan använts i jämförelsen med kompressorkylsystemen.

Resultaten av simuleringarna i fall 1, med kyldisken, visade att vid 25°C omgivningstemperatur kan det magnetokaloriska systemet med det verkliga materialet, Material 1, faktiskt ge tillräcklig kyleffekt och dessutom högre köldfaktor än kompressorkylsystemet. Exempel på resultat för detta fall visas i Figur 22. Erforderlig kyleffekt i detta fall är 120W och köldfaktorn för kompressorkylsystemet är

1.1 (se Tabell 1). Med ett maxflöde av 40 cm³/s uppnås kyleffekten och köldfaktorn blir ca 1,25 med det magnetokaloriska systemet.



Figur 22: Exempel på resultat från modellering av kyldisk med material 1, ett verkligt material, vid 25°C omgivningstemperatur. Kylkapacitet och köldfaktor som funktion av det maximala flödet av värmebärare genom generatorerna. Med 40 cm³/s erhålls bättre prestanda än med kompressorkyla.

Om omgivningstemperaturen antas till 43°C kan däremot inte Material 1 ge tillräcklig kylkapacitet. Resultaten med de olika materialen visas i Tabell 4. Dessa ska jämföras med motsvarande kompressorkylsystem, se Tabell 1, för vilket nödvändig kyleffekt var 193W och köldfaktorn 0,9. Bara Material 4 skulle ge tillräcklig kylkapacitet och något högre köldfaktor. Detta tänkta material har 2,35 gånger högre isotermisk entropiändring än det verkliga materialet, Material 1.

Tabell 4: Prestanda för kyldisk med magnetokaloriskt kylsystem och olika material, vid 43°C omgivningstemperatur.

material	Cooling capacity (W)	COP _{total}
mat ₁	106	0.60
mat ₂	167	0.99
mat ₃	182	0.79
mat ₄	199	0.91

Det bör noteras att den jämförda kyldisken har energiklassning D, alltså långt från de bästa.

I fall 2, kylskåp utan frysack med energiklass A+++ , är kyleffekten betydligt lägre än i fall 1 och det magnetokaloriska systemet kan ha mindre regenerators (mindre magnetokaloriskt material). Om mängden material antas vara proportionellt mot kyleffekten erhålls två olika volymer beroende på om jämförelsen baseras på omgivningstemperaturen 25 °C (som ger 75 cm³) eller 43 °C (som ger 26,2 cm³).

Med 25 °C omgivningstemperatur och 75 cm³ regeneratortvolym ger Material 1 tillräcklig kyleffekt, 30W. Den totala köldfaktorn blir 4,32 med bästa möjliga parameterintervall. Detta ska jämföras med kompressorkylsystemets köldfaktor 3,54. Om istället regeneratortvolymen antas vara 26,2 cm³ kan bara material 4 ge kyleffekten 30W med köldfaktor över kompressorkylsystemets. Köldfaktorn var då 3,56.

Istället för att anta förbättrade magnetokaloriska material kan man tänka sig att bättre magneter som ger starkare magnetfält kommer att utvecklas. Beräkningarna visar, att magnetfältsändringen skulle behöva ökas med en faktor 2,5 för att Material 1, det verkliga materialet, skulle ge lika bra prestanda som kompressorkylsystemet, om mängden material väljs till 26,2 cm³ enligt ovan. Eftersom magnetfältet inte ökar linjärt med volymen på magneterna så skulle massan av magneterna öka med mer än faktorn 2,5 för att uppnå samma prestanda.

Sammanfattningsvis kan konstateras att om volymen magnetokaloriskt material tillåts vara stort så är det möjligt att få samma köldfaktorer som för kompressorkylsystem, åtminstone vid de driftsförhållanden som systemen är utformade för. Med mer realistiska volymer av material skulle dessas egenskaper behöva förbättras väsentligt för att uppnå motsvarande prestanda. I de antaganden som gjorts ovan behöver den isoterma entropiändringen ökas med en faktor omkring 2,5, eller magnetfältet ökas med samma faktor.

Slutligen bör nämnas att det experimentella arbetet påvisat betydande praktiska svårigheter att tillämpa den magnetokaloriska processen. De magnetokaloriska materialen är sköra, och detta i kombination med att volymen varierar med magnetfältet tenderar att bryta sönder materialet i allt mindre bitar. Pulvreringen innebär att materialet flyttar sig i regeneratörerna och struktureringen av dessa i skikt med olika Curie-temperaturer förstörs. Dessutom ökar detta tryckfallet och de finaste partiklarna riskerar att blockera filter och ventiler.

8 Simulering av system med värmeventiler

I avsnitt 2.3 beskrevs hur en magnetokalorisk process med värmeventiler kan tänkas konstrueras. Denna beskrivning kommer inte att upprepas här. Detaljerade simuleringar av sådana system, med peltierelement som värmeventiler, genomfördes och presenterades i Artikel E. Arbetet finns också beskrivet i avhandlingens Kap. 7.

En schematisk skiss av det modellerade systemet visas i Figur 23. Varje peltierelement består av två olika halvledarmaterial (SC) sammanbundna med en kopparledare (Cu). För elektrisk isolering finns ett keramiskt material (C) på var sida av peltierelementet, mellan dessa och det magnetokaloriska materialet (MCM). Alla dessa delar ingår i den matematiska modellen av systemet. Modellen är endimensionell och transient. Gadolinium förutsattes som magnetokaloriskt material. För detaljer angående modellen hänvisas till avhandlingen eller artikel E. Modellen löstes numeriskt både med Finita elementmetoden (FEM) och med Finita volymmetoden (FVM) för att på så sätt verifiera lösningen.



Figur 23: Modell av magnetokaloriskt system med värmeventiler. C = Keramiskt material, Cu = kopparledare, SC = semiconductor/halvledarmaterial, MCM = magnetokaloriskt material.

Beräkningarna gjordes för två fall, beskrivna i Tabell 5. L betyder tjockleken av ett visst skikt. Som framgår är dessa mycket tunna för att möjliggöra snabb överföring av värme, och litet värmemotstånd. Observera också att temperaturerna på kalla och varma sidan, T_{CE} och T_{HE} , skiljer sig bara 1K i Test 1 och 5K i Test 2. Test 1 har ett lager magnetokaloriskt material, medan Test 2 har fem lager. Modellen kan alltså sägas beskriva bara en del av ett komplett system med "verkliga" temperaturdifferenser mellan sidorna. Magnetfältet är i båda fallen 1 Tesla. Strömmen I och frekvensen är högre i Test 2.

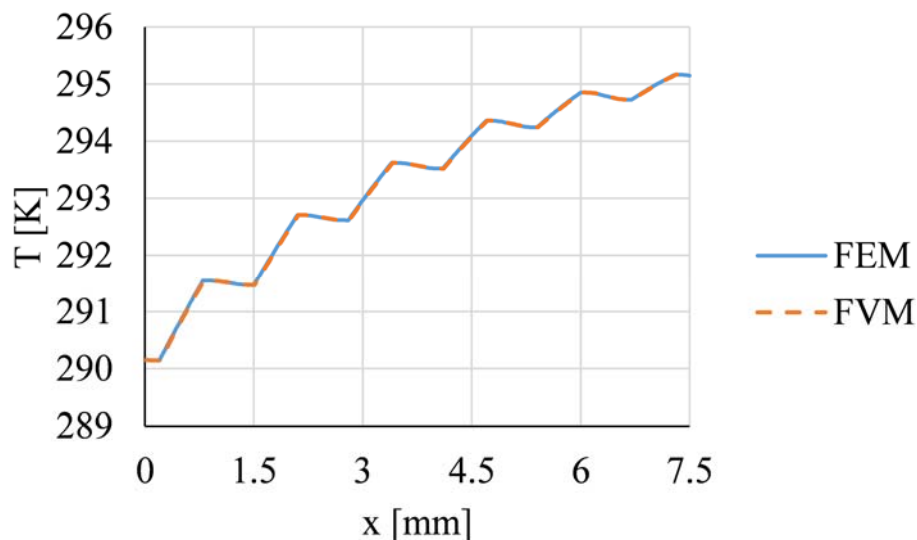
Resultaten presenteras i Tabell 6. Kolumn 1 och 2 ger resultat för den mängd material som är kopplat till varje ben av termoelementet för Test 1 och 2. Kolumn 3 och 4 ger resultat per kg magnetokaloriskt material. Kolumnerna 5 och 6 ger avvikelserna mellan beräkningar med FEM och FVM. Temperaturprofilen genom modellen, för Test 2 visas i Figur 24. Köldfaktorn i Test 1 kan förefalla orimligt hög, men detta gäller alltså för ett fall med bara 1K differens mellan varma och kalla sidan. Carnotverkningsgraden, dvs köldfaktorn dividerat med motsvarande för Carnotprocessen, är däremot mycket låg.

Tabell 5: Parametervärden för de två fall av magnetokaloriska system med värmeventiler för vilka beräkningar gjorts

Input parameters	Test 1	Test 2	Unit
Δx	0.025	0.025	mm
L_{SC}	0.6	0.6	mm
L_{MCM}	0.3	0.3	mm
L_C	0.1	0.1	mm
L_{Cu}	0.1	0.1	mm
I	1	2	A
B_{max}	1	1	T
T_{HE}	295.15	295.15	K
T_{CE}	294.15	290.15	K
A_{SC}	5.76	5.76	mm ²
A_{MCM}	7.29	7.29	mm ²
A_C	7.29	7.29	mm ²
A_{Cu}	6.24	6.24	mm ²
frequency	1	10	Hz
semiconductor	Bi-Te	Bi-Te	
ceramic	alumina	alumina	
layers of MCM	1	5	

Tabell 6: Resultat av simuleringar av magnetokaloriskt system med värmeventiler

	Test 1 0.017 g MCM	Test 2 0.086 g MCM	Test 1 per kg MCM	Test 2 per kg MCM	Difference Test 1 [%]	Difference Test 2 [%]
Q_C [W]	0.0090	0.0135	523	156	0.3	0.0
Q_H [W]	0.0100	0.0276	580	319	0.2	0.4
E_{PE} [W]	0.0009	0.0105	51.5	122	0.9	0.0
\dot{W}_m [W]	0.0001	0.0035	5.38	41.0	0.9	3.3
COP	9.21	0.96	9.21	0.96	1.1	0.8
η_{Carnot} [%]	3.1	1.7	3.1	1.7	1.1	0.8



Figur 24: Temperaturprofil genom modellen, Test 2

En slutsats av studien är att denna typ av process knappast kan komma att ge rimliga köldfaktorer för praktiskt användbara temperaturdifferenser mellan varma och kalla sidan. En viktig anledning till detta är att Peltierelementen är aktiva

komponenter som kräver tillförsel av el. Dessutom genereras värme när den elektriska strömmen passerar genom Peltierelementen. Denna värme måste transporteras till den varma sidan för att avges, och innebär alltså en effektivitetsförlust för systemet.

En annan slutsats av studien är att det inte, som antagits av andra forskare, är en fördel om Peltierelementen är extremt tunna eftersom detta leder till ökad axiell ledning, dvs läckage av värme från den varma till den kalla sidan.

Det finns utrymme för att vidareutveckla tankarna kring magnetokaloriska processer med värmeventiler, men dessa ventiler måste vara passiva, dvs fungera utan drivenergi för värmetransporten och bara behöva energi för omställning mellan AV och PÅ.

9 Måluppfyllelse

Målet för projektet uttrycktes i ansökan enligt följande:

Det övergripande syftet med projektet är att klargöra om, eller under vilka förhållanden, som den magnetokaloriska processen kan tänkas bli kommersiellt konkurrenskraftig i konsumentprodukter. En del i detta är också att fastställa för vilken typ av produkter processen är bäst lämpad.

För att uppnå detta syfte behöver processen kunna simuleras i detalj under olika förhållanden, dvs vid olika geometrier, olika temperaturer, olika temperaturlyft, effekter etc. Det är därmed ett mål med projektet att konstruera en väl fungerande matematisk modell för processen där många olika parametrar kan varieras och utformningen därmed optimeras till valda tillämpningar.

Ett ytterligare mål är att verifiera modellen genom laborietester på en försöksapparat speciellt framtagen för ändamålet.

Vi anser att projektet till alla delar uppfyllt de uppställda målen.

En detaljerad simuleringsmodell har utvecklats som kan användas för alla de typer av simuleringar som angavs i målbeskrivningen ovan. Vi anser att denna modell har betydande fördelar jämfört med liknande modeller som finns beskrivna i litteraturen. Detta visas också av att en doktorsavhandling och flera vetenskapliga artiklar har godkänts, med simuleringsmodellen, och resultaten av modelleringen, som huvudsakligt nyhetsvärde.

Modellen har också verifierats genom laborietester med Gadolinium som magnetokaloriskt material. Ett fåtal mätpunkter har också erhållits med komplexa legeringar, och dessa har överensstämmt väl med modellens förutsägelser. Praktiska problem med användningen av denna typ av magnetokaloriska material har gjort att omfattningen av dessa tester blivit mindre än avsett.

Det övergripande målet, att klargöra om processen kan bli kommersiellt konkurrenskraftig i konsumentprodukter, och i så fall för vilken typ av produkter, anser vi också uppnått. Vi har visat att det med dagens material visserligen är möjligt att uppnå jämförbara köldfaktorer som för kompressorkyla, men att detta kräver stora mängder magnetokaloriskt material, och därmed stora magneter, vilket gör tekniken tung, volymkrävande och dyr. Processen ger i varje steg små temperaturändringar och kräver regenerators för att åstadkomma de temperaturskillnader mellan varm och kall sida som krävs i kylskåp, frysar, värmepumpar etc. Magnetokaloriska processer passar därför bäst i tillämpningar där temperaturskillnaden mellan varma och kalla sidan är liten.

Nyckelord

Magnetokalorisk process, magnetkyla, magnetisk kylteknik

Publikationer

Vetenskapliga publikationer

Artikel A

Monfared, Behzad, Richard Furberg, and Björn Palm. 2014. "Magnetic vs. vapor-compression household refrigerators: A preliminary comparative life cycle assessment." *International Journal of Refrigeration* 42 (0):69-76. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2014.02.013.

Artikel B

Monfared, Behzad. 2018. "Design and optimization of regenerators of a rotary magnetic refrigeration device using a detailed simulation model." *International Journal of Refrigeration* 88:260-274. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2018.01.011.

Artikel C

Monfared, Behzad, and Björn Palm. 2015. "Optimization of layered regenerator of a magnetic refrigeration device." *International Journal of Refrigeration* 57:103-111. doi: [10.1016/j.ijrefrig.2015.04.019](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.04.019).

Monfared, Behzad, and Björn Palm. 2017. "Corrigendum to "Optimization of layered regenerator of a magnetic refrigeration device" [IJR 57C (2015) 103–111]." *International Journal of Refrigeration* 78:215. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.03.011>.

Artikel D

Monfared, Behzad, and Björn Palm. "Material requirements for magnetic refrigeration applications." (Submitted to *International Journal of Refrigeration*)

Artikel E

Monfared, Behzad. 2017. "Simulation of solid-state magnetocaloric refrigeration systems with Peltier elements as thermal diodes." *International Journal of Refrigeration* 74:322-330. doi: [10.1016/j.ijrefrig.2016.11.007](https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.11.007).

Artikel F

Monfared, Behzad. 2016. "Simulation of magnetic refrigeration systems with thermal diodes and axial conductive heat transfer." 7th International Conference on Magnetic

Refrigeration at Room Temperature, Thermag VII, Turin. doi:
[10.18462/iir.thermag.2016.0143](https://doi.org/10.18462/iir.thermag.2016.0143)

Vetenskapliga artiklar som ej finns med i avhandlingen

Monfared, Behzad, and Björn Palm. 2016. "New magnetic refrigeration prototype with application in household and professional refrigerators." 7th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag VII, Turin. doi: 10.18462/iir.thermag.2016.0142.

Navickaitė, Kristina, Behzad Monfared, David Martinez, Björn Palm, Christian Bahl, and Kurt Engelbrecht. 2018. "Experimental investigation of fifteen-layer epoxy-bonded $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{Hy}$ active magnetic regenerator." (accepted in) 8th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag VIII, Darmstadt.

Referenser

Giauque, W. F., & MacDougall, D. P. (1933). Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev.*, 43(9), 768.

Gschneidner, K. J., & Gibson, K. (den 7 December 2001). Magnetic Refrigeration Successfully tested. *Ames Laboratory News Release*.

Smith, A. (2013). Who discovered the magnetocaloric effect? *The European Physical Journal*, 38(4), 507-517.