

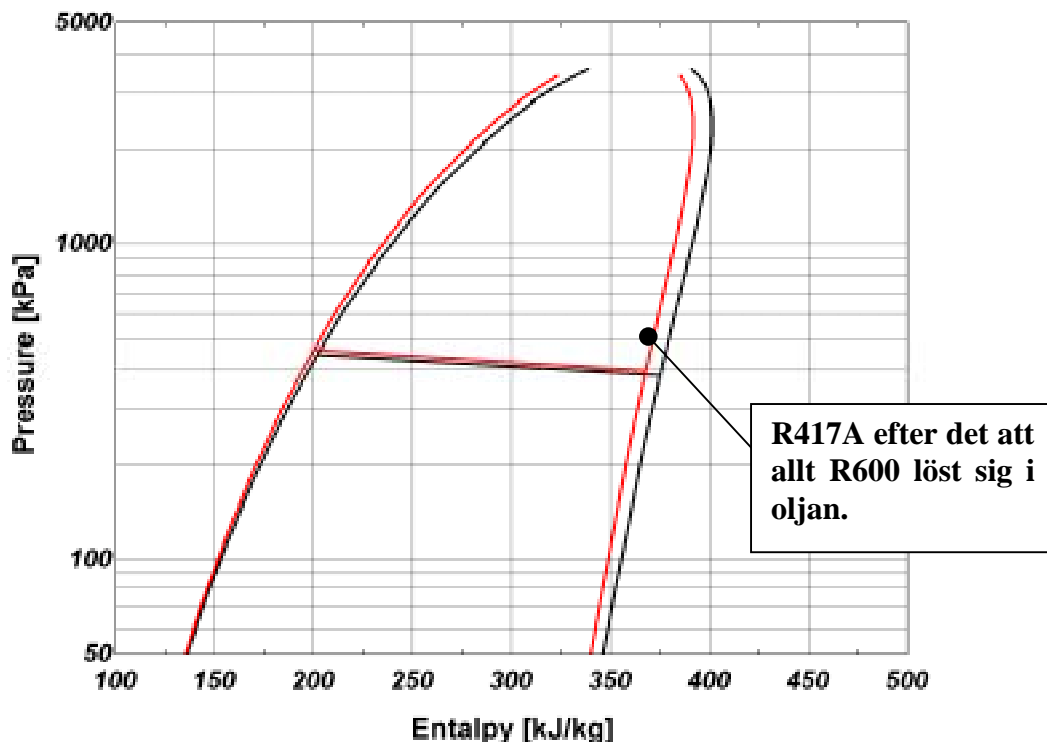
Appendix B: Sammansättningsförändringar

Då zeotropa köldmedieblandningar används i verkliga system kan ofta förändringar ske i den cirkulerade sammansättningen från det man nominellt fyllt i systemet. Detta kan bero på flera olika saker t.ex. att de ingående komponenterna löser sig olika väl i smörjmedlet, systemet är fyllt på ett felaktigt sätt från köldmedieflaskan, köldmedieflaskan kan vara fylld på ett felaktigt sätt hos grossisten, köldmediekretsen kan ha en ogynnsam utformning (genombubblingskylare och flash-tankar i två-stepsprocesser, stora volymer där köldmediet förekommer i två faser), systemet kan läcka från en komponent i kretsen där köldmediet förekommer i två faser, etc. Den förändrade sammansättningen gör att t.ex. kylmaskinen tycks uppvisa konstiga beteenden då man försöker analysera dess prestanda etc. Vissa av kretsens komponenter fungerar inte som de ska (eller är tänkt), t.ex. termostatiska expansionsventiler, och i extremfall kan sammansättningsförändringen rent av skada vissa komponenter som elmotorer och kompressorer.

Olika oljeinlösen

Ett alternativ till R22 som dykte upp på marknaden under 1996-1997 var Isceon59. Under 2000 blev denna blandning ASHRAE-klassad och fick ett R-nummer: R417A. R417A är en zeotrop blandning av R134a, R125 och R600. Den nominella sammansättningen är 50%_{mass} R134a, 46.6%_{mass} R125 och 3.4%_{mass} R600. R600 (n-butan) är här tänkt att fungera som oljebärare, då R417A är tänkt att kunna användas som drop-in-ersättare i befintliga R22-maskiner utan att man behöver vidta ett oljebyte. Då den oljeförande komponenten R600 löser sig i oljan och sänker dennas viskositet, deltar denna inte kylprocessen, vilket leder till att de tillgängliga tillståndsdigrammen inte representerar den cirkulerade sammansättningen – ens utan att ta hänsyn till andra sammansättningsförändringar.

Detta förklarar varför det kan se ut som om R417A går väldigt stabilt med mycket liten (skenbar) överhettning, och varför det ser ut som om man måste underkyla vätskan efter kondensorn en hel del för att undvika bubblor i vätskeledningens synglas. Ett liknande fenomen kan ses i fallet med R407C, men slår där lite annorlunda. Nedan ges ett exempel där en gammal R22 maskin konverterats till R22. Överhettningen, 8°C, har ställts in vid ett tryck motsvarande en förångningstemperatur på 0°C för R417As nominella sammansättning. I exemplet nedan arbetar systemet med en förångningstemperatur på +5°C och en kondenseringstemperatur på 40°C. Expansionsventilen är en gammal R22-ventil.



Figur B:1 Det röda h,log-p diagrammet beskriver det som en gång var R417A efter det att R600 löst sig i oljan. Svart kurva beskriver R417A enligt leverantör.

Avläst värde ¹	R417A	Skenbart	Verkligt
$p_1=1573 \text{ kPa}$	t_1	46.5°C	45.0°C
$p_2=361 \text{ kPa}$	t_2	- 4.0°C	- 5.0°C
$t_{1S}=42.5^\circ\text{C}$	Δt_{UK}	2.4°C	1.0°C
$t_{2K}=7.9^\circ\text{C}$	$\Delta t_{\text{ÖH}}$	9.6°C	10.6°C
$t_{1K}=72^\circ\text{C}$	η_k	0.69	0.69
$\dot{E}_{EL} = 25 \text{ kW}$	\dot{Q}_2	65 kW	65 kW
	COP_2	2.59	2.59

Tabell B:1 De felaktiga uppskattningarna spelar mindre roll då man söker uppskatta anläggningens prestanda, men komplicerar arbetet när man försöker förstå varför maskinen bär sig åt som den gör.

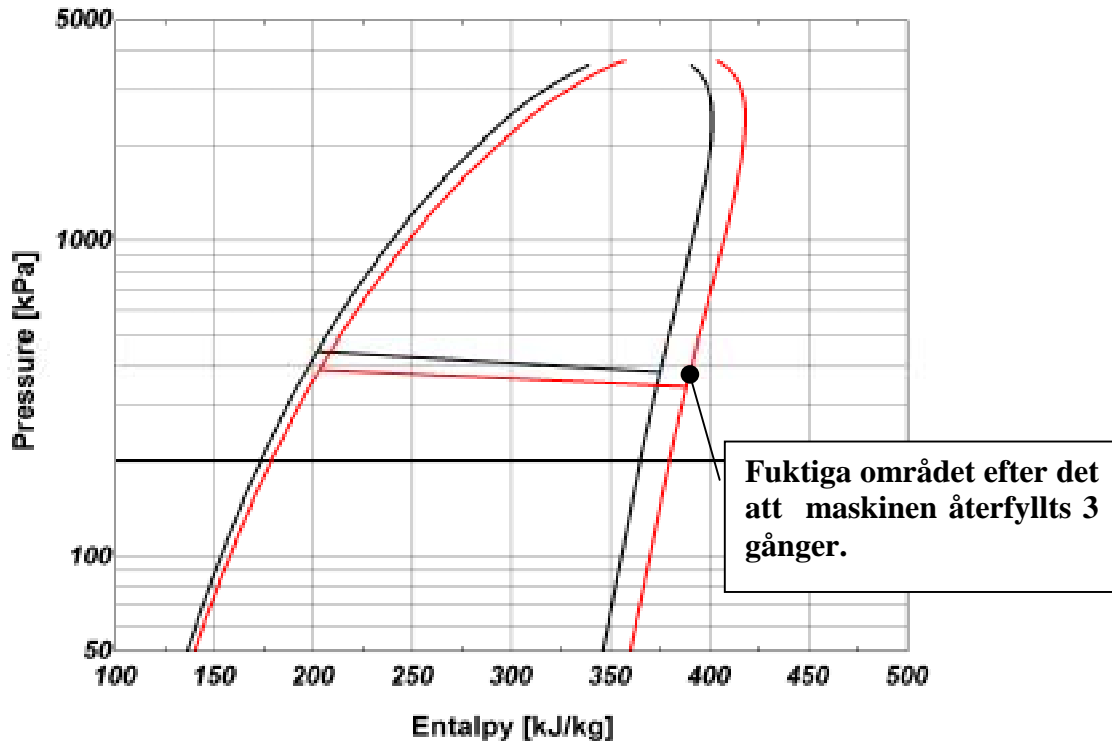
Läckor

En anledning till att man väljer att göra ett byte av arbetsmedium i en gammal R22-maskin kan vara att den läcker köldmedium. Efter det att påfyllningsförbudet träder i kraft 2002 kommer ett flertal av dessa således att behöva konverteras. Vanliga läckagepunkter är kopplingar kring expansionsventiler, högtryckssäkerhetsventiler, lödningar i flänsbatterier, gavlar och kopplingar i tubpanneförångare t.ex. Det förefaller rimligt att läckagen inte kommer minska efter ett köldmediebyte! Beroende på var systemet läcker och vilken fas som läcker, kommer den cirkulerade sammansättningen att påverkas. I figur B:2 beskriver den röda kurvan hur

¹ Avläst med t.ex. ETM Kyldatorn.

fuktiga området ser ut för R417A då ett system fått läcka ut 30% av fyllningen 3 gånger i en gavel på en tubpanneförångare, för att sedan fyllas på med nytt köldmedium från flaska. I grafen är 0°C-isotermen inritad i fuktiga området. Effekten av detta blir en menlig inverkan på maskinens prestanda, stabilitet etc. Samma beteende återfinns hos t.ex. R407C.

Med samma metod som beskrivits i exemplet med oljeinlösen ovan, används för att simulera maskinens skenbara beteende då maskinen återfyllts 3 gånger från flaska kan följande analys göras. I exemplet nedan har maskinen ännu en gång läckt, och det finns nästan ingen stående vätska i kondensorn.



Figur B:2 En maskin som läckt R22 läcker sannolikt inte mindre efter en köldmediekonvertering. Jfr. Figur B:1.

Avläst värde ²	R417A	Skenbart	Verkligt
$p_1=1362 \text{ kPa}$	t_1	40.7°C	45.0°C
$p_2=307 \text{ kPa}$	t_2	- 8.6°C	- 5.0°C
$t_{1S}=42.5^\circ\text{C}$	Δt_{UK}	- 3.6°C	1°C
$t_{2K}=3.4^\circ\text{C}$	$\Delta t_{\text{ÖH}}$	9.6°C	6.5 °C
$t_{1K}=68.5^\circ\text{C}$	η_k	0.66	0.68
$\dot{E}_{EL} = 25 \text{ kW}$	\dot{Q}_2	- 8.4 kW	65 kW
	COP_2	- 0.34	2.61

Tabell B:2 Maskinen uppvisar ett "konstigt" beteende. Temperaturen i vätskeledningen verkar felaktigt uppmätt.

² Avläst med t.ex. ETM Kyldatorn.

Avläst värde ³	R407C	Skenbart	Verkligt
$p_1=1749$ kPa	t_1	42.5°C	45.0°C
$p_2=404$ kPa	t_2	- 6.9°C	- 5.0°C
$t_{1S}=41.6$ °C	Δt_{UK}	- 1.5°C	1°C
$t_{2K}=4.1$ °C	$\Delta t_{\text{öH}}$	7.8°C	5.8 °C
$t_{1K}=81$ °C	η_k	0.70	0.67
$\dot{E}_{EL} = 25$ kW	\dot{Q}_2	45 kW	65 kW
	COP_2	1.79	2.61

Tabell B:3 Maskinen läcker gas i en förångargavel. Efter tre påfyllningar går maskinen instabilt trots godtagabar synbar överhettning. Maskinen tycks ha tappat avsevärda prestanda. Temperaturen köldmediet i vätskeledningen ser ut att vara felmätt.

Avläst värde ⁴	R407C	Skenbart	Verkligt
$p_1=1902$ kPa	t_1	49.0°C	45.0°C
$p_2=484$ kPa	t_2	- 1.7°C	- 5.0°C
$t_{1S}=41.9$ °C	Δt_{UK}	4.8°C	1°C
$t_{2K}=9.2$ °C	$\Delta t_{\text{öH}}$	7.8°C	11.2°C
$t_{1K}=90$ °C	η_k	0.64	0.69
$\dot{E}_{EL} = 25$ kW	\dot{Q}_2	63 kW	65 kW
	COP_2	2.53	2.61

Tabell B:4 Maskinen läcker vätska i en förångargavel. Efter tre påfyllningar ser man ofta bubblor i vätskeledningens synglas trots att underkylningen tycks vara nästan 5°C.

Att enkelt kunna mäta den cirkulerade sammansättningen kan vara intressant när man försöker analysera och förstå varför en maskin går som den gör. Att kunna göra detta utan att ta gas- eller vätskeprov skulle underlätta. Det finns emellertid indirekta metoder som ger tydliga indikationer på att den cirkulerade sammansättningen inte är den nominella. Om man t.ex. använder *Kyldatorn* från ETM mätteknik, och regelbundet analyserar sin maskin kan man se att något skett genom att studera t.ex. synbara värmegenomgångstal. I exemplet ovan kommer det se ut som om värmegenomgångstalet i förångaren sjunker och i kondensorn stiger kontinuerligt: När köldmediekretsen anrikas på de minst flyktiga komponenterna sjunker systemtrycket. Detta leder till att det, då man använder manometrar för att läsa av tryck för att sedan omvandla dessa till temperaturer, ser ut som om både förångnings- och kondenseringstemperaturen sjunkit och lett till påtagligt mycket lägre värmegenomgångstal i förångaren och högre i kondensorn. En direkt och enklare metod att uppskatta den verkliga cirkulerade sammansättningen har utvecklats inom projekt A2.

³ Avläst med t.ex. ETM Kyldatorn.

⁴ Avläst med t.ex. ETM Kyldatorn.

En metod att mäta cirkulerad sammansättning

För att utveckla metoden att mäta den cirkulerade sammansättningen i kylmaskiner och värmepumpar med zeotropa arbetsmedier byggdes en enkel läckagemodell baserad på Kim och Didion (1995). Nedan följer en kort redogörelse för den termodynamiska modellen. I exemplet har simuleringar med R407C utförts.

Läckagemodellens uppbyggnad

Antag att en behållare med volymen V fylls med n_z mol R407C med nominell bulksammansättning, tills dess mol-ånghalten är Q . Temperaturen i behållaren är T . När termodynamisk jämvikt uppnåtts är $n_{y,i}$ mol av den i :te komponenten i gasfas, och $n_{x,i}$ av den i :te komponenten i vätskefas. Andelen av den i :te komponenten i bulk, gas och vätskefas är z_i , y_i respektive x_i .

$$z_{R125} = 1 - z_{R134a} - z_{R32} \quad (1a)$$

$$y_{R125} = 1 - y_{R134a} - y_{R32} \quad (1b)$$

$$x_{R125} = 1 - x_{R134a} - x_{R32} \quad (1c)$$

Molandelen av den i :te komponenten i bulken beskrivs av ekvation 2a-b, och molandelen av den i :te komponenten i vätskefasen kan beräknas med hjälp av ekvation 3.

$$z_i = \frac{n_{x,i} + n_{y,i}}{n_z} \quad (2a)$$

$$z_i = x_i(1-Q) + y_iQ \quad (2b)$$

$$x_i = \frac{n_z z_i - n_y y_i}{n_z - n_y} \quad (3)$$

I det första beräkningssteget har bulksammansättningen den nominella sammansättningen hos R407C. Ut ur behållaren läcker Δn mol av antingen gas eller vätska. Bulkens nya sammansättning blir då z_i' , som kan beräknas med hjälp av ekvation 4a-b.

Gasläckage:
$$z_i' = \frac{x_i n_x + y_i (n_y - \Delta n)}{n_z - \Delta n} \quad (4a)$$

Vätskeläckage:
$$z_i' = \frac{x_i (n_x - \Delta n) + y_i n_y}{n_z - \Delta n} \quad (4b)$$

Isotermiskt läckage

Den isotermiska läckagemodellen representerar ett långsamt läckage. I den isotermiska modellen hålls temperaturen T konstant. Under scenarier med västkeläckage anrikas bulken på den mest flyktiga komponenterna (R32 och R125). Vid ett gasläckage anrikas bulken på R134a. Jfr. Figur C:3 där förändringarna i bulksamansättning vid ett isotermiskt gasläckage vid 10°C redovisas.

Adiabatiskt läckage

I fallet med ett adiabatiskt läckage sätts inte randvillkoren av konstant temperatur T , utan av att den inre-energin u_z konserveras från ett beräkningssteg till nästa. En adiabatisk läcka representerar ett snabbt förlopp, där värme inte hinner transporteras in i behållaren. Eftersom ingen värme förs in i behållaren sjunker temperatur och tryck hastigt.

Den inre energin i behållarens bulk beskrivs av ekvation 5a för en adiabatisk gas läcka och av ekvation 5b i fallet med ett adiabatiskt västkeläckage.

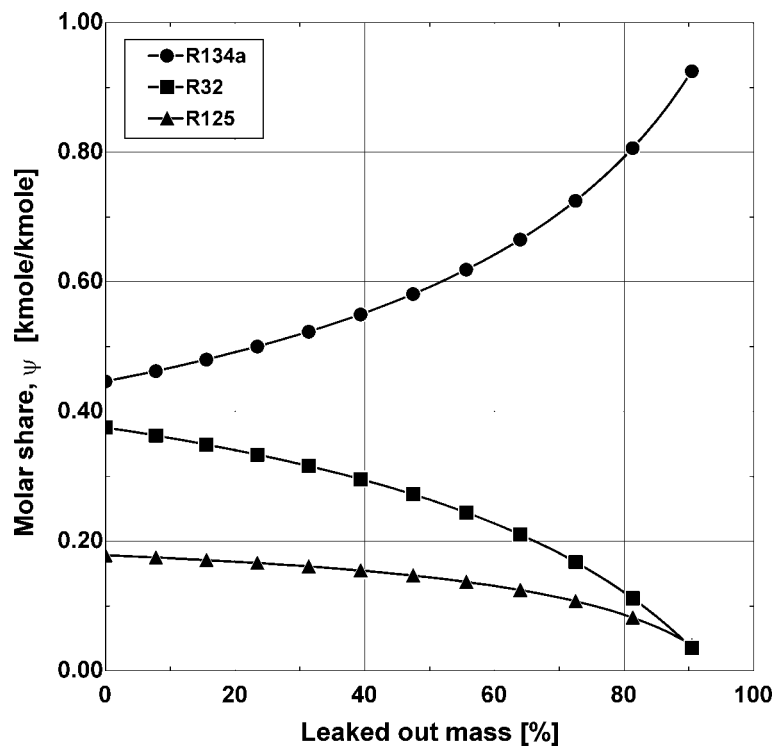
$$u'_z = \frac{u_x n_x + u_y n_y - h_y \Delta n}{n_z - \Delta n} \quad (5a)$$

$$u'_z = \frac{u_x n_x + u_y n_y - h_x \Delta n}{n_z - \Delta n} \quad (5b)$$

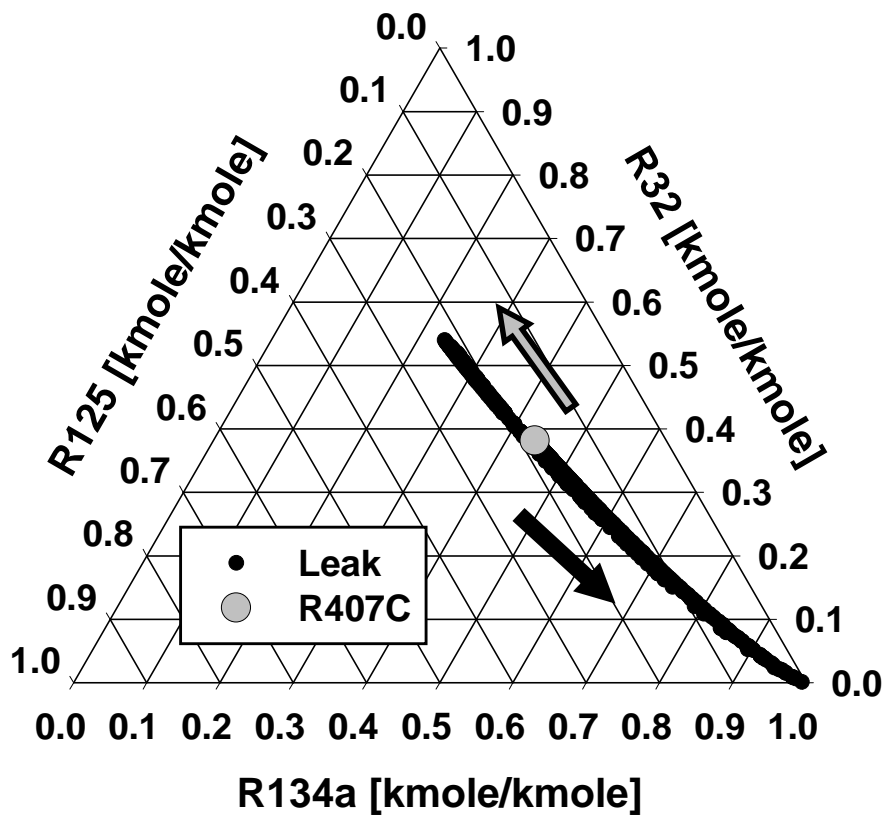
Simulering: Läckagescenario

Förändringar i sammansättning hos zeotropa trekomponent blandningar kan beskrivas i med ternära diagram. Dessa visar tydligt hur sammansättningen förändras under ett läckage. I figur C:4 finns sammansättningen hos bulk, gasfas och vätskefas vid isotermiska läckage vid -10°C, 0°C och 10°C återgivna; Sammanlagt ungefär 650 punkter.

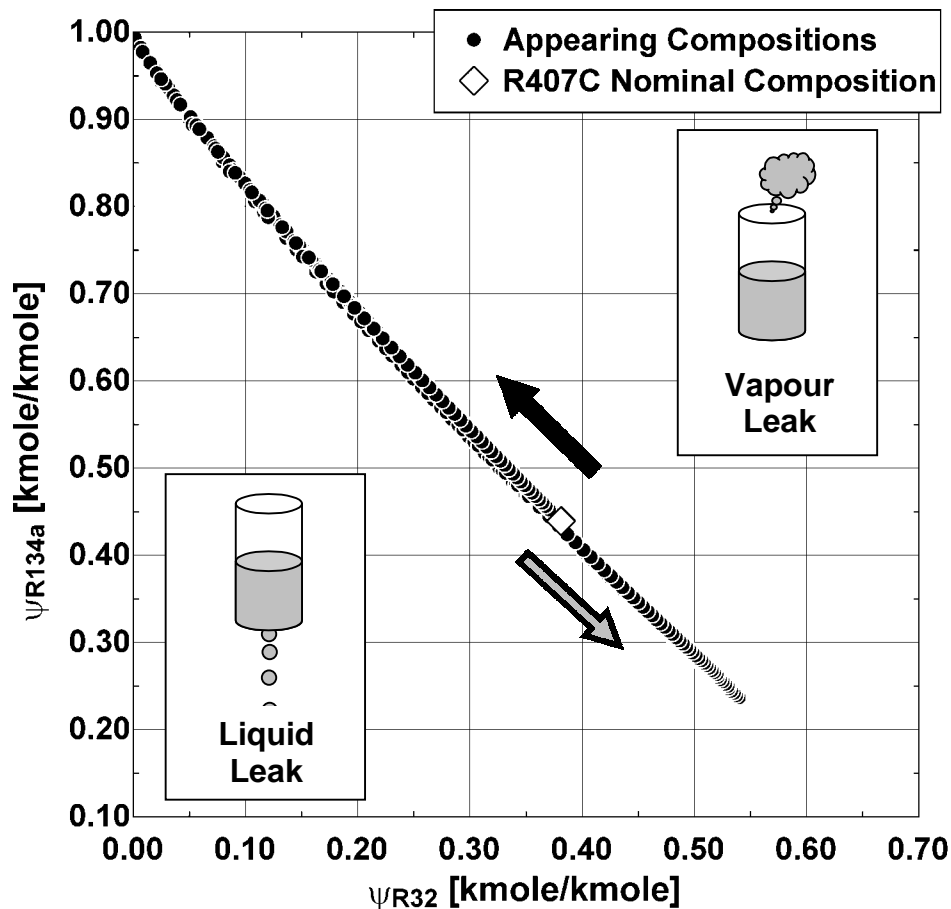
Som man ser lägger sig de uppträdande sammansättningarna längs en linje. Linjen kan beskrivas som de möjliga sammansättningarnas trajektorie. De möjliga sammansättningarna kan emellertid redovisas på ett enklare sätt; nämligen genom att rita upp andelen R134a som funktion av andelen R32. R407C är en trekomponentblandning. I en trekomponentblandning är andelen av den tredje komponenten en funktion av andelen av de två första.



Figur B:3 Under ett isotermiskt gasläckage anrikas bulken på R134a.



Figur B:4 Ändringens riktning i bulken under gasläckage (Svart pil) respektive vätskeläckage (Grå pil).



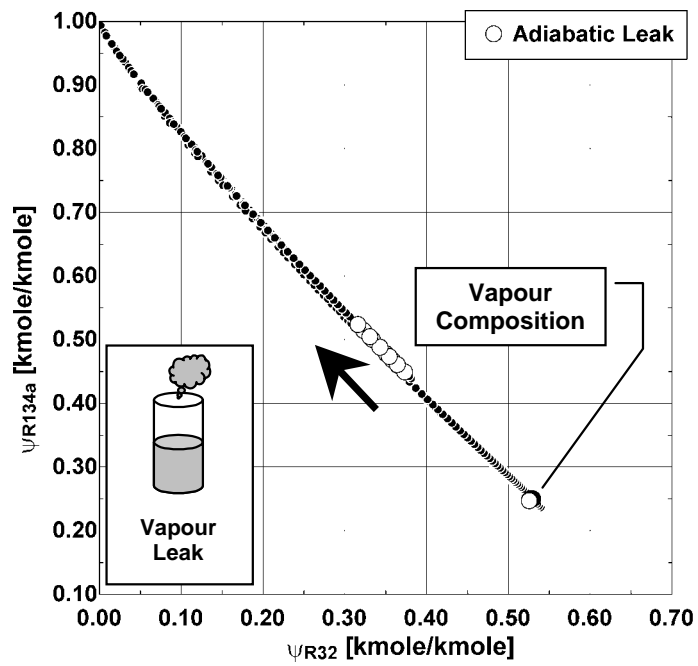
Figur B:5 De uppträdande sammansättningarna beskrivs enklare i ett diagram med andelen R134a som en funktion av andelen R32.

De uppträdande sammansättningarna vid adiabatiska läckor håller sig också i närheten av de uppträdande sammansättningarna vid isotermiska läckage. Jfr. Figur B:6.

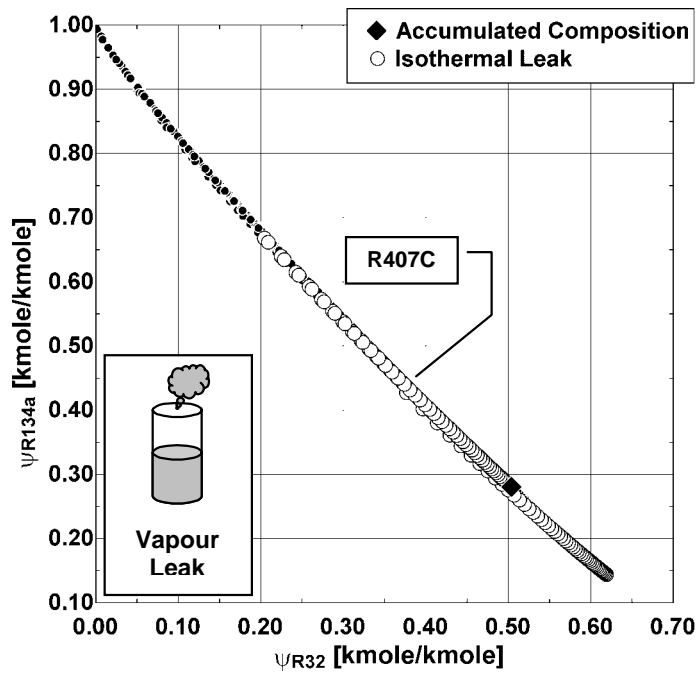
Upprepade läckage

Ett enkelt scenario: En köldmedieflaska fylls med gas från en större tank med en bulk sammansättning motsvarande R407Cs nominella. Från denna flaska fylls sedan en kylmaskin med köldmedium i gasfas. Flaskan kommer att ha en sammansättning som avviker från R407Cs nominella sammansättning, och kylmaskinen kommer att ha en sammansättning ytterligare anrikad på R32 och R125. Denna maskin läcker ytterligare en gång.

Som man ser i figur B:7 håller sig även de här uppträdande sammansättningarna i närheten av de sammansättningar som förekommer vid isotermiska läckage.



Figur B:6 Pilen markerar bulkens sammansättning vid ett adiabatiskt läckage.



Figur B:7 De uppträdande sammansättningarna vid påföljande läckor lägger sig i närheten av de som uppträder vid isotermska läckage.

Slutsats

Så länge som den ursprungliga sammansättningen var den nominella sammansättningen för R407C hos leverantören, kommer alla de sammansättningar som kan uppträda att hålla sig i närheten av den linje som beskrivs i figur B:5. Hur än flaskor tappas om och kylmaskinen än läcker. Denna linje kan beskrivas av ett enkelt polynom, ekvation 6.

$$\psi_{R134a} = -0.62 \cdot \psi_{R32}^3 + 0.88 \cdot \psi_{R32}^2 - 1.7 \cdot \psi_{R32} + 0.99 \quad (6)$$

Ekvation 6 är endast giltig för R407C: Andra ternära blandningar har liknande polynom.

Att uppskatta den cirkulerade sammansättningen

Entalpin för en given zeotropisk köldmedieblandning kan beräknas med hjälp av tryck och temperatur tillsammans med blandningen sammansättning. Som hjälp kan man använda t.ex. Refprop, McLinden et al (1998). Om man i t.ex. en kylmaskin har en cirkulerad sammansättning som avviker från den nominella och man använder den nominella sammansättningen som indata kommer ett ”felaktigt” värde att erhållas. Om man beräknar entalpin före och efter en adiabatisk expansion skall de erhållna värdena på köldmediets entalpi vara de samma före och efter expansionen. Om man inte har rätt sammansättning till hands kommer dessa värden alltså att avvika från varandra. Om sammansättningen anrikas på R134a kommer det beräknade värdet efter expansionen att vara högre än det beräknade värdet före expansionen, om man använder R407Cs nominella sammansättning som indata. Det omvända gäller för de fall där den cirkulerade sammansättningen är anrikad på R32 och R125.

Alltså: Genom att mäta tryck och temperatur före och efter ett expansionsorgan – p_{1s} och t_{1s} , respektive p_{2s} och t_{2s} – kan man beräkna den cirkulerade sammansättningen. Detta görs med hjälp av en iterativ lösning av ett ekvationssystem bestående av tre ekvationer: Ekvation 6, 7 och 8.

$$h_{1s}(p_{1s}, t_{1s}, \psi_{R134a}, \psi_{R32}, \psi_{R125}) = h_{2s}(p_{2s}, t_{2s}, \psi_{R134a}, \psi_{R32}, \psi_{R125}) \quad (7)$$

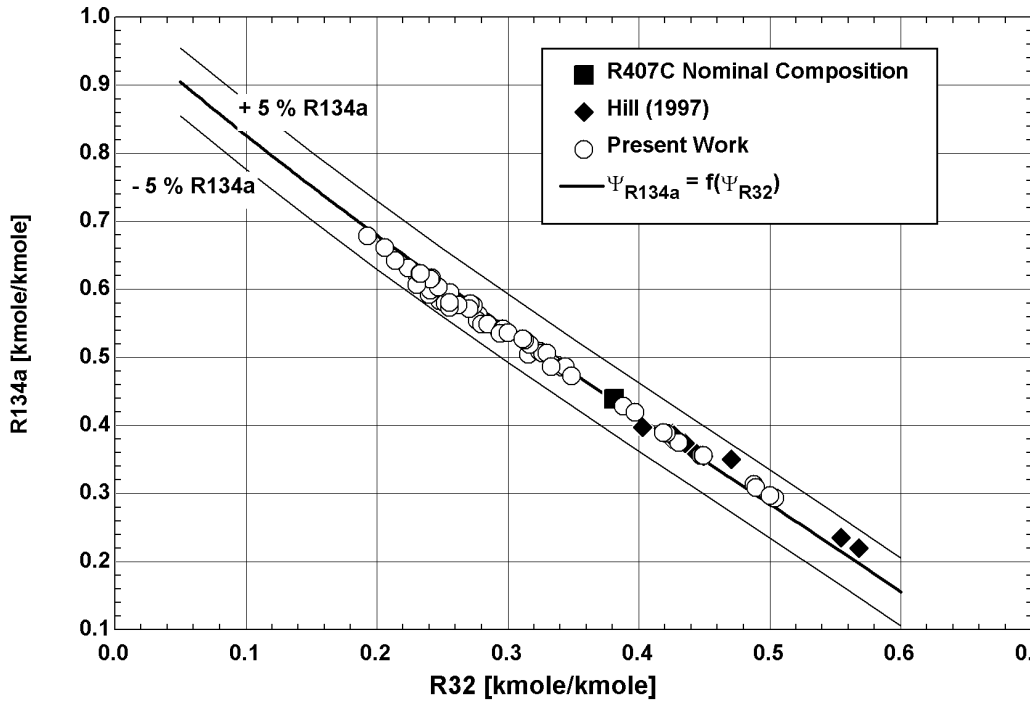
$$\psi_{R125} = 1 - \psi_{R134a} - \psi_{R32} \quad (8)$$

Ekvationssystemet löses enklast med hjälp av t.ex. programvaran EES.

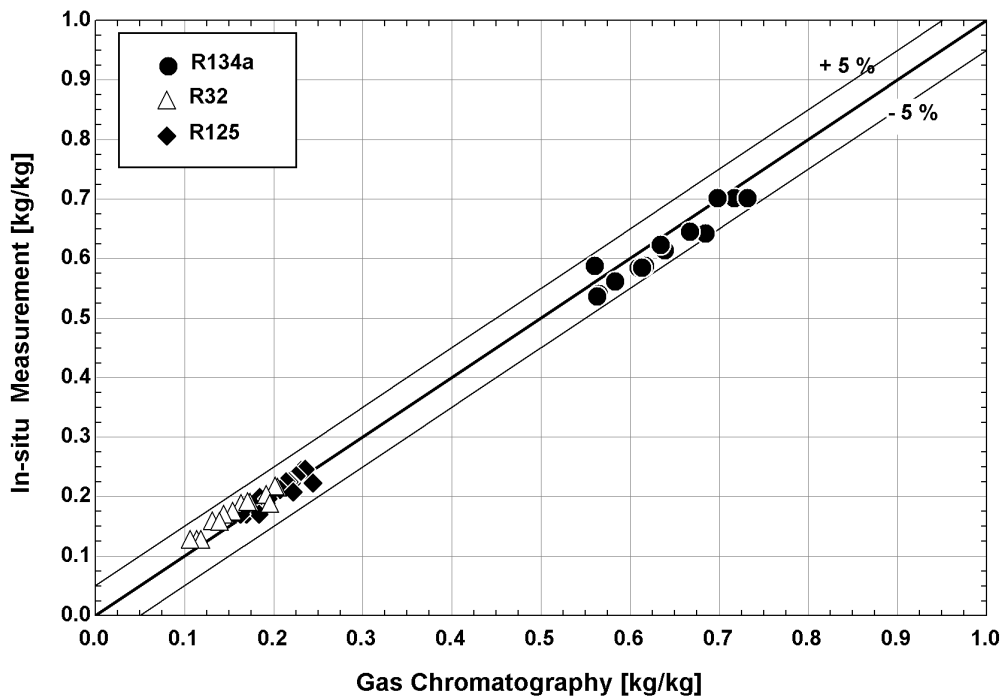
Verifiering

En enkel mättrigg har byggts på Kyltekniks laboratorium för att verifiera dels huruvida de uppträdande sammansättningarna håller sig i linjen beskriven av ekvation 6 närhet, och dels för att verifiera huruvida metoden faktiskt fungerar. För verifiering har även mätdata från Hill (1997) använts. Testtriggen fylldes från toppen av en av leverantören felaktigt fylld flaska R407C.

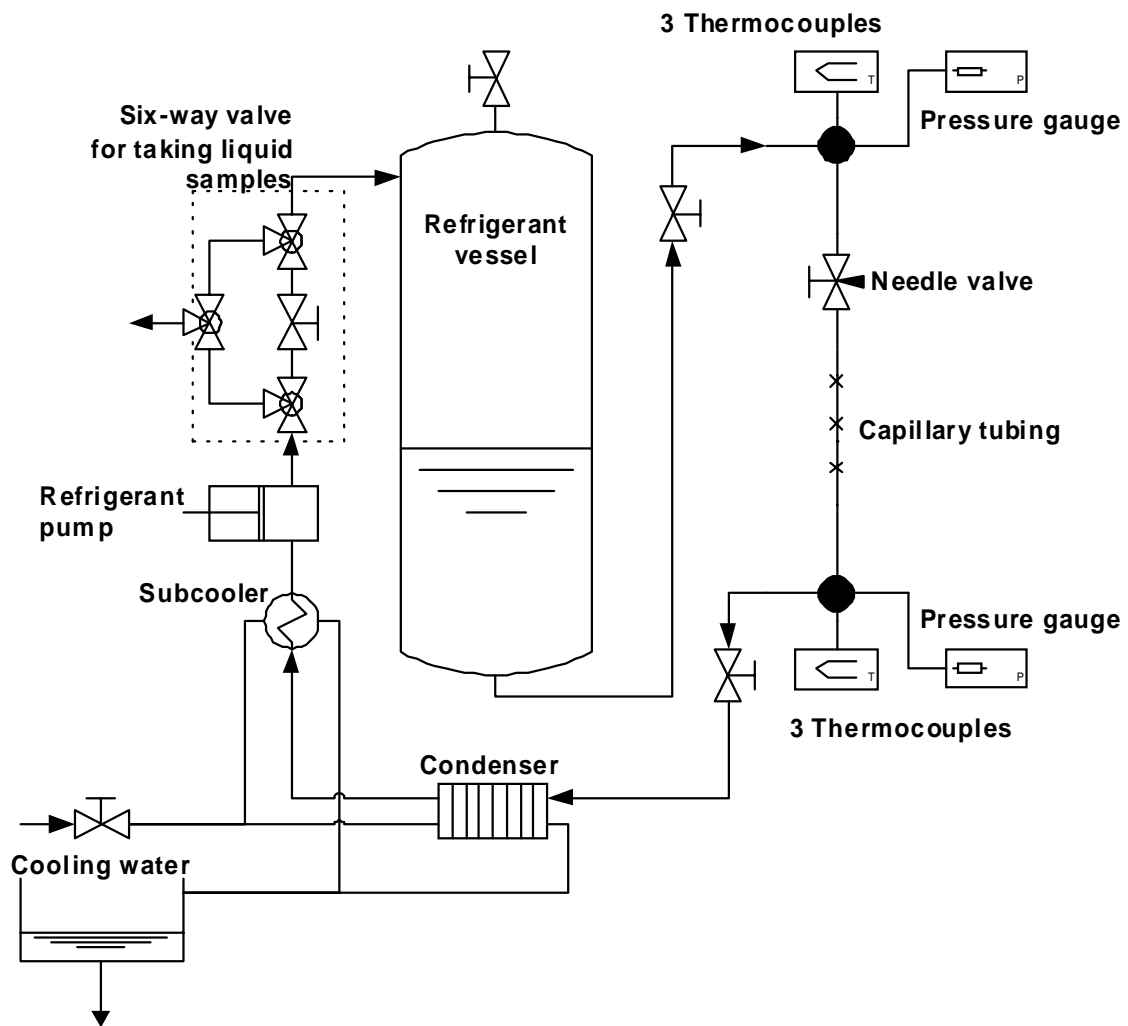
Figur B:8 visar hur de sammansättningar hos de gas och vätskeprov som tagits ur riggen och analyserats med gaskromatografi förhåller sig till ekvation 6. Figur B:9 visar metodens avvikelser från analys med gaskromatografi.



Figur B:8 Verifiering av ekvation 6 giltighet.



Figur B:9 Mätfelet ligger under 5%-abs relativt analys med gaskromatografi.



Figur B:10 Testrigg för verifiering av metoden att mäta cirkulerad sammansättning.

Nomenklatur

Ψ	Mole fraction – general	[kmole/kmole]
x	Mole fraction – liquid	[kmole/kmole]
y	Mole fraction – vapour	[kmole/kmole]
z	Mole fraction – bulk	[kmole/kmole]
ξ	Mass fraction	[kg/kg]
V	Volume	[m ³]
T	Temperature	[°C] or [K]
p	Pressure	[kPa] or [bar]
n	Number of moles	[kmole]
Δn	Leaked out number of moles	[kmole]
u	Specific internal energy	[kJ/kmole] or [kJ/kg]
h	Specific enthalpy	[kJ/kmole] or [kJ/kg]
Q	Vapour quality	[kmole/kmole]
1	High temperature level	
2	Low temperature level	
$1s$	Before expansion	
$2s$	After expansion	
x	Liquid phase	
y	Vapour phase	
z	Bulk	
i	i:th component	
'	After leakage	

Referenser

- Chen J., Kruse H., *Calculating Circulated Concentration of Zeotropic Refrigerant Mixtures*, HVAC&R Research vol.1 no.3, ASHRAE, Atlanta, 1995
- Chen J., Kruse H., *Concentration Shift Simulation for Mixed Refrigerants R404A, R32/R134a and R407C in an Air Conditioning System*, HVAC&R Research vol.3 no.2, ASHRAE, Atlanta, 1997
- Corr S., Murphy F., *Composition Shifts of Zeotropic HFC Refrigerants in Service*, Proceedings from the IIR conference in Padua 1994-09-21-23, p.25-40, Padua, 1994
- Corr S. et al, *Composition Shifts of Zeotropic HFC Refrigerants in Service*, ASHRAE Transactions 1995 vol.100 no.2 p.538-546, Atlanta, 1995
- Lundqvist P., *Pitfalls in Experimental and Analytical Evaluation of Zeotropic Refrigerant Alternatives*, Emerging trends in refrigeration and air-conditioning, Pre-prints, Joint meeting of the International Institute of Refrigeration Sections B and E, IIR, New Delhi, 1998
- Lundqvist P., *Estimation of Composition in Refrigeration and Heat Pump Systems Using Zeotropic Refrigerant Mixtures*, Proceedings of the 20:th International Congress of Refrigeration in Sydney 1999, To be published, Sydney, 1999
- Sumida Y. et al, *Development of the Circulating Composition Sensing Circuit for a Multiple Split Type Air Conditioner with R-407C*, Proceedings of the 1998 International Refrigeration conference at Purdue, Purdue University, West Lafayette, 1998
- Kim M., Didion D., *Simulation of Isothermal and Adiabatic Leak Processes of Zeotropic Refrigerant Mixtures*, HVAC&R Research vol.1 no.1: p. 3-20, ASHRAE, Atlanta, 1995
- McLinden M. et al, *NIST Standard Reference Database 23: Refprop 6.1*, Computer software, U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 1998
- Klein S., Alvarado F., *Engineering Equation Solver – EES*, Computer Software, F-Chart Software, Middleton, 1991-2000
- Hill P., *Kondensation av Zeotrop Köldmedieblandning i Tubpannekondensator och Utveckling av Tillförlitlig Provtagningsmetod för Köldmedium i Vätskefas*, MSc thesis, Department of Energy Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1997