



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



GÖTEBORGS UNIVERSITET

R114:1985

Köldbärare för värmepumptillämpningar

Studier av termodynamiska egenskaper och korrosion

Åke Melinder





Institutet för byggdokumentation Hälsingegatan 49 113 31 Stockholm, Sweden Tel 08-34 01 70 Telex 125 63, Telefax 08-32 48 59

Byggforskningsrådet

R114:1985

KÖLDBÄRARE FÖR VÄRMEPUMPTILLÄMPNINGAR Studier av termodynamiska egenskaper och korrosion

Ake Melinder

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 820919-8 från Statens råd för byggnadsforskning till Instutionen för mekanisk värmeteori och kylteknik, Tekniska högskolan, Stockholm. I Byggforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

R114:1985

ISBN 91-540-4452-9 Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Liber Tryck AB Stockholm 1985

INNEHÅLL

2 LITTERATURUNDERSUKNING AV TERMODYNAMISKA STORHETER 2.1 Litteraturkällor 2.1.1 Sammanställning av källor 2.1.2 Beskrivning av källmaterial 2.1.3 Omvandlingsfaktorer 2.2 Alternativa köldbärare 2.3 Resultat 3 MATNING AV TERMODYNAMISKA STORHETER 1 Fryspunkt 3.2 Densitet 3.3 Viskositet 3.4 Specifik värmekapacitet 3.4.1 Mättrustning 3.5.2 Beräkning och resultat 3.5.2 Beräkning och resultat 4 SAMMANSTALLNING AV TERMODYNAMISKA DATA SAMT IAKTTAGELSER 11 4.1 Yatten 14 4.1 Specifik värmekapacitet 14 4.1.3 Viskositet 12 4.1.4 Specifik värmekapacitet 12 4.2 Eylenglykol - vatten 22 4.3 Specifik värmekapacitet 22 4.4.1 Fryspunkt 22 4.5 Väkositet	1	INLEDNING	6
3MATNING AV TERMODYNAMISKA STORHETER13.1Fryspunkt13.2Densitet13.3Viskositet13.4Specifik värmekapacitet13.4.1Mätutrustning13.4.2Beräkning och resultat13.5.5Värmeledningsförmåga13.5.1Mätutrustning13.5.2Beräkning och resultat14SAMMANSTALLNING AV TERMODYNAMISKA DATA SAMT IAKTTAGELSER14.1Vatten14.1.2Densitet114.1.3Viskositet114.1.4Specifik värmekapacitet124.1.5Värmeledningsförmåga224.2Etylenglykol - vatten224.2.3Viskositet224.2.4Specifik värmekapacitet224.2.5Värmeledningsförmåga224.3Propylenglykol - vatten224.3.1Fryspunkt224.3.2Densitet224.3.3Viskositet224.3.4Specifik värmekapacitet224.3.3Viskositet224.4Etylalkohol - vatten224.4Etylalkohol - vatten234.5Natriumklorid - vatten334.5Natriumklorid - vatten334.5.1Fryspunkt334.5.2Densitet334.5.4Specifik värmekapacitet334.5.5Värmeledningsförmåga334.5.5 </td <td>2 2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.3 2.2 2.3</br></td> <td>LITTERATURUNDERSÖKNING AV TERMODYNAMISKA STORHETER Litteraturkällor Sammanställning av källor Beskrivning av källmaterial Omvandlingsfaktorer Alternativa köldbärare Resultat</td> <td>7777899</td>	2 2.1 2.1.1 	LITTERATURUNDERSÖKNING AV TERMODYNAMISKA STORHETER Litteraturkällor Sammanställning av källor Beskrivning av källmaterial Omvandlingsfaktorer Alternativa köldbärare Resultat	7777899
4 SAMMANSTALLNING AV TERMODYNAMISKA DATA SAMT IAKTTAGELSER 11 4.1 Vatten 11 4.1.1 Fryspunkt 11 4.1.2 Densitet 11 4.1.3 Viskositet 11 4.1.4 Specifik värmekapacitet 11 4.1.5 Värmeledningsförmåga 21 4.2 Etylenglykol - vatten 22 4.2.1 Fryspunkt 22 4.2.2 Densitet 22 4.2.3 Viskositet 22 4.2.4 Specifik värmekapacitet 22 4.2.5 Värmeledningsförmåga 22 4.2.4 Specifik värmekapacitet 22 4.3.1 Fryspunkt 22 4.3.2 Densitet 22 4.3.3 Viskositet 22 4.3.4 Specifik värmekapacitet 22 4.3.5 Värmeledningsförmåga 24 4.3.4 Specifik värmekapacitet 25 4.3.5 Värmeledningsförmåga 26 4.4.1 Fryspunkt 26 4.4.2 Densit	3 3.1 3.2 3.3 3.4 3.4.1 3.4.2 3.5 3.5.1 3.5.2	MATNING AV TERMODYNAMISKA STORHETER Fryspunkt Densitet Viskositet Specifik värmekapacitet Mätutrustning Beräkning och resultat Värmeledningsförmåga Mätutrustning Beräkning och resultat	11 11 12 13 13 14 15 15
	$\begin{array}{c} 4\\ 4.1\\ 4.1.1\\ 4.1.2\\ 4.1.3\\ 4.1.4\\ 4.1.5\\ 4.2\\ 4.2.1\\ 4.2.2\\ 4.2.3\\ 4.2.4\\ 4.2.5\\ 4.2.4\\ 4.2.5\\ 4.2.4\\ 4.2.5\\ 4.3.1\\ 4.3.2\\ 4.3.3\\ 4.3.4\\ 4.3.5\\ 4.4.1\\ 4.4.2\\ 4.4.3\\ 4.4.4\\ 4.4.5\\ 4.5.1\\ 4.5.2\\ 4.5.5\\ 4.5.5\\ 4.6\\ \end{array}$	SAMMANSTÄLLNING AV TERMODYNAMISKA DATA SAMT IAKTTAGELSER Vatten Fryspunkt Densitet Specifik värmekapacitet Värmeledningsförmåga Etylenglykol - vatten Fryspunkt Densitet Viskositet Specifik värmekapacitet Värmeledningsförmåga Propylenglykol - vatten Fryspunkt Densitet Viskositet Specifik värmekapacitet Värmeledningsförmåga Etylalkohol - vatten Fryspunkt Densitet Viskositet Specifik värmekapacitet Värmeledningsförmåga Etylalkohol - vatten Fryspunkt Densitet Viskositet Specifik värmekapacitet Viskositet Specifik värmekapacitet Viskositet Specifik värmekapacitet Värmeledningsförmåga Natriumklorid - vatten Fryspunkt Densitet Viskositet Specifik värmekapacitet Viskositet	178889901122222222222222222222222222222222

4.6.3 4.6.4 4.6.5 4.7 4.7.1 4.7.2 4.7.3 4.7.4 4.7.5	Viskositet Specifik värmekapacitet Värmeledningsförmåga Kaliumkarbonat – vatten Fryspunkt Densitet Viskositet Specifik värmekapacitet Värmeledningsförmåga	36 39 39 39 40 40 40 40
5	SAMMANSTALLNING AV KÖLDBARARDIAGRAM	43
6 6.1 6.1.2 6.1.2.1 6.1.2.1 6.1.2.2. 6.1.3 6.2 6.2.1 6.2.2 6.2.3	VARMEÖVERGANG OCH TRYCKFALL. NAGRA JAMFÖRANDE PROV Prov i dubbelrörsvärmeväxlare Försöksuppläggning Beräkningar och teori Tryckfall Värmeövergång Resultat Prov i förångare till värmepump Försöksuppläggning Beräkningar Resultat	69 69 70 70 70 71 75 75 76 76
7 7.1 7.2 7.3 7.3.1 7.3.2	UNDERSÖKNING AV KORROSIONSEGENSKAPER Inledning Beskrivning av pilot-anläggning Demonstration av yttre korrosion genom dropptest Dropptest på kolstål Dropptest på gjutjärn	77 77 77 78 78 79
APPENDIX:	KORROSIONSPROVNING AV OLIKA METALLER I	81

FORORD

Vid många värmepumpar är det lämpligt att utnyttja ett s k indirekt system där en köldbärare används för värmeupptagning ur värmekällan. Detta gäller speciellt vid värmekällor med säsongslagrande karakteristik såsom ytjord eller berg. Även med frånluft eller uteluft som värmekällor kan ibland indirekta system visa sig fördelaktiga.

En i alla avseende idealisk köldbärare är svår att finna för temperaturer under 0°C. Vid sidan av önskemål om goda termiska egenskaper är korrosionsmässiga och miljömässiga krav av stor vikt. Värmepumptillämpningar medför delvis nya förutsättningar, jämfört med konventionell kylteknik, speciellt vad gäller de två sistnämnda aspekterna. Nämnda förhållanden är bakgrunden till de arbeten om köldbärare som genomförts på Institutionen för Mekanisk värmeteori och kylteknik, KTH, vilka här redovisas av Åke Melinder och - vad gäller korrosionsprov - av Jaak Berendson, Institutionen för Elektrokemi och korrosionslära, KTH. Avsikten med projektet var dels att sammanställa erforderliga data på termiska ämneskonstanter för olika kända köldbärare, dels att söka finna potentiellt intressanta alternativ till dessa.

I sökandet efter alternativ har vi speciellt kommit att intressera oss för en "ny-gammal" köldbärare – kaliumkarbonat (pottaska) + vatten – vilken förefaller ha blivit bortglömd och överhuvudtaget inte nämnts i litteraturen på över 20 år. Endast mycket ofullständiga data har gått att finna i den äldre litteraturen – ursprungligen hittade vi endast den eutektiska blandningens fryspunkt. Av detta skäl har mätningar genomförts för att bestämma erforderliga termiska data liksom korrosionsegenskaper. Resultaten visar att väremöverföringsegenskaperna för kaliumkarbonat + vatten är ungefär likvärdiga med dem för etylenglykol + vatten. Även korrosionsmässigt har resultaten i stort sett varit positiva. Om man av miljömässiga överväganden måste frångå etylenglykol synes kaliumkarbonat + vatten kunna bli ett intressant alternativ. Åtskilliga fältprov återstår dock innan erforderliga praktiska erfarenheter av användningen har insamlats.

Vissa fältprov har redan initierats och i en senare etapp av arbetet hoppas vi kunna sammanställa fälterfarenheterna. Vidare hoppas vi kunna vidarutveckla underlaget, speciellt vad avser egenskaper för vissa modifierade basiska köldbärare vid sidan av kaliumkarbonat + vatten.

Stockholm i mars 1985

Eric Granryd

1 INLEDNING

I rapporten från BFR-seminariet "Ytjordvärme – markkollektorer" (R37:1982) som hölls i mars 1982 efterlystes bl a forskning inom följande två områden:

- Kompletteringar och kontroll av tillgängliga litteraturuppgifter på köldbärares egenskaper.
- Inventering av eventuellt nya tillgängliga fryspunktsnedsättande tillsatser samt utvärdering av deras egenskaper. (sid 119)

På grund av detta behov har sedan slutet av 1983 ett forskningsprojekt genomförts på Institutionen för Mekanisk värmeteori och kylteknik, KTH, Stockholm. Projektet – som här rapporteras – har huvudsakligen bestått av följande delar:

1. Termodynamiska egenskaper (kap 2 - 6)

- litteraturundersökning
- egna mätningar
- sammanställning av data samt iakttagelser
- sammanställning av köldbärardigaram
- jämförande prov av värmeövergång och tryckfall

2. Korrosionsegenskaper (kap 7 och APPENDIX)

- "Burkförsök"
- "Pilot-plant" prov
- Demonstration av yttre korrosion genom "dropptest".

Detta forskningsprojekt har genomförts under ledning av prof Eric Granryd och med hjälp av Johan Löfstedt (som speciellt medverkat i kap 3 och 6) samt Jaak Berendson (APPENDIX).

LITTERATURUNDERSÖKNING

2.1 Litteraturkällor

2

I en strävan att sammanställa termodynamiska data för vatten och köldbärare vid temperaturer och koncentrationer som är aktuella för värmepumpssystem har uppgifter hämtats från de källor som redovisas nedan.

2.1.1 Sammanställning av litteraturkällor

A. ASHRAE, Fundamentals 1981

B. Carrier, Handbook of Airconditioning System Design (1965)

C. Dow, The Glycols (1974)

D. Handbook of Chemistry and Physics (1965-66)

E. Handbook of Heat Transfer Media (1962)

F. Handbook of Refrigerating Engineer (1948)

G. Handbook of Thermodynamics, Tables and Charts (1976)

H. Ingenjörshandboken (1947)

I. Kylteknisk Tidskrift, MKSA Blad 8-11 (1957)

Vissa diagram i <u>A</u>, <u>B</u> och <u>I</u> samt en tabell i <u>F</u> anges vara baserad på uppgifter från följande källor:

J. Carbide and Carbon Chemicals Co.

K. Dow Chemical Co.

L. Union Carbide Chemicals Co., Glycols (1958)

M. International Critical Tables

N. Kältetechnik 1950

0. Heat Transmission, McAdams (1954)

Om t ex <u>A</u> baserats på uppgifter från <u>K</u> anger vi källan som <u>A/K</u>.

2.1.2 Beskrivning av källmaterial

Av de i sammanställningen (2.1.1) uppräknade källorna innehåller <u>A</u> och <u>B</u> för varje behandlad köldbärare fyra diagram över följande termodynamiska storheter:

- densitet
- viskositet (dynamisk)
- specifik värmekapacitet
- värmeledningsförmåga

Varje diagram innehåller kurvor för ett antal koncentrationer av respektive köldbärare. Diagrammen har dessutom en fryspunktskurva. Denna kurva förbinder de punkter som för olika (undereutektiska) koncentrationer anger temperaturen vid vilken is börjar bildas.

- A: ASHRAE Fundamentals 1981 innehåller bl a sådana diagram för köldbärare bestående av vatten och följande fryspunktsnedsättande tillsatser:
 - natriumklorid, NaCl
 - kalciumklorid, CaCl,
 - etylenglykol, (CH₂OH)₂
 - propylenglykol, C₃H₈OH
- B: Handbook of Airconditioning System Design, Carrier, innehåller bl a diagram för de under <u>A</u> nämnda köldbärarna, samt för vattenblandningar av:
 - etylalkohol, C₂C₅OH
- <u>C</u>: The Glycols, Dow, innehåller diagram över bl a densitet och viskositet samt tabeller över specifik värmekapacitet för vattenblandningar av etylen- och propylenglykol.
- D: Handbook of Chemistry and Physics innehåller tabeller över densitet ("specific gravity") och fryspunktsnedsättning för bl a de ovannämnda köldbärarna.
- Ur källorna E-H har i huvudsak hämtats termodynamiska data för vatten.
- I: MKSA Blad 8-10 ur Kyltekniska Tidskrift för 1957 innehåller diagram med kurvor över ettantal termodynamiska storheter för bl a natriumklorid, kalciumklorid, etylenglykol och etylalkohol.
- 2.1.3 Omvandlingsfaktorer

En stor del av ovan nämnda källor anger inte de olika storheterna i SI-enheter. För att överföra de angivna värdena till SI-enheter har följande omvandlingssamband använts:

 $\frac{\text{Temperatur, t:}}{^{\text{O}}\text{C} = \frac{5}{9} (^{\text{O}}\text{F} - 32)}$

Densitet, p:

I Amerikanska verk anges ofta "specific gravity referred to water at $15^{\circ}C$ (59-60°F)" resp 20°C. Eftersom densiteten enligt

SI-enheter är 1000,0 kg/m³ för vatten vid + 4°C, gäller följande:

 $1 \text{ kg/m}^3 = 999, 1 \cdot \text{"specific gravity} - 15^{\circ}\text{C"}$

 $1 \text{ kg/m}^3 = 998, 2 \cdot \text{"specific gravity} - 20^{\circ} \text{C"}$

(Konstantens avvikelse från 1000 är endast 0,1 resp 0,2%)

Viskositet (dynamisk), μ : 1 cp (centipoise) = 1.10⁻³ Ns/m²

Specifik värmekapacitet, c_p : 1 BTU/(LB-F) = 4,187.10³ J/kg,K

<u>Värmeledningsförmåga</u>, λ : 1 BTU/(HR-FT-F) = 1.73 W/m.K

2.2 Alternativa köldbärare

Förutom att sammanställa termodynamiska data för de i värmepumpsammanhang vanligen använda köldbärarna har vår litteraturundersökning också haft som syfte att söka efter alternativa köldbärare.

I ett tidigt skede påträffades (i ASHRAE F+E 1963) uppgifter om den eutektiska punkten (40%, -37° C) för en alkalisk köldbärare:

- kaliumkarbonat, K₂CO₃

Vid det skedet fann vi inga andra termodynamiska data för kaliumkarbonat (pottaska). Eftersom vattenlösningar av kaliumkarbonat kan anses vara miljövänligare än t ex etylenglykol påbörjades mätning av densitet, viskositet och fryspunkt. Sedan dess har även begränsade mätningar av specifik värmekapacitet och värmeledningsförmåga utförts.

Under litteraturundersökningen har senare påträffats vissa uppgifter om densitet och fryspunkt för K_2CO_3 . Detta har gjort det möjligt att jämföra våra mätvärden med dessa uppgifter. (Se 4.7.1 och 4.7.2)

2.3 Resultat

Värden på fryspunkt, densitet, viskositet, specifik värmekapacitet och värmeledningsförmåga från undersökta litteraturkällor har sammanställts för vatten och ett antal köldbärare.

I kapitel 4 redovisas sammanställningar av dessa värden samt värden från egna mätningar för vatten och följande sex köldbärare:

- etylenglykol vatten (E.G.)
 - propylenglykol vatten (P.G.)
 - etylalkohol vatten (E.A.)
- natriumklorid vatten (NaCl)
- kalciumklorid vatten (CaCl₂)
- kaliumkarbonat vatten (K_2CO_3)

I kapitel 5 finns en sammanställning av 24 diagram för ovannämnda köldbärare.

För att få fram termodynamiska data för kaliumkarbonat, samt för att komplettera och kontrollera tillgängliga litteraturuppgifter på övriga köldbärares egenskaper har egna mätningar utförts. De egenskaper som undersökts är

1. fryspunkt

3

- 2. densitet
- 3. viskositet
- 4. specifik värmekapacitet
- 5. värmeledningsförmåga

Här följer en redovisning av mätmetod och utrustning samt vilka mätningar som utförts. I kap 4 dryftas resultaten av dessa mätningar som en jämförelse med litteraturundersökningen.

3.1 Fryspunkt

Vid koncentrationer lägre än den eutektiska kan fryspunkten t sägas vara den temperatur då iskristaller först bildas vid nerkylning av en vätska. Mätningar av fryspunkten för kaliumkarbonatlösningar har utförts på följande sätt.

En viss mängd av de koncentrationer av kaliumkarbonat - vatten som skulle undersökas placerades i plastburkar, en för varje koncentration. Ett eller två termoelement fixerades mitt i vätskan i var och en av burkarna. Burkarna, vars lock täpptes för placerades i en frysbox där temperaturen var omkring -30°C. Termoelementen anslöts till en skrivare som med jämna mellanrum registrerade temperaturen hos de olika koncentrationerna på skrivarpapper.

I fig 3.1 återges skrivarpappret där temperaturen registrerats som funktion av tiden för ett antal koncentrationer av kaliumkarbonat (K_2CO_3) löst i vatten. En tendens till underkylning innan is börjar bildas kan tydligt observeras. Temperaturen når ett underkylt minimivärde och stiger sedan något mot fryspunkten för den aktuella koncentrationen och planar så ut innan den åter sjunker igen. Den temperatur där temperaturkurvan planat ut har ansetts



Fig 3.1

motsvara fryspunkten. Ett något för lågt värde på fryspunkten kan förväntas.

I diagram 4.7.1 finns dessa mätpunkter inritade tillsammans med senare funna litteraturvärden.

3.2 Densitet

Densiteten för olika koncentrationer av köldbärare har uppmätts med areometer i en behållare (se fig 3.2). Behållaren innehållande areometer och köldbärarblandning nedkyldes i frysbox till fryspunkten. Sedan togs behållaren med innehåll ur frysboxen och uppvärmdes sakta av omgivande luft. Densiteten avlästes direkt på areometern då olika temperaturer uppnåtts. Temperaturen mättes med termoelement som stacks ner i provblandningen. Mätningar har framför allt utförts för ett antal koncentrationer av kaliumkarbonatlösningar i vatten. Resultatet finns redovisat i diagram 4.7.2.



Fig 3.2

3.3 Viskositet

Mätning av viskositet utfördes med en <u>Höpplerviskosimeter</u> som fungerar enligt fallkroppsmetoden. (Se fig 3.3). Viskosimeterns fallrör (1) fylldes med den köldbärarvätska som skulle provas och en fallkula. Den tid det tog för kulan att falla från det övre strecket på provröret till det nedre strecket mättes. Till de olika provvätskorna valdes den fallkula som gav en falltid på 30-300 sekunder. För den dynamiska viskositeten μ gäller

$$\mu = \mathbf{k} \cdot \tau (\rho_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{v}}) \quad (Ns/m^2)$$



Fig 3.3. Utrustning för mätning av viskositet.

där k = kulkonstanten hänförd till SI-enheter

 τ = falltiden (sek)

- $\rho_{\rm k}$ = fallkulans täthet (kg/m³)
- $\rho_{\rm v}$ = provvätskans täthet (kg/m³)

Stabila låga temperaturer erhölls på följande sätt: Utrymmet runt Höppler-viskosimeterns fallrör (2) anslöts till en krets med en blandning av T-sprit och vatten (3) som i sin tur med en dubbelrörsvärmeväxlare kyldes ner av en kylmaskin (4). Med hjälp av en liten pump (5) och en värmepatron (6) i köldbärarkretsen samt en vridtransformator (7) kunde stabilitet åstadkommas vid olika temperaturer hos provvätskan. Falltiden för viskosimeterns kula kunde då mätas vid olika temperaturer för de olika köldbärare som undersöktes. Temperaturen mättes med termoelement (8) och en skrivare.

Mätning och beräkning av viskositeten har utförts för en eller två koncentrationer av de köldbärare som undersökts. De erhållna värdena finns inprickade i viskositetsdiagrammen i kap 4. Eftersom vi inte funnit några litteraturvärden på viskositet för kaliumkarbonat har mätningar och beräkningar utförts för ett antal koncentrationer. (Se digram 4.7.3)

3.4 Specifik värmekapacitet

3.4.1 Mätutrustning

Mätning av specifik värmekapacitet, c_p , utfördes med en för detta ändamål specialkonstruerad utrustning. Provvätskan placerades i en behållare av plast och uppvärmdes elektriskt. Tillförd effekt och temperatur mättes med täta intervall så att värmekapaciteten c_p kunde uträknas för olika temperaturavsnitt.



Fig 3.4. Utrustning för mätning av specifik värmekapacitet

Mätutrustningen framgår av fig 3.4. Provvätskan (1) placerades i en vertikalt placerad konisk (0,5 1) provbehållare av plast (2). Till provbehållarens lock var en plaststomme (3) fixerad för att fästa och jämnt fördela den plastbelagda konstantantråd (4) genom vilken elektrisk effekt tillfördes provvätskan under hela mätperioden. Önskad tillförd effekt P inställdes med hjälp av en vridtransformator (5) och avlästes med en wattmeter (6).

Till plaststommen (3) var en propeller av plast fixerad. För att undvika skiktbildning och därmed utjämna provvätskans temperatur under mätningen roterades provburken fram och tillbaks mellan varje registrering på skrivaren av provvätskans temperatur.

För att minimera inverkan av omgivningstemperaturen placerades provburken i en yttre konisk plastburk (7) med lock, i sin tur omgiven av en värmetrådsbelagd kopparplåt (8) samt ett ca 30 mm tjockt isoleringsskikt (9).

Den effekt som tillfördes den värmetrådsbelagda kopparplåten kunde varieras med en vridtransformator (10) så att temperaturen i omgivande luftskikt, t_{1s} (luftskiktet mellan provburk och yttre plastburk) ökar i takt med provvätskans temperatur, t_v .

3.4.2 Beräkning och resultat

Om vi ej beaktar inverkan av omgivande luftskikts temperatur kan specifika värmekapaciteten för provvätskan $c_{\rm PV}$ bestämmas ur följande samband:

$$c_{p_{v}} = \frac{P \cdot \frac{\tau}{\Delta t} - m_{b} \cdot c_{p_{b}}}{m_{v}}$$

(

Den till provvätskan tillförda effekten P är något mindre än den på wattmetern avlästa P_{avl} , med hänsyn till resistansen i ledningar och wattmeter. Korrektionen får följande form:

 $\underline{P} = \frac{7,61}{7,99} \cdot \underline{P}_{avl} = 0,952 \cdot \underline{P}_{avl}, \ d\ddot{a}r \ \underline{P}_{avl} \ \ddot{a}r \ den \ \underline{p}a \ wattmetern \ avlasta \ effekten. (Resistansen för konstantantråden i provburken uppmättes med ett noggrannt instrument till 7,61 <math>\Omega$. Den totala resistansen inkl ledningar och wattmeter var 7,99 Ω .)

 ${\vartriangle}t$ är ändringen i provvätskans medeltemperatur under tiden τ sekunder

 $\begin{array}{c} \underline{m_b \cdot c_{p_b}} \\ \underline{m_b \cdot c_{p_b}} \end{array} \begin{array}{c} \text{utgör bidraget från provbehållare med stomme och plastbelagda trådar. Vi har uppskattat detta bidrag till \\ \underline{m_b \cdot c_{p_b}} \approx \text{0,056.1600} \approx 90 \text{ J/K.} \end{array}$

m_v är provvätskans vikt i kilogram.

Inverkan av omgivande luftskikts temperatur, t_{1S} på värdet av c_p har i provutrustningen uppskattas genom två provserier med vat-v ten som provvätska. I serie I var t_v - t_{1S} < 0 och i serie II var t_v - t_{1S} > 0. Då medelvärden för dessa serier beräknades erhölls att t_v - t_{1S} påverkar värdet på c_p något mindre än 1% per grad. För t_v - t_{1S} > 0 fås ett något v för litet värde på c_p och för t_v - t_{1S} > 0 fås ett något för stort värde. För värmetekniska

beräkningar kan dock avvikelsen anses försumbar om /t $_{\rm V}$ - t $_{\rm 1s}/$ \leq 0,5 grader (K).

För att prova mätutrustningen har mätningar och beräkningar av specifik värmekapacitet utförts med vatten som provvätska. Därefter har mätningar och beräkningar utförts för 40% etylenglykol - vattenblandning samt för ett antal koncentrationer av kaliumkarbonat - vattenlösningar. Dessa mätpunkter finns inprickade i diagram 4.2.4 resp 4.7.4.

3.5 Värmeledningsförmåga

För mätning av värmeledningsförmågan hos köldbärare har följande metoder använts:

Ett tunt skikt av provvätskan utsätts för ett nedåtriktat värmeflöde varvid en temperaturdifferens över skiktet uppkommer. Skiktet bör göras relativt tunnt för att undvika konvektion. För att undvika randförluster bör mätrustningen vara väl isolerad och hålla samma temperatur som omgivningen. För försöken konstruerades en mätutrustning så att de noggrannhetskrav man rimligen kan ställa uppnåddes.

3.5.1 Mätutrustning

Mätutrustningens olika delar framgår av fig 3.5 på nästa sida. Provvätskan (1) placerades i en behållare tillverkad av frigolitisolering (2) och plastfilm (3). Behållarens botten utgjordes av en cirkulär kopparburk genom vilken en köldbärarblandning (4) cirkulerade med hjälp av en pump (5) och nedkyldes med en kylmaskin (6). Kopparburkens översida fungerade därmed som kylplatta (7). På denna kylplatta lades en undre mätplatta (8) i vilken termoelement frästs ner och lötts fast. En övre mätplatta (8) fixerades med trästickor på ett visst avstånd från den undre. Ovanpå den övre mätplattan lades en värmeplatta (9) bestående av två ihoplimmade kopparplattor med resistanstråd emellan. Den tillförda effekten inställdes med vridtransformator. För att mäta effekten användes en volt och en ampéremeter av god klass.

För att kompensera värmeförlusterna uppåt placerades en kompensationsvärmeplatta (10) som lock ovanpå isoleringen av frigolit. Temperaturen under kompensationsplattan (10) och ovanpå värmeplattan (9) avlästes och jämfördes. När dessa temperaturer överensstämde kunde de uppåtriktade förlusterna försummas.

Mätutrustningen var placerad i ett frysrum vars temperatur reglerades in så att det höll provvätskans medeltemperatur. Reglering av temperaturen på köldbärarvätskan i bottenplattan och kylrumstemperaturen gav alltså möjlighet att få mätpunkter vid olika temperaturer.



Fig 3.5. Utrustning för mätning av värmeledningsförmåga.

3.5.2 Beräkning och resultat

För värmeflödet Q genom ett skikt gäller att Q = $\frac{\lambda}{s} \cdot A \cdot \Delta t$.

Värmeledningstalet λ beräknades således ur sambandet: $\lambda = \frac{Q \cdot \delta}{A \cdot \Lambda t}$

Värmeflödet bestämdes av strömmen genom och spänningen över värmeresistanstråden. Detta kompenserades för yttre voltmeterkoppling och för värmeförluster i ledningar. Skiktets tjocklek och area uppmättes med skjutmått och bestämdes som ett medelvärde av ett flertal punkter. Temperaturdifferensen mättes med en termoskrivare med kompensation för det kalla lödstället. Termoelementen var differenskopplade dvs temperaturdifferensen kunde bestämmas som ett medelvärde av tre differenser. Mätutrustningen kalibrerades med relativt väldokumenterade vätskeblandningar som etylen- och propylenglykol. Mätvärdena visade sig stämma bra och inga korrigeringar behövde göras. Värden på värmeledningstalet för ett antal koncentrationer av kaliumkarbonat – vattenlösningar redovisas i diagram 4.7.5.

Först kommer en sammanställning av data för vatten. Därefter följer sammanställningar av data för de andra köldbärare som presenterats i denna rapport.

För identifiering av de källbeteckningar som anges hänvisar vi till sammanställningen av litteraturkällor (2.1.1). De olika köldbärarna anges med följande beteckningar:

(E.G.) - etylenglykol - vatten (P.G.) - propylenglykol - vatten (E.A.) - etylalkohol - vatten (NaCl) - natriumklorid - vatten (CaCl₂) - kalciumklorid - vatten

För var och en av de olika köldbärarna presenteras först en sammanställning över <u>fryspunkten</u> vid olika koncentrationer. (Fryspunkten vid koncentrationer lägre än den eutektiska anses vara den temperatur vid vilken is börjar bildas.) Var och en av dessa sammanställningar presenterar värden i följande ordning.

Diagram över: - densitet, p

- viskositet, µ
- specifik värmekapacitet, cn
- värmeledningsförmåga, λ
- fryspunkt, t_{fr}

Tabeller över: - fryspunkt, tfr

De värden på fryspunkt vi valt att använda vid uppritning av diagram är i huvudsak baserade på diagram och tabeller som direkt anger fryspunkt. Ovan är de betecknade – fryspunkt, t_{fr}. I övriga diagram är variationen på fryspunktsvärdena större, troligen på grund av att de diagrammen i första hand anger ρ , μ , c_p resp λ vid olika temperaturer. Noggrannheten på fryspunktsvärdena tycks komma i andra hand i referenserna.

Diagram över densitet, viskositet, specifik värmekapacitet och värmeledningsförmåga för de köldbärare som undersökts har sammanställts genom att beräkna medelvärden från diagrammen i <u>A</u> (ASHRAE), <u>B</u> (Carrier), <u>C</u> (Dow) och i några fall <u>E</u> (Handbook of Heat Transfer Media).

I kapiteldelarna 4.2 t o m 4.6 återges dessa diagram med jämförelesvärden från andra källor och egna mätningar inritade. Egna provpunkter markeras med + eller x beroende på koncentrationen. Följande extra tecken används runt värden från litteraturkällor:

- □ D (Handbook of Physics and Chemistry)
- O I (Kylteknisk Tidskrift, MSKA-blad 8-10)
- ◇ 0 (Heat Transmission)

Inom dessa symboler tillfogas tecknen \cdot , + eller x för att markera koncentrationen.

4.1 Vatten

För att kunna presentera enhetliga värden på de termodynamiska storheterna för vatten i diagramsammanställningen som följer i kap 5 har här en sammanställning av data gjorts.

De värden vi valt för uppritning av alla diagram är baserade på värden från de tabeller och diagram för rent vatten (H₂O) som finns på undre delan av tabellerna 4.1.2 t o m 4.1.5. ²I dessa tabeller har vi även medtagit värden på vatten som erhållits ur köldbärardiagram genom att avläsa värden från kurvan för 0% av den fryspunktsnedsättande tillsatsen. Dessa värden har främst medtagits för att kunna studera kvalitén på data hos de olika litteraturkällornas köldbärardiagram.

4.1.1 Fryspunkt

Som väntat visar tabellerna i D (Handbook of Chemistry and Physics) att fryspunkten för vatten är $\overline{0},00^{\circ}$ C. Att vissa diagram i litteraturen för etylen- och propylenglykol anger avvikande värden på fryspunkten för vatten (+2°C, +1,5°C, -1°C) beror uppenbarligen på onoggrannheter i diagrammen.

4.1.2 Densitet

I tabell 4.1.2 har värden hämtats från två tabellverk (\underline{G} och \underline{H}) som ger nästan identiska värden på densiteten för vatten vid de aktuella temperaturerna. Våra "valda värden" är baserade på dessa tabellvärden.

	Te	mperatur	(°C)				
Källor	0	5	10 .	15	20	25	30
Diagram							
A. (E.G.)	1002		1001		999		997
A. (P.G.)	1002		1001		999		997
B. (E.A.)	1000	1000	1000				
Tabeller						-	
G. (Table 36-1)	999,9	1000,0	999,7	999,1	998,2	997,1	995,7
H. (sid 434)	999,8	1000,0	999,7	999,1	998,2	997,0	995,6
Valda värden	999,9	1000,0	999,7	999,1	998,2	997,1	995,7

Densitet, ρ (kg/m³)

Tabell 4.1.2

4.1.3 Viskositet

I tabell 4.1.3 återges värden på viskositet från två diagram (<u>B</u> och <u>E</u>) samt ett tabellverk (<u>G</u>) för vatten. De visar rätt så samstämmiga värden på viskositeten för vatten . Våra "valda värden" är baserade på dessa värden. Avvikelser är < +1,5%.

De övriga köldbärardiagrammens avvikelse från våra "valda värden" är större. För alla utom ett diagram är dock avvikelsen $< \frac{+}{2}$ 9%. Det diagram som extremt avviker från de övriga är Carrier's diagram för etylalkohol. Vid 0°C anger det en viskositet för vatten på 2,5·10⁻³ Ns/m², vilket är ca 40% över de övriga källorna. Detta antyder att något är oriktigt med det diagrammet. (Se 4.4.3)

		Temperatu	r (⁰ C)				
Källor	0	5	10	15	20	25	30
Diagram	x10	³ x10 ⁻	³ x10 ⁻	³ x10	³ x10 ⁻³	×10	³ x10 ⁻³
A. (E.G)	1,80 "	1,55 "	1,35 "	1,15 "	1,00 "	0,88 "	0,80 "
A. (P.G)	1,85 "	1,62 "	1,40 "	1,22 "	1,08 "	0,95 "	0,85 "
A/K (NaC1)	1,75 "	1,50 "	1,33 "	1,17 "	1,02 "	0,92 "	0,82 "
A/K (CaCl ₂)	1,77 "	1,50 "	1,30 "	1,13 "	1,02 "		4
B/K (E.G.)		1,40 "	1,25 "	1,10 "	0,98 "	0,87 "	0,78 "
B/K (P.G.)		1,43 "	1,26 "	1,12 "	0,98 "	0,86 "	0,77 "
B. (E.A.)	2,5 "	1,43 "					
B. (CaC1 ₂)	1,75 "	1,51 "	1,30 "	1,12 "			
C. (E.G.)		1,41 "	1,26 "	1,10 "	0,98 "	0,87 "	0,79 "
B. (H ₂ 0)	1,75 "	1,53 "	1,32 "	1,15 "	1,00 "	0,90 "	0,80 "
E. (H ₂ 0)	1,79 "	1,51 "	1,31 "	1,15 "	1,01 "	0,90 "	0,80 "
Tabeller							
G (sid 100)	1,,794"	1,535 "	1,296 "	1,136 "	0,993 "	0,881"	0,792 "
Valda värden	1,79 "	1,53 "	1,30 "	1,14 "	1,00 "	0,89 "	0,80

Dynamisk	viskositet, µ	(Ns/m^{2})
----------	---------------	--------------

Tabell 4.1.3

4.1.4 Specifik värmekapacitet

I tabell 4.1.4 återges värden ur ett diagram (E) och två tabellverk (D och G) för vatten. Våra "valda värden" är baserade på dessa värden, som skiljer sig mycket lite från varandra (< 0,2%). Av köldmediediagrammen avviker Carrier's diagram för etylenglykol mest, men avvikelsen från våra "vald värden" är dock inte större än ca 1%.

Två egna mätserier för vatten (genomförda för kontroll av mätutrustning) finns inritade i diagram 4.7.4. Värdenas spridning är $< \frac{1}{2}$ 2,5%, men medelvärdet c_p = 4205 J/kg·K avviker endast ca 0,3% från medelvärdet av våra "valda värden".

	Tem	peratur	(°C)				
Källor	0	5	10	15	20	25	30
Diagram							
A. (E.G.)	4220		4205		4195		4185
A. (P.G.)	4210		4200		4190		4185
B/L (E.G)		4248	4233	4227	4216	4206	4200
B/L (P.G.)	4229	4223	4214	4206	4197	4191	4187
E. (H ₂ 0)	4225	4205	4195	4188	4182	4179	4177
Tabeller							
D. (D-82)	4217,7	4202,2	4192,2	4185,8	4181,9	4179,6	4178,5
G. (sid 100)	4226	4206	4195	4187	4182	4178	4176
Valda värden	4223	4204	4194	4187	4182	4179	4177

Specifik värmekapacitet, c_p (J/kg·K)

Tabell 4.1.4

4.1.5 Värmeledningsförmåga

Av tabell 4.1.5 framgår att även de sex köldbärardiagrammen ger rätt så samstämmiga värden på värmeledningsförmågan för vatten.

	Те	nperatur	(°C)				
Källor	0	5	10	15	20	25	30
Diagram							
A. (E.G.)	0,575		0,589		0,602		0,614
A. (P.G.)	0,582		0,593		0,603		0,613
B/L (E.G.)	0,579		0,589		0,600		0,610
B/L (P.G.)	0,580		0,590		0,600		0,610
B. (E.A.)	0,560	0,569	0,578				
B. (NaC1)	0,572		0,586		0,600		0,615
E. (H ₂ 0)	0,566	0,575	0,585	0,594	0,603	0,611	0,619
Tabeller							
G. (sid 100)	0,558	0,568	0,577	0,587	0,597	0,606	0,615
Valda värden	0,564		0,583		0,600		0,615

Värmeledningsförmåga, λ (W/m·K)

Tabell 4.1.5

4.2.1 Fryspunkt

Av tabell 4.2.1 som utgör en sammanställning av värden på fryspunkten, t_{fr} för olika koncentrationer av etylenglykol kan vi se att de olika källornas diagram anger en rätt så stor spridning på fryspunktsvärden.

STRINGING ST.

Aven de olika diagrammen över densitet, (ρ), viskositet (μ), specifik värmekapacitet (c_D) och värmeledningsförmåga (λ) från en och samma källa visar flera graders spridning. Detta kan bero på bristande noggrannhet i diagramritningen i olika källor.

De värden vi valt att använda vid uppritning av diagram är därför i huvudsak baserade på tabellen från <u>F</u> samt diagrammen över t_{fr} från A, C, E och I.

	Vikt	sprocent o	etylenglyko	1		
Källor	0	10	20	30	40	50
Diagram						
A.]	0	-3	-8	-15	-24	-37
B/K >p		-3,3	-7,8	-15,2	-27	-40
c _		-3,5	-8,2	-15	-26	-39
A.]	0	-2	-5,5	-11,5	-21	-35
B/K >μ	+1,5	-3,3	-7,8	-15,2	-23,5	-35
c J	+1	-4	-9,5	-16	-22	-36
A. L.	0	-4	-10	-15	-26	-37
B/L J ^{cp}	+2	-3,5	-8,5	-15,5	-25,5	-35,5
AL	-0,5	-4,5	-9	-14	-24	-34
B/L J	0	-2,3	-8,0	-15	-24	-35
A.]	0	-4,4	-9,8	-16,2	-25,0	-36,8
c. L +	0	-3,5	-8,3	-15,0	-23,9	-35,4
E. ^{°fr}	0	-3,5	-8,3	-15,0	-23,9	-35,5
I. J	0	-3,0	-7,6	-13,9	-21,5	-31
Tabell						
F. t _{fr}		-3,3	-7,8	-13,5	-22,1	-35,4
∀alda värden	0	-3,5	-8,4	-14,7	-23,3	-34,8

Tabell 4.2.1 Fryspunkt för etylenglykol

4.2.2 Densitet

Kurvorna i diagram 4.2.2 utgör medelvärdet av tre fullständiga diagram från A (ASHRAE), B (Carrier) och C (Dow). Dessa diagrams inbördes avvikelse är som störst 0,6%, dvs mycket liten. De värden från källorna D och I som inritats stämmer väl överens med de heldragna medelvärdeskurvorna. Diagram 5.1 baseras därför på dessa medelvärdeskurvor.

4.2.3 Viskositet

Kurvorna i diagram 4.2.3 utgör medelvärdet av tre fullständiga diagram från A, B och C. Dessa diagrams inbördes avvikelse är för det mesta < 10%, men i vissa fall är avvikelsen nära 20%. De inritade punkterna från I och från egna mätningar stämmer rätt väl överens med medelvärdeskurvorna, speciellt för de koncentrationer som är aktuella inom värmepumpssammanhang. Diagram 5.2 är därför baserat på medelvärdeskurvorna i diagram 4.2.3.

4.2.4 Specifik värmekapacitet

De heldragna kurvorna i diagram 4.2.4 utgör medelvärdet av fullständiga diagram från <u>A</u> och <u>B</u>. Värden ur <u>C</u> och <u>E</u> (Handbook of Heat Transfer Media) har inritats som separata Tinjer (<u>C</u>: \rightarrow -) resp (<u>E</u>: --), då de endast ger värden för vissa koncentrationer och ej alls vid låga temperaturer. Punkter från <u>I</u> samt egna mätvärden för 40% har också inritats. Av diagrammet framgår att <u>C</u> och <u>I</u> anger högre värden speciellt vid 40% och 50%, medan värdena <u>ur <u>E</u> ansluter sig väl till de heldragna kurvorna. Då våra mätvärden för 40% ligger något under den heldragna linjen anser vi att de heldragna kurvorna rätt väl representerar det material vi haft till förfogande. Vi baserar därför vårt diagram 5.3 på medelvärdeskurvorna ur A och B.</u>

4.2.5 Värmeledningsförmåga

De heldragna kurvorna i diagram 4.2.5 utgör medelvärdet av två fullständiga diagram från A och B. Dessa diagrams inbördes avvikelse är relativt liten ($\leq 1,5\%$) De streckade linjerna ur E har samma lutning men med något lägre värden ($\leq 2\%$ lägre) De inprickade värdena ut I anger andra lutningar på kurvorna, speciellt vid höga koncentrationer. Vi har trots detta valt att helt basera vårt diagram 5.4 på medelvärdeskurvorna från A och B.

4.3 Propylenglykol - vatten (P.G.)

4.3.1 Fryspunkt

Av tabell 4.3.1 kan vi urskilja att spridningen av värdena för propylenglykol - vatten är något mindre än för etylenglykol - vatten. I övrigt är iakttagelserna desamma.







	Vikt	sprocent p	propylengly	/kol		
Källor	0	10	20	30	40	50
Diagram						
A.]		-2	-6,5	-12	-21	-32
B/K>p		-2,5	-6,5	-13	-22	-34,5
c.]		-2,5	-6,5	-13	-22	-34,5
A.]		-3,5	-8	-14,5	-20,5	-30,5
B/K>μ		-3	-7	-12,5	-22	-30
c. 」		-4	-9,5	-16	-22	-36
A. ,		-3,5	-6,5	-11,5	-21	-33
B/L∫ [°] p	-1	-4	-7,5	-13	-21	-33,5
A.],	0	-3	-6,5	-13	-21	-30
B/L	0	-3,5	-7	-11	-20	-34
A.]	0	-3,0	-7,5	-13,8	-22,2	-32,8
C. >+	0	-3,4	-7,3	-13,3	-21,4	-32,8
E. J fr	0	-2,8	-7,2	-12,8	-20,6	-31,1
Valda värden	0	-3,1	-7,3	-13,3	-21,4	-32,2

Tabell 4.3.1. Fryspunkt för propylenglykol

4.3.2 Densitet

Kurvorna i diagram 4.3.2 utgör medelvärdet av tre fullständiga diagram från A, B och C. Dessa diagrams inbördes avvikelse är mindre än 0,4%. Värdet från D som inritats stämmer väl med motsvarande värde i diagrammet. Diagram 5.5 baseras därför på medelvärdeskurvor från A, B och C.

4.3.3 Viskositet

Kurvorna i diagram 4.3.3 utgör medelvärdet av tre fullständiga diagram från A, <u>B</u> och <u>C</u>. Dessa diagrams inbördes avvikelse är mindre än 10% utom för höga konc. (40 resp 50%) av propylenglykol då avvikelsen i extremfall är nära 30%. De inritade punkterna från egna mätningar stämmer rätt väl överens med medelvärdeskurvorna. Diagram 5.6 baseras därför på dessa medelvärdeskurvor.

4.3.4 Specifik värmekapacitet

Kurvorna i diagram 4.3.4 utgör medelvärdet av diagram från A, B och E. Den inbördes avvikelsen är < 1%, utom för 30% och -10° C då den är något högre. Diagram 5.7 baseras på dessa medelvärdeskurvor.





4.3.5 Värmeledningsförmåga

Kurvorna i diagram 4.3.5 utgör medelvärdet av diagram från <u>A</u> och <u>B</u>. Den inbördes avvikelsen är $\leq 1\%$, utom för 30% och låga temperaturer då den är $\leq 2\%$. De inritade punkterna från egna mätningar stämmer väl överens med dessa medelvärdeskurvor. Avvikelsen är $\leq 1,5\%$. Diagram 5.8 baseras på dessa medelvärdeskurvor.

4.4 Etylalkohol - vatten (E.A.)

4.4.1 Fryspunkt

Tabell 4.4.1 anger litteraturvärden på fryspunkt för etylalkohol. För beräkning av våra "valda värden" har vi tillmätt <u>D</u> dubbelt värde jämfört med <u>I</u> och <u>F</u> och endast tagit med medelvärdet av de fyra diagrammen från <u>B</u> som ett värde.

		Viktsp	rocent et	ylalkohol			
Kä1	lor	0	10	20	30	40	50
Diag	gram						
B/M	ρ	0	-4	-11	-21,5	-32,5	-44
Β.	μ	0	-5,3	-12	-17	-32	-43
Β.	c _n			-10,7	-19	-33	-45
Β.	λ	0	-3,8	-10,8	-20,5	-32	-44,5
I.	t _{fr}	0	-4,2	-10,6	-19,2	-29,5	-37
Tabe	eller						
D. ((D-135)	0,00	-4.48	-10,94	-20,50		
F. ((sid 371)		-4,3	-10,5	-19,0	-29,5	-36
Valo	da värden	0	-4,4	-10,9	-19,7	-30,5	-39

Tabell 4.4.1. Fryspunkt för etylalkohol

4.4.2 Densitet

De heldragna kurvorna i diagram 4.4.2 är baserade på ett diagram från <u>B</u>. Värdena från <u>D</u> stämmer väl överens med detta diagram. Värdena från <u>I</u> visar något lägre värden, speciellt vid låga temperaturer. Våra egna mätvärden för 30% ger något högre värden. Dessa avvikelser från de heldragna kurvorna är alla < 1%, dvs små ur beräkningssynpunkt. Diagram 5.9 är baserat på diagrammet från <u>B</u>.

4.4.3 Viskositet

De punktstreckade kurvorna i diagram 4.4.3 är helt baserade på det diagram från <u>B</u> som omnämnts i 4.1.3, p g a att viskositetsvärdet på vatten vid 0° C avviker markant från övriga källors värden. Våra valda värden på viskositeten för vatten har inritats som en heldragen kurva. Värden från <u>I</u> (MKSA-blad 9), <u>O</u> (Heat Transmission) samt våra mätpunkter för 30% E.A. (röd T-sprit) har





också inritats. Av diagrammet framgår att de olika källorna ger rätt så lika värden för 30-50% vid $+5^{\circ}C$. Vid lägre temperaturer ger I och våra mätvärden högre värden än <u>B</u> och <u>O</u>. Vid $-15^{\circ}C$ är de ca 50\% högre.

I diagram 5.10 väljer vi att återge följande två kurvskaror:

1. Baserat på diagrammet från <u>B</u> $(-\cdot -)$.

2. Baserat på värden från <u>I</u> samt vår provserie för 30% (---).

4.4.4 Specifik värmekapacitet

Kurvorna i diagram 4.4.4 är baserade på ett diagram från B. De två värden som erhållits från I visar rätt god överensstämmelse. Avvikelsen är \leq 1,5%. Diagram 5.11 är baserat på diagrammet från B.

4.4.5 Värmeledningsförmåga

Kurvorna i diagram 4.4.5 är baserade på ett diagram från B. De värden som erhållits från I är genomgående lägre än värdena från B. Avvikelsen är vid de högre koncentrationerna omkring 10%. Värden från 0 (Heat Transmission) stämmer dock väl överens med kurvorna från B.

I diagram 5.12 väljer vi att återge följande två kurvskaror:

- 1. Baserat på diagrammet från B (-----)
- 2. Baserat på värden från I (---)

4.5 Natriumklorid - vatten

4.5.1 Fryspunkt

De olika diagrammen och tabellerna som förekommer i tabell 4.5.1 anger en spridning på fryspunktsvärdena som är < 2°C, vilket är klart mindre än för glykolerna. Ett undantag är dock viskositetsdiagrammen som för den övereutektiska koncentrationen 24% anger en flera grader lägre fryspunkt än övriga källor. Detta torde bero på att den korta övereutektiska delen av fryspunktskurvan är ritad utan tanke på fryspunkter. De värden vi valt är i huvudsak baserade på tabeller (A och B).

			V.	iktsprocent	natriumklo	rid					
Källor	9	ω	10	12	14	16	18	20	22	24	Eutekt. punkt
Diagram											%/tfr
A/K	-3,8	-5,2	-6,8	-8,3	-10,0	-11,8	-13,8	-16,2	-19,0	-16,5	23,4/-21,1
B/K P	-3,5	-5,0	-6,5	-8,3	- 9,6	-11,5	-13,5	-16,0	-18,8	-16,5	23,4/-21,1
A/K			-5,5					-16,2	-18,5	-19,5	23 /-20,4
в.			-6,2	-7,5	- 9,0	-11,2	-13,6	-16,3	-18,8	-19,5	23 /-20,5
A/K	-3,8	-5,1	-6,6	-7,8	- 9,5	-11,1	-13,4	-16	-19	-15	23 /-20,5
B/K cp	-3,8	-5,2	-6,7	-8,3	-10,0	-11,7	-14,1	-16,5	-19	-15,5	23 /-20,5
A/K			-6,3					-16,2			23 /-21
В			-6,5					-16			23,3/-21
I t _{fr}	-3,7	-5,1	-7,0	-8,6	-10,6	-12,9	-15,2	-17,7	-20,6	-16,0	
Tabeller											
A. (18-2)	-3,6	-5,0	-6,6	-8,2	-10,1	-11,9	-14,1	-16,5	-19,1	-15,7	
D. (D-158)	-3,69	-5,05	-6,54	-8,16	- 9,93	-11,88	-14,04	-16,45	-19,18		
Valda värden	-3,7	-5,1	-6,6	-8,2	-10,0	-11,9	-14,1	-16,5	-19,2	-15,9	23,3/-21

Fig 4.5.1. Fryspunkt för natriumklorid

4.5.2 Densitet

Kurvorna i diagram 4.5.2 utgör medelvärdet av två diagram från A och B. Dessa diagrams inbördes avvikelse är mycket liten (< 0,1%). De värden från D som inritats stämmer väl överens med medelvärdeskurvorna. De två punkter som erhållits ur I visar något lägre värden. Diagram 5.13 är baserat på diagrammen från A och B.

4.5.3 Viskositet

Kurvorna i diagram 4.5.3 utgör medelvärdet av två diagram från A och B. Dessa diagrams inbördes avvikelse är i vissa punkter $\overline{6}$ -7%, men i de flesta punkter mycket mindre. De inritade punkterna från I samt från egna mätningar visar en rätt god överensstämmelse med kurvorna. Diagram 5.14 är baserat på diagrammen från A och B.

4.5.4 Specifik värmekapacitet

Kurvorna i diagram 4.5.4 utgör medelvärdet av två diagram från A och B. De inritade punkterna från I anger ett något högre värde. För punkten 14% NaCl vid 10°C är avvikelsen 0,7%, vilket ur beräkningssynpunkt är litet. Diagram 5.15 är baserat på diagrammen från A och B.

4.5.5 Värmeledningsförmåga

Kurvorna i diagram 4.5.5 utgör medelvärdet av två diagram från A och B. Den inbördes avvikelsen är < 1%. De inritade värdena från I avviker dock markant från medelvärdeskurvorna, som framgår av diagrammet. Vår mätpunkt för 20% NaCl (markerad med x) stämmer väl med värdena från I, men är ca 20% högre än motsvarande värde enligt medelvärdeskurvan. Värdena från I är grundade på diagram och tabeller ur N. (Kältetechnik, 1950, sid 100-101).

Då vi inte haft möjlighet att göra ytterligare kontrollmätningar väljer vi att i diagram 5.16 återge följande två kurvskaror:

- 1. Kurvor baserade på diagrammen från A och B (---)
- 2. Kurvor baserade på värden direkt ur N (----)

4.6 Kalciumklorid - vatten

4.6.1 Fryspunkt

De olika diagrammen och tabllerna som förekommer i tabell 4.6.1 anger en spridning på fryspunktsvärdena som är < 3° C. De värden vi valt är i huvudsak baserade på tabellvärdena och fryspunktsdiagrammet från I.




	Viktsprocent kalciumklorid								
Källor	12	14	16	18	20	22	24	26	28
Diagram									
A/K	-7	- 8,8	-11,0	-13,5	-17,2	-21,0	-26,5	-33	
B/K 5	-7,8	- 9,1	-11,2	-13,7	-17,3	-21,5	-27,0	-33,3	-41
A/K L		- 9,2	-11,3	-14,8	-18,8	-23,2	-28	-32,5	
B. 5 m		-11,2	-13,1	-16,2	-19,5	-23,2	-28,1	-32,9	-41,4
A/K C		- 9,5	-11,5	-14	-17	-20	-26	-32	<-40
в∕к∫ р		- 9,0	-11,2	-13,7	-16,7	-20,2	-26,0	-31,3	-39,8
I. t _{fr}	-8,0	-10,0	-12,2	-14,8	-17,8	-21,8	-26,5	-32,5	-41
Tabeller	1.								
A. (18-2)	-7,1	- 9,2	-11,6	-14,5	-18,0	-22,1	-26,8	-32,1	-38,8
D. (D-131)	-7,69	- 9,81	-12,28	-15,11					
Valda värden	-7,6	- 9,8	-12,2	-14,9	-17,9	-22,0	-26,7	-32,3	-40

Tabell 4.6.1. Fryspunkt för kalciumklorid

4.6.2 Densitet

Kurvorna i diagram 4.6.2 utgör medelvärdet av två diagram från A och B. Dessa diagrams inbördes avvikelser är mycket liten (< 0,1%). De värden som inritats från D resp I är 0,1-0,5% resp 0,6-0,9% lägre än medelvärdeskurvorna baserade på A och B.

Diagram 5.17 är baserat på diagrammen från A och B.

4.6.3 Viskositet

Kurvorna i diagram 4.6.3 utgör medelvärdet av två diagram från A och B. Dessa diagrams inbördes avvikelse är i några punkter 5%, men \vec{i} de flesta punkter mycket mindre. De inritade punkterna från I visar god överensstämmelse med medelvärdeskurvorna. Vår mätserie visar god överensstämmelse för t > 0°C, men för lägre temperaturer anger våra provpunkter av någon orsak lägre värden än ovan nämnda litterturvärden.

Diagram 5.18 är baserat på diagrammen från A och B.

4.6.4 Specifik värmekapacitet

Kurvorna i diagram 4.6.4 utgör medelvärdet av två diagram från A och B, vars inbördes avvikelse är liten. De inritade punkterna från I avviker < 1% från medelvärdeskurvorna.

Diagram 5.19 är baserat på diagrammen från A och B.





4.6.5 Värmeledningsförmåga

Kurvorna i diagram 4.6.5 utgör medelvärdet av två diagram från A och B, vars inbördes avvikelse är mycket liten. De inritade punkterna från I avviker < 0,6% från medelvärdeskurvorna.

Diagram 5.20 är baserat på diagrammen från A och B.

4.7 Kaliumkarbonat - vatten

4.7.1 Fryspunkt

Mätningar av fryspunkten för olika koncentrationer av kaliumkarbonatlösningar i vatten har gjorts enligt den metod som beskrivs i 3.1. Erhållna mätvärden framgår av figur 3.1. I figur 4.7.1 har dessa mätvärden inritats tillsammans med litteraturvärden från D (Handbook of Chemistry and Physics) och från ASHRAE F & E 1963.



Fig 4.7.1. Fryspunkt för kaliumkarbonat

Som synes är våra mätvärden några tiondels grader lägre än litteraturvärdena. Detta kan bero på den underkylning som omnämnts i 3.1.

Den heldragna kurvan anger de värden vi valt för uppritning av diagram.

4.7.2 Densitet

Mätningar av densiteten för olika koncentrationer av kaliumkarbonatlösningar i vatten har gjorts enligt den metod som beskrivs i 3.2. Erhållna mätvärden finns inprickade i diagram 4.7.2 tillsammans med litteraturvärden från D vid 20°C. Överensstämmelsen är mycket god upp till 25% K₂CO₃. Vid högre koncentrationer anger D något högre värden än våra mätvärden. Avvikelsen vid 30 resp 35% är dock endast ca 0,5%.

Diagram 5.21 är baserat på våra mätvärden.

4.7.3 Viskositet

Mätningar och beräkningar av viskositeten för olika koncentrationer av kaliumkarbonatlösningar i vatten har gjorts enligt den metod som beskrivs i 3.3. Erhållna mätvärden finns inprickade i diagram 4.7.3.

Diagram 5.22 är helt baserat på våra mätvärden, enligt diagram 4.7.3.

4.7.4 Specifik värmekapacitet

Mätningar och beräkningar av specifika värmekapaciteten för olika koncentrationer av kaliumkarbonatlösningar i vatten har gjorts enligt den metod som beskrivs i 3.4. Erhållna mätvärden finns inprickade i diagram 4.7.4, som ligger till grund för diagram 5.23.

Diagram 5.23 är helt baserat på våra mätvärden. Linjerna för olika koncentrationer har erhållits genom linjär regression samt viss anpassning av de olika linjernas lutning. Hänsyn har då även tagits till fryspunkten för de olika koncentrationerna. Linjerna har streckats på grund av den relativt stora spridningen hos mätpunkterna.

4.7.5 Värmeledningsförmåga

Mätningar och beräkningar av värmeledningsförmågan för några koncentrationer av kaliumkarbonatlösningar i vatten har gjorts enligt den metod som beskrivs i 3.5. Erhållna mätvärden finns inprickade i diagram 4.7.5, vars kurvor är identiska med diagram 5.24.

Diagram 5.24 är baserat på våra mätvärden. Linjerna har streckats på grund av att antalet mätpunkter är så litet. Vid bestämning av linjernas lutning har en jämförelse gjorts med diagram 5.16 och 5.20 för natrium- resp kaliumklorid.





Den samling av 24 köldbärardiagram som här följer är resultatet av de sammanställningar och jämförelser av termodynamiska data som redovisats i kapitel 4.

Diagrammen i sammanställningen har följande beteckningar:

Diagram:	Köldbärare:	Termodynamisk storhet:				
5.1	Etylenglykol	Densitet				
.2		Viskositet				
.3	- 10 -	Specifik värmekapacitet				
.4	0	Värmeledningsförmåga				
5.5	Propylenglykol	Densitet				
.6		Viskositet				
.7	· n · ·	Specifik värmekapacitet				
.8	u .	Värmeledningsförmåga				
5.9	Etylalkohol	Densitet				
.10		Viskositet				
.11	н	Specifik värmekapacitet				
.12	н	Värmeledningsförmåga				
5.13	Natriumklorid	Densitet				
.14	n	Viskositet				
.15	n	Specifik värmekapacitet				
.16	п	Värmeledningsförmåga				
5.17	Kalciumklorid	Densitet				
.18	н	Viskositet				
.19	н	Specifik värmekapacitet				
.20	u	Värmeledningsförmåga				
5.21	Kaliumkarbonat	Densitet				
.22	u .	Viskositet				
.23	и	Specifik värmekapacitet				
.24	н	Värmeledningsförmåga				

Av dessa diagram har de 20 första i huvudsak baserats på ett eller flera diagram från litteraturkällorna <u>A</u> (ASHRAE), <u>B</u> (Carrier) och <u>C</u> (Dow). Huvudkällornas beteckning finns angiven nertill på varje diagram.

Diagram 5.10, 5.12 och 5.16 är försedda med två kurvskaror var. Den ena är baserad på diagram från <u>B</u> (och <u>A</u> för 5.16). Den andra kurvskaran är baserad på värden ur källorna <u>I</u> och <u>N</u> samt egna mätvärden. Denna alternativa kurvskara tycks vara den mera trovärdiga, åtminstone för diagram 5.10 och 5.16. Tyvärr har tidsbrist hindrat oss från att göra ytterligare kontrollmätningar till dessa diagram. Diagram 5.21-24 är baserade på egna mätvärden. På grund av stor spridning av mätpunkter resp litet antal mätpunkter har vi valt att presentera diagram 5.23 och 5.24 i form av streckade linjer. (Se 4.7)



DIAGRAM 5.2 ETYLENGLYKOL - VATTEN VISKOSITET (DYNAMISK) Ns/m² % = VIKTSPROCENT ETYLENGLYKOL 50.10-3. 20. 10. 50% 5. 40 FRYSPUNKTSKURVA 30 20 2. 10 0 1. -30 -20 -10 10 20 30 -40 0 TEMPERATUR, °C ÅKE MELINDER 1985 KÄLLOR: A, B/K, C INST MEK VÄRMETEORI O KYLTEKNIK, KTH



INST MEK VÄRMETEORI O KYLTEKNIK, KTH





4-V3



DIAGRAM 5.7







DIAGRAM 5.10



INST MEK VÄRMETEORI O KYLTEKNIK, KTH







INST MEK VÄRMETEORI O KYLTEKNIK, KTH













NATRIUMKLORID - VATTEN



KÄLLOR: A/K, B/K INST MEK VÄRMETEORI O KYLTEKNIK, KTH

DIAGRAM 5.18



DIAGRAM 5.19







5-V3





KALIUMKARBONAT - VATTEN SPECIFIK VÄRMEKAPACITET



KÄLLOR: D, EGNA MÄTNINGAR INST MEK VÄRMETEORI O KYLTEKNIK, KTH



För att få en uppfattning om hur kaliumkarbonat uppför sig när det gäller värmeövergång och tryckfall i jämförelse med mera konventionella köldbärare har några praktiska prov genomförts. Dels har prov i dubbelrörsvärmeväxlare gjorts dels i en förångare till en medelstor (ca 100 kW) värmepump. Jämförelse har gjorts med resultat från motsvarande prov med etylenglykol samt i det senare fallet även med brineol.

6.1 Prov i dubbelrörsvärmeväxlare

6.1.1 Försöksuppläggning

6

Ett principschema för provutrustningen visas i fig 6.1.1 och av fig 6.1.2 framgår värmeväxlarens dimensioner.



1 Reglerbar pump

2 Flödesmätare

3 Kylaggregat

4 Motströms värmeväxlare

5 Värmepatron







De provade köldbärarnas koncentrationer har valts så att man hos dem erhållit frysskydd ned till -10° C. Deras medeltemperatur har under försöken hållits vid $+3^{\circ}$ C. Prov av värmetransporten i dubbelröret erhölls genom att provvätskan kyldes med en kylmaskin (se fig 6.1.1) samtidigt som den värmdes av den i dubbelrörsvärmeväxlarens spalt cirkulerande sekundära brinen. Prov togs vid stabila förhållande.

Mätningar har gjorts inom intervallet Re = 1000-10000 och temperaturdifferensen på provvätskan över värmeväxlaren har varierat från 3 till 6 K.

De mätningar som har gjorts är (beteckningar se fig 6.1.1) temperaturer t_A, t_B, t_C och t_D över värmeväxlaren, volymflöden v_1 och v_2 och tryckfall Dp₁. Temperaturmätningarna har gjorts med hjälp av en 24-punkters temperaturskrivare. Volymflödena har uppmätts med volymflödesmätare och tidtagarur med tryckfallsmätningarna har gjorts med en kvicksilvermanometer med tryckuttag.

6.1.2 Beräkningar och teori

6.1.2.1 Tryckfall

För friktionstryckfallet i ett rör gäller

$$\Delta p_{c} = f_{1} \rho \cdot w^{2} L/d$$

där $f_1 = friktionsfaktor.$

För denna gäller laminärt $f_1 = 32/Re$

och turbulent

$$f_1 = 0,158 \cdot \text{Re}^{-0,25}$$

I försöksuppställningen tillkommer stötförluster i rörkrökar. Motståndstalet har för dessa satts till ξ = 2.

Detta medför att sambandet för det totala tryckfallet ser ut som följer

$$\Delta p_{\text{tot}} = \rho \cdot w^2 (f_1 \cdot L/d_1 + \zeta/2)$$
(6)

6.1.2.2 Värmeövergång

För värmeövergång i ett rör gäller

$$\frac{1}{kA} = \frac{1}{\alpha_1 A_1} + \frac{\delta}{\lambda \cdot A_m} + \frac{1}{\alpha_2 A_2}$$
(1)

där
$$A_m = (A_2 - A_1)/\ln(A_2/A_1)$$
 samt $\delta = (d_2 - d_1)/2$

\$e fig 6.1.2). Storheter med index 1 är hänförda till innerrörets insida och index 2 till spaltens inneryta.

(5)
För α_0 gäller vid turbulenta förhållanden enligt [1]

Nu =
$$\frac{\alpha_2(d_3 - d_2)}{\lambda_2}$$
 = 0,023 · Re₂^{0,8} · Pr₂^{0,4} (d₃/d₂)^{0,6}
varav
 $\alpha_2 = \frac{\lambda_2}{(d_3 - d_2)}$ ·0,023 · Re₂^{0,8} · Pr₂^{0,4} (d₃/d₂)^{0,6} (2)

Genom värmebalans fås

$$Q = \mathbf{m} \cdot \mathbf{c}_{\mathbf{p}} \cdot \Delta \mathbf{t} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\vartheta}_{\mathbf{m}}$$
(3)

där

 $\vartheta_{\rm m} = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\ln(\vartheta_2/\vartheta_1)} \qquad ({\rm se\ fig\ 6.1.3})$



Fig 6.1.3. Temperaturschema för värmeväxlare.

Med sambanden (1)-(3) kan det sökta värmeövergångstalet α_1 bestämmas från proven. Med de geometriska måtten införda erhålles:

$$\alpha_{1} = \frac{1}{0,266((\vartheta_{m}/\dot{m}\cdot c_{p}\cdot\Delta t) - 0,834/(\lambda_{2}\cdot Re_{2}^{0,8}\cdot Pr_{2}^{0,4})}$$
(4)

6.1.3 Resultat

Resultaten från proven finns redovisade i diagram 6.1.3.1 - 6.1.3.4

I diagram 6.1.3.1 redovisas tryckfallet Δp som funktion av strömningshastigheten w. Tryckfallet uppvisar en liten skillnad (ca 10%) till etylenglykols fördel.

I diagram 6.1.3.2 redovisas samma prov i bearbetad form med friktionsfaktorn f, som funktion av Reynoldstalet, f₁ = f(Re). I detta diagram finns de teoretiska samband som omnämns i punkt 6.1.2.1 utritade som jämförelse. De uppmätta friktionsfaktorerna ansluter sig relativt väl till de teoretiska sambanden. Avvikelserna kan till viss del bero på felaktigt uppskattade stötförluster.



Diagram 6.1.3.1. Tryckfallet som funktion av strömningshastigheten



Diagram 6.1.3.2. Friktionsfaktorn som funktion av Reynolds tal



strömningshastigheten

73



Diagram 6.1.3.4. Dimensionslös representation av värmeövergång som funktion av Reynolds tal

I diagram 6.1.3.3 redovisas värmeövergångstalet α som funktion av strömningshastigheten w. Vad gäller värmeövergång har kaliumkarbonat ett 10-15% högre värmeövergångstal vid höga strömningshastigheter (motsvarande turbulent strömning) medan skillnaden blir ännu mer markant vid lägre strömningshastigheter, i omslagsområdet från turbulent till laminär strömning.

I diagram 6.1.3.4 redovisas även dessa resultat i dimensionslös form. Här visas således

$$\frac{Nu}{Pr^{0,4}} = f(Re)$$

där

 $Nu = \alpha \cdot d/\lambda = Nusselts tal$

 $Pr = \mu \cdot c_p / \lambda = Prandtls tal$

Re = $w \cdot d/v$ = Reynolds tal

Bakgrunden till representationssättet är att empiriskt söka verifiera det för turbulent strömning i rör gällande sambandet

 $Nu = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4}$

I diagrammet finns en linje inritad som svarar mot detta samband som synes faller provpunkterna något under denna "teori-linje" för turbulent strömning. Avvikelsen är 15 á 20%.

Av speciellt intresse är att notera att provpunkterna för kaliumkarbonat och etylenglykol sammanfaller relativt väl med varandra för Re över ca 3000. Med ledning av det just nämnda sambandet är detta vad man kan förvänta sig. Indirekt kan vi därför se detta som en kontroll av ämneskonstanterna, sammanställda i föregående kapital. För etylenglykol bygger dessa på litteraturuppgifter medan de för kaliumkarbonat bygger på egna mätningar.

Båda diagrammen 6.1.3.3-4 ger en tydlig illustration till hur värmeövergångstalet ändras vid omslag från turbulent till laminär strömning vid Re mellan 2000 och 3000. (Jfr diagram 6.1.3.2).

6.2 Prov i förångare till värmepump

6.2.1 Försöksuppläggning

Under oktober 1984 gjordes provkörning med 27% lösning K₂CO₃ med inhibitor i en större värmepump, vars värmeeffekt var ca 100 kW. Köldbärarflödet och aktuella temperaturer uppmättes och k·A kunde räknas ut.

Då man i samma provuppställning tidigare hade gjort prov under samma betingelser med etylenglykol och Brineol kunde jämförelser göras. Alla vätskebladningarnas koncentrationer motsvarande en fryspunkt på ca -15°C.

6.2.2 Beräkningar

Den i förångaren överförda värmeeffekten kan på köldbärarsidan beräknas enligt

$$\dot{Q} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{c}_{\mathbf{p}} \cdot \Delta \mathbf{t} \tag{1}$$

Då effekten även kan skrivas som

$$\dot{Q} = kA \cdot \vartheta_{\rm m} \tag{2}$$

där ඒm

$$= \frac{1}{\ln \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}}$$

kan kA-värdet bestämmas enligt

$$kA = \frac{\dot{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{c}_{\mathbf{p}} \cdot \Delta t}{\vartheta_{\mathbf{m}}}$$
(3)

6.2.3 Resultat

Resultaten av försöken framgår av diagram 6.2.1.

Som synes gav de två stabila provpunkterna med kaliumkarbonat ett kA-värde som är lika stort som för etylenglykol. Brineol gav 10-15% lägre värden.



Diagram 6.2.1. Resultat av prov på värmegenomgång i en förångare.

UNDERSÖKNING AV KORROSIONSEGENSKAPER

7.1 Inledning

7

För val av köldbärare till värmepumpsystem har korrosion visat sig vara en viktig parameter. På grund av korrosionsrisken används t ex sällan kalciumklorid vid jord-, berg- och sjövärmepumpsystem där köldbäraren cirkulerar i plastslangar.

Huvudvikten vid vår undersökning av korrosionsegenskaper har lagts vid att undersöka korrosiviteten hos den "alternativa köldbäraren" kaliumkarbonat (K_2CO_3). En jämförelse har gjorts med etylengly-kol och "Brineol". ("Brineol" = metanolhaltig cellulosasprit med bl a tillsats av 5% propylenglykol).

Undersökningen har bestått av följande delar:

- laboratorieprov i form av burkförsök
- pilot-plant prov i två pilotanläggningningar
- demonstration av yttre korrosion i form av dropptest.

Såväl burkförsök som pilot-plant prov redovisas i separat rapport som appendix.

Här följer en kort beskrivning av försöksutrustningen och provbetingelser vid pilot-plant prov. Därefter följer en kort redovisning av de yttre korrosionsprov i form av dropptest som gjorts.

7.2 Beskrivning av pilot anläggning

För att uppmäta och jämföra korrosionen för ett antal köldbärare under betingelser som i vissa avseenden motsvarar köldbärarkretsen vid en värmepumpsanläggning byggdes två pilot-plantkretsar. (Se fig 7.2) Den undersökta köldbäraren cirkulerades med hjälp en pump (1) genom en 25 meter lång plastslang (2) (d; = 26 mm; dy = 32 mm) och en provlåda (3) för korrosionsmätningar. Ett expansionskärl (4) anslöts till kretsen.



Fig 7.2 Skiss av pilot anläggning

Med tanke på att accelerera korrosionshastigheten kyldes inte köldbäraren i kretsen. Den antog därför en temperatur av 28-30°C.

Strömningshastigheten i plastslangen beräknades till ca 1,75 m/s. Helt turbulenta förhållanden rådde.

Appendix redogör för de korrosionsfösök som gjorts i pilotanläggningen, liksom även erhållna resultat.

7.3 Demonstration av yttre korrosion genom dropptest

En enkelt korrosionsprov har utförts för att studera det synliga intrycket av yttre korrosion som uppträder t ex vid läckage av köldbärare invid värmepumpen. Prov utfördes på kolstål och gjutjärn.

7.3.1 Dropptest på kolstål

En horisontell plåt av kolstål delades upp i 12 rutor, en för varje köldbärare som undersöktes. En halv tesked av var och en av köldbärarna placerades i respektive rutor varje dag (utom under veckosluten). Förutom rent vatten (H_20) hade de olika köldbärarna en koncentration som motsvarar²en fryspunkt på -15^oC. Följande köldbärare undersöktes:

- A. Etylenglykol med inhibitor, "E.G."
- B. Propylenglykol utan inhibitor, "P.G."
- C. Glycerin utan inhibitor, "Glyc."
- D. Escasol (innehåller inhibitor), "Esc."
- E. Rent vatten, "H₂0"
- F. T-sprit, röd, "T-sprit"
- G. Brineol utan inhibitor, "Bri."
- H. Brineol med inhibitor, "G+inh."
- I. Natriumklorid utan inhibitor, "NaCl"
- J. Kalciumklorid utan inhibitor, "CaCl₂"
- K. Kaliumkarbonat utan inhibitor, "K₂CO₂"
- L. Kaliumkarbonat med inhibitor, "K+inh."

Provplåten fotograferades vid försökens start samt efter 1, 2, 3, 4, 7, 10, 18, 24 resp 30 dygn. På grund av att vi inte kan reproducera (rost) färg i den här rapporten skall vi helt kort beskriva resultaten av denna dropptest med en skala från 0-10 som anger det subjektiva synintrycket av ytlig korrosion.

Köld- bärare	1 dygn	4 dygn	10 dygn	18 dygn	30 dygn	
А	0	0	0	0	0	
В	0	1	1	1	1	
С	0	0	0	0	0*	
D	0	0	0	0	0	
Е	1	3	4	4	4	
F	1	2	4	4	4	
G	1	3	4	4	4	
Н	0	1	1	2	2	
I	5	7	9	10	10	
J .	2	4	7	8	9	
К	0	0	0	0	0	
L ·	0	0	0	0	0	

79

<u>A-D</u> Som synes visar de glykolbaserade köldbärarna A och D som innehåller inhibitor, inga som helst tecken på korrosion. Propylenglykol utan inhibitor, B, visade små tecken på korrosion medan glycerin visade en allt starkare mörk missfärgning, som ej tycktes vara korrosion.

<u>E-H</u> Vatten och de spritbaserade köldbärarna E-H visade tydliga tecken på korrosion redan efter något dygn. Inverkan av inhibitortillsatsen i H framgår av en jämförelse med G, Brineol utan inhibitor. Det allmänna synintrycket av korrosion är mycket större för G än för H. Men korrosionen för H är i form av punktangrepp som tycks väsentligt djupare än korrosionsangreppen i G.

<u>I,J</u> Som väntat visade salterna I och J mycket stora tecken på yttre korrosion på kolstål.

<u>K,L</u> Att observera är att kaliumkarbonat (K och L) inte visar några tecken alls på yttre korrosion på kolstål. Däremot finns K_2CO_3 kvar som torra kristaller på ytan.

7.3.2 Dropptest på gjutjärn

En horisontell yta av ett gjutjärnsstycke delades upp i fem rutor, en för varje köldbärare som undersöktes. Dropptest utfördes på liknande sätt som med kolstål. Dock undersöktes endast följande köldbärare.

- (A) E.G.+ etylenglykol med inhibitor
- (E) H₂0 rent vatten
- (H) "Bri."+ Brineol med inhibitor
- (K) K₂CO₃- kaliumkarbonat med inhibitor
- (L) K_2CO_3 + kaliumkarbonat utan inhibitor

Provytan fotograferades vid försökens start samt efter 2, 3, 6, 8, 14, 28 och 29 dygn. Följande skala från 0-10 anger det subjektiva synintrycket av ytlig korrosion.

bärare	2 dygn	8 dygn	14 dygn	28 dygn
(A) E.G.+	0	0	0	0
(E) H ₂ 0	7	7	8	8
(H) "Bri."+	1	3	4	5
(K) K ₂ CO ₃ -	0	0	0	0
(L) K ₂ C0 ₃ +	0	0	0	0

LTT J

- E.G.+ Som synes visade eteylenglykol med inhibitor inga tecken på yttre korrosion på gjutjärn.
- H₂0 Vatten gav redan efter något dygn en klart rostfärgad yta.
- Bri.+ Brineol med inhibitor gav en fläckvis rostfärgad yta som succesivt bredde ut sig.
- $\rm K_2^{CO}_3^-$ Kaliumkarbonat utan inhibitor visade inga tecken på korrosion. Kristaller av $\rm K_2^{CO}_3$ torkade dock ytan.
- K₂CO₃+ Kaliumkarbonat med inhibitor (glykos) visade efter några dygn en brun missfärgning, men av allt att döma beror den ej på korrosion.

80

APPENDIX

KORROSIONSPROVNING AV OLIKA KONSTRUKTIONS-METALLER I BRINELÖSNINGAR

Jaak Berendson

Instutionen för teknisk elektrokemi och korrosionslära, Tekniska högskolan, Stockholm. 81

Sammanfattning

Korrosionshärdigheten hos några aktuella konstruktionsmetaller: kolstål, gjutjärn, austenitiskt rostfritt stål, koppar och mässing, har undersökts i ett antal tekniskt intressanta brinelösningar. Detta gjordes dels genom enkla burkförsök i laboratorieskala och dels genom pilot-plant försök med cirkulerande brine. Provpaketen utformades så att både allmän korrosion och galvanisk korrosion kunde studeras. Utvärdering skedde genom bestämning av uppkomna viktsförändringar.

På grundval av resultaten från de inledande laboratorieförsöken framkom de fyra brinealternativ, som sedan användes vid pilot-plant försöken, nämligen

30% etylenglykol med inhibitor 25% Brineol utan inhibitor 28% kaliumkarbonat med silikat och glukos 28% kaliumkarbonat med glukos

Glukostillsatsen gjordes för att nedbringa korrosionen av koppar och mässing i de alkaliska brinelösningarna. Vid pilot-plant försöken kunde man konstatera att endast kolstål och gjutjärn i några fall uppvisade nämnvärd korrosionshastighet. Resultaten beträffande allmän korrosion kunde sammanfattas enligt följande:

	Brine	Korrosio Kol	nshast stål	<u>ighet (um/år)</u> <u>Giutiärn</u>
30%	etylenglykol med inhibitor		1	1-2
25%	Brineol utan inhibitor		30	45
28%	kaliumkarbonat med silikat o	ch glukos	1	15
28%	kaliumkarbonat med glukos		<1	35

Avslutningsvis ges några förslag till fortsatta korrosionsundersökningar på grundval av de resultat som här framkommit.

KORROSIONSPROVNING AV OLIKA KONSTRUKTIONSMETALLER I BRINELÖSNINGAR

1. Inledning

Här redovisade korrosionsprovningar har genomförts av Institutionen för Teknisk elektrokemi och Korrosionslära,KTH, som en del av ett BFR-projekt,varvid det övergripande projektansvaret legat vid Institutionen för Mekanisk värmeteori och Kylteknik,KTH.

Syftet med dessa korrosionsförsök var att söka erhålla jämförbara data för korrosionshärdigheten hos några aktuella konstruktionsmetaller i ett antal tekniskt intressanta brinelösningar.Provningar har genomförts dels som enkla burkförsök i laboratorieskala, dels som pilot-plant försök i system med cirkulerande brine. Vid laboratorieprovningarna har brinelösningarna genombubblats med luft, medan syrehalten vid pilot-plant försöken låtits vara självreglerad.Det är främst härdigheten mot allmän korrosion hos kolstål och gjutjärn som har undersökts men även tendensen till galvanisk korrosion på dessa material i vissa metallkombinationer har studerats. Utformning och storlek av här använda s.k. provpaket baserades på erfarenheter från tidigare laboratorie-och fältförsök. Det numera ofta förekommande alternativet till etylenglykol som brine, d.v.s. inhiberad kalciumkloridlösning, ingick icke vid dessa provningar utan istället användes ett "nygammalt" alternativ, nämligen kaliumkarbonatlösning.

2. Provningsbetingelser

2.1. Provmaterial

Som provmaterial användes

- 1. Kolstål (SIS 1412).
- 2. Gjutjärn (SIS 0120), en gråjärnskvalitet.
- 3. Austenitiskt rostfritt stål (SIS 2333).
- 4. Mässing (SIS 5122),70/30 typ.
- 5. Koppar (SIS 5010).

I de s.k. galvaniska provpaketen ingick brickor av kolstål och av mässing.Varje provpaket hade en plastöverdragen mässingsstång på vilken proven var påträdda.Plastbrickor och stödben till provpaketen gjordes i PVC medan nämnda plaströr gjordes av polyeten. Dimensionerna hos en slipad provplåt var 40 x 24 x 2 (mm).Samtliga prov hade ett symmetriskt placerat hål med diametern 7 mm. Fyra olika typer av provpaket förekom vid provningarna.Typerna A och B användes vid laboratorieförsöken och typerna C och D vid pilotplant försöken.Sammansättningen av resp. provpaket visas i bilagorna 1 - 4. Vid pilot-plant försöken installerades i brinekretsen en speciell provkammare av rostfritt stål med plats för sammanlagt fyra provpaket,se principskiss i bilaga 5.

2.2 Brinelösningar

Följande brinelösningar ingick i försöksprogrammet:

- 1. 30 % etylenglykol med korrosionsinhibitor (OK:s standardkvalitet).
- 25 % Brineol (cellulosasprit) utan korrosionsinhibitor (AB Svensk Sprit).
- 25 % Brineol (cellulosasprit) med korrosionsinhibitorn Bycoguard MP4S (AB Svensk Sprit och Bycosin AB).
- 4. 28 % kaliumkarbonat (teknisk kvalitet)
- 5. 28 % kaliumkarbonat med natriumsilikat(2g/1).
- 6. 28 % kaliumkarbonat med natriumsilikat(2g/l) och med glukos(2g/l).
- 7. 28 % kaliumkarbonat med glukos(2g/1).
- 8. 28 % kaliumkarbonat med glukos(4g/l).

I samtliga fall användes vatten som lösningsmedel.Tillsatsen av glukos gjordes på grund av erhållna viktsförluster på koppar och på mässing i oinhiberad kaliumkarbonat vid de inledande burkförsöken. Samtliga åtta brinelösningar förekom vid laboratorieprovningarna, varvid erhållna resultat motiverade en reduktion av antalet brinelösningar vid pilot-plant försöken,där enbart lösningarna 1, 2, 6 och 7 var representerade.

2.3 Provningsmetodik

Vid burkförsöken var exponeringstiden för varje provomgång mellan 20 - 25 dygn.Vid pilot-plant försöken däremot uttogs provpaket ur provkammaren efter vissa tidsintervall och därvid placerades nya provpaket på det ledigblivna utrymmet i kammaren.Härigenom kunde förekommande tidsvariationer av korrosionshastigheten följas under hela försöksperioden,samtidigt som provkammaren kunde utnyttjas effektivt för studier av såväl allmän korrosion som galvanisk korrosion.Den totala exponeringstiden var betydligt längre vid pilotplant försöken än vid burkförsöken,i regel varade de förstnämnda försöken några månader.

Utvärdering har skett genom bestämning av uppkomna viktsförändringar hos de enskilda provplåtarna.Förekommande viktsförluster anges här i regel som mdd = mg/dm²,dygn,men vid pilot-plant försöken noteras även värden för tjockleksminskning hos plåt uttryckta i enheten µm/år. Dessutom har samtliga provplåtar okulärbesiktigats för att kunna upptäcka eventuella lokalangrepp. Rengöringen av de olika metallerna efter avslutad provning gjordes enligt de riktlinjer som återges i bilaga 6.

3. Laboratorieprovning

Vid varje burkförsök exponerades två provpaket ,ett av typ A och ett av typ B.Brinelösningen, ca 5 liter,genombubblades kontinuerligt med luft via ett poröst glasfilter som placerats centralt vid botten på burken.De bägge provpaketen ställdes symmetriskt på burkbottnen utan att alstrade luftbubblor kom i direkt kontakt med provplåtarna. Temperaturen vid dessa försök låg inom intervallet 20 - 22 ^OC. Här redovisas erhållna värden på allmänkorrosionshastigheten för kolstål och gjutjärn samt värden på viktsförluster hos de metaller som ingick i de s.k. galvaniska provpaketen av typ B.

3.1. Allmän korrosion

I tabell l återges värden på allmänkorrosionshastigheten för kolstål och gjutjärn i de åtta brinelösningar som angivits under punkt 2.2.

Brine Metall	1	2	3	4	5	6	7	8
Kolstål	0,05	13	1	0,1	0,4	0,1	0,4	0,4
Gjutjärn	0,4	17	16	1,2	0,7	1	l	7

Tabell 1. Allmänkorrosionshastighet för kolstål och gjutjärn. Viktsförluster har angivits i enheten mdd = mg/dm² och dygn.Brinebeteckningar enligt punkt 2.2

Viktsförlusterna för kolstål är medelvärden erhållna på grundval av individuella förändringar hos de fem provplåtar som användes per försök.Värdena för gjutjärn hänför sig däremot till ett enstaka prov per försök, se bilaga l.Omräkningsfaktorn från enheten mdd till tjockleksminskning uttryckt som μ m/år är 36,5/ ρ ,där ρ = materialets täthet.För stål blir faktorn således 4,75.Det är dock icke tillrådligt att extrapolera här erhållna korttidsvärden direkt till μ m/år,enär denna enhet avser exponering under betydligt längre tid än vad som här var fallet.I övrigt skall förhållandena då också tillnärmelsevis motsvara ett stationärt tillstånd.

Generellt blev viktsförlusterna små vid dess försök med undantag för brine 2,d.v.s. i oinhiberad Brineol.För gjutjärn kom denna undantagssituation att gälla även för brine 3.En formell omräkning till enheten µm/år ger för fallet kolstål i brine 2 ca 60 µm/år och för fallen gjutjärn i brine 2 och 3,75 - 80 µm/år.Dessa värden på korrosionshastighet överensstämmer tämligen väl med andra data för allmän korrosion av dessa material i stagnant vattenledningsvatten eller luftat,destillerat vatten vid rumstemperatur.Att kolstål här uppvisade en något högre korrosionshärdighet än gjutjärn torde havudsakligen sammanhänga med den större initiala ytfinheten hos stålet. Vid långtidsförsök i t.ex. havsvatten kan korrosionshärdigheten bli den omvända istället,troligen beroende på att bildade kvarsittande korrosionsprodukter blir mer skyddande i fallet gjutjärn. pH-värden uppmätta i de olika brinelösningarna återges i tabell 2.

Brine Skede	1	2	3	4	5	6	7	8
Före försök	7,6	7,9	8	12,8	12,8	12,7	-	-
Efter försök	7,7	6,9	7,9	12,6	12,5	12,3	-	-

Tabell 2. pH-värden uppmätta i olika brinelösningar <u>före</u> och <u>efter</u> en avslutad provomgång.Brinebeteckningar enligt punkt 2.2.

Några kommentarer beträffande värdena i tabell 2 ges under punkt 3.3 nedan.

3.2. Galvanisk korrosion

Här användes provpaket av typ B,se bilaga 2.Erhållna viktsförluster i olika brinelösningar återges i tabell 3.Angivna siffervärden hänför sig till enheten mdd.

3.3. Diskussion

Allmänkorrosionen av kolstål var tämligen obetydlig såväl i inhiberad etylenglykol som i kaliumkarbonat,med eller utan tillsatser.Den var också låg i brine 3,men betydligt högre i brine 2,d.v.s. Brineol utan inhibitor.En formell omräkning till enheten µm/år skulle för brine 2 motsvara en avfrätning på ca 60 µm/år.Motsvarande värden för gjutjärn är i regel något högre och torde huvudsakligen sammanhänga med den lägre ytfinheten hos gjutjärnsproverna,såsom redan tidigare anförts.Det initiala yttillståndet får särskilt stor inverkan på erhållna viktsförluster vid korttidsförsök,som här var fallet.

Brine Metall	1	2	3	4	5	6	7	8
Kolstål	0,1	30	1	0,2	l	0,6	0,2	0,3
Mässing	0,1	0,1	0,6	7,5	8,5	0,4	0,2	0,2
Koppar	0,05	0,1	0,4	7	3	0,1	0,1	0,2
Rostfritt stål	0,02	0,1	0,15	0,05	0,15	0,1	0,1	0,1
Mässing	0,1	0,3	0,6	7	6	0,4	0,1	0,2
Gjutjärn	0,4	29	22	1,5	0,8	2	1,7	6

Tabell 3. Viktsförluster (mdd) för några konstruktionsmetaller vid galvanisk kontakt i åtta olika brinelösningar. Brinebeteckningar enligt punkt 2.2.

För gjutjärn noterades tämligen höga viktsförluster i både oinhiberad och inhiberad Brineol-brine.I den sistnämnda lösningen kunde man även observera en tendens till skumbildning, varvid uppträdande gasblåsor ansamlades företrädesvis på gjutjärnsprovet.Som en följd av detta uppstod en voluminös rostbildning på gjutjärnet redan efter något dygns exponering. En höjning av glukoshalten i kaliumkarbonatlösning,från 2 g/l till 4 g/l,medförde också en märkbar ökning av viktsförlusten för gjutjärn.Vid glukostillsats kunde efter hand en viss gulfärgning av brinelösningen iakttas,möjligen beroende på komplexbildning mellan Fe och sönderfallsprodukter härrörande från glukosen.Utan glukostillsats i kaliumkarbonatlösning,som t.ex. brine 4,grönfärgades istället lösningen gradvis på grund av upplöst koppar,som härrörde från de koppar-och mässingsprover som ingick i provpaket av typ B.

De pH-värden som återgivits i tabell 2 indikerar betydelsen av buffrande egenskaper hos en inhibitorblandning, som avses att verka i en tillnärmelsevis neutral miljö.I brine 3,d.v.s. Brineol med inhibitor, är det boraxtillsatsen som svarar för buffertkapaciteten.Om inhibitor saknas och ingen naturlig buffert finns närvarande i lösningen torde en viss försurning kunna ske på grund av den koldioxid som upptas av brinelösningen vid luftgenombubbling. Man kan här också jämföra pH-värdena före och efter avslutad provning för brine 2 och brine 3.I brine 2 har pH-värdet sjunkit med en enhet under försöksperioden. Beträffande galvanisk korrosion gjordes några intressanta observationer.I brine 1, inhiberad etylenglykol, var de galvaniska effekterna obetydliga men i brine 2 däremot var de högst påtagliga vad gäller kolstål och gjutjärn.I brine 3 kvarstod den galvaniska korrosionen på gjutjärn men eliminerades på kolstål tack vare närvaron av inhibitor.I de alkaliska brinelösningarna fordrades tillsats av glukos för att nedbringa korrosionen på koppar och mässing.En halt på 2 g/l syntes vara tillräckligt och en samtidig tillsats av silikat åstadkom endast marginella förändringar. En halthöjning av glukos, från 2 g/l till 4 g/l, medförde en negativ effekt i form av ökad korrosion på gjutjärn. En eventuell orsak härtill kunde vara tidigare nämnda komplexbildning mellan Fe och sönderfallsprodukter av glukos. På grundval av erfarenheterna från burkförsöken i laboratorieskala kunde antalet tekniskt intressanta brinelösningar reduceras och vid de fortsatta försöken i pilot-plant skala förekom därför endast följande fyra brinelösningar, nämligen

Brine 1: 30 % etylenglykol med inhibitor (teknisk referens).

- Brine 2: 25 % Brineol utan inhibitor (kommersiellt tillgänglig)
- Brine 6: 28 % kaliumkarbonat med natriumsilikat (2 g/l) och glukos (2 g/l).
- Brine 7: 28 % kaliumkarbonat med glukos (2 g/1).

Här förusattes således att koppar används i förångaren.Om,emellertid, denna gjorts helt av stål bortfaller det grundläggande motivet till glukostillsats och därmed torde brine 4 kunna vara ett intressant alternativ för vidare provning.Man bör slutligen notera att behovet av glukos kvarstår om det i kretsen ingår lödfogar utförda med kopparhaltiga hårdlod. Om det skulle förekomma förband av mjuklod där någon Pb/Sn-legering använts, så torde överhuvudtaget icke det här alkaliska alternativet bli aktuellt.

4. Pilot-plant provning

Vid starten av varje försöksomgång nedsattes fyra provpaket i en speciell provkammare som installerats i brinekretsen. I lösningarna 1, 2 och 6 skedde starten med fyra provpaket av typ C och allteftersom ett av dessa upptogs , ersattes det med ett nytt provpaket, men då ett galvaniskt paket av typ D. I brinelösning 7 tillämpades dock en omvänd ordningsföljd, som innebar att starten ägde rum med fyra provpaket av typ D, som successivt upptogs och då ersattes med provpaket av typ C. Lösningsvolymen uppgick till ca. 30 liter och cirkulationen ombesörjdes av en pump, där pumphuset tillverkats av gjutjärn. Eftersom ingen värmeväxlare inkopplades i kretsen, steg brinetemperaturen till ca. 28-30°C. Temperaturen var här således högre än vid den tidigare redovisade laboratorieprovningen. Situationen hade dock vissa likheter med den som kan förekomma i värmepumpssystem med luftkollektor. Den tjockväggiga plastslangen (t=3,5mm) är ett avsevärt diffusionshinder mot inträngande syre men i princip kan slangen ändock icke betraktas som diffusionstät, framförallt icke i ett realistiskt tidsperspektiv, som torde vara betydligt längre än de provningstider, som här varit aktuella, d.v.s. maximalt några månader.

4.1. Allmän korrosion

Här användes provpaket av typ C. Värdena i följande tabeller avser uppkomna viktsförluster uttryckta i enheten mdd = mg/dm²,dygn. Resultat som skulle kunna antas motsvara tillnärmelsevis stationära betingelser har även omräknats till enheten μ m/år. Som jämförelse har viktsförluster avseende en hel exponeringsperiod också uttryckts i enheten μ m/år.

Period (dygn)	1 14	2 18	3 29	4 29	4 Σ 1 90
Viktsförlust (mdd)	0,06	0,08	0,10	0,07	0,08
Tjockleks- minskning (um/år)	-	-	-	~0,4	0,4

Tabell 4. Allmän korrosion av kolstål i brine 1,30% etylenglykol med korrosionsinhibitor.

Period (dygn)	1 14	2 18	3 29	4 29	4 Σ 1 90
Viktsförlust (mdd)	12	4	6	7	7
Tjockleks- minskning (µm/år)	-	-		33	33

Tabell 5. Allmän korrosion av kolstål i brine 2, 25% Brineol utan korrosionsinhibitor.

Det torde framgå av dessa värden att uppkomna viktsförluster är beroende av syrehalten i brinelösningen. Luftsyre kan återupptas t.ex. vid öppning av systemet i samband med byte av provpaket. I ett längre tidsperspektiv måste även indiffusion av syre beaktas som en möjlighet. Startvärdet för brine 2, 12 mdd, låg nära det värde som uppnåddes vid laboratorieprovning under kontinuerlig syretillförsel, 13 mdd. Den efterföljande minskningen av korrosionshastigheten torde här sammanhänga med minskande syrehalt.

Period (dygn	1 14	2 14	3 28	4 36	4 Σ 1 92
Viktsförlust (mdd)	0,1	0,3	0,2	0,1	~0,2
Tjockleks- minskning (µm/år)	-	-	-	0,5	1

Tabell 6. Allmän korrosion av kolstål i brine 6, 28% kaliumkarbonat med natriumsilikat (2 g/l) och glukos (2 g/l).

90

Period (dygn)	1 21	2 27	3 29	3 Σ 1 77	
Viktsförlust (mdd)	0,15	0,1	0,1	~0,1	
Tjockleks- minskning (µm/år)	-	-	0,5	0,5	

Tabell 7. Allmän korrosion av kolstål i brine 7, 28% kaliumkarbonat med glukos (2 g/l).

Den låga korrosionshastigheten i de alkaliska brinelösningarna, 6 och 7, kan till största delen tillskrivas det höga pH-värdet, > 12.

4.2. Galvanisk korrosion

Här användes provpaket av typ D. Värdena i följande tabeller avser uppkomna viktsförluster uttryckta i enheten mdd = mg/dm^2 ,dygn. I vissa fall har omräkning gjorts till enheten $\mu m/år$.

Period (dygn)	1	2	3	3 2 1	
Metall	18	29	29	76	
Kolstål, okopplat	0,1	~0,1	~0,1	0,1	
Kolstål, kopplat	0,2	0,15	0,1	0,15	
Mässing	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
Koppar	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
Rostfritt stål	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
Mässing	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
3jutjärn, kopplat	0,45	0,4	0,3	0,4	
Gjutjärn, okopplat	0,4	0,35	0,3	0,35	

Tabell 8. Viktsförlust(mdd) hos olika metaller vid galvanisk kontakt i brine 1, 30% etylenglykol med inhibitor. Viktsförlusterna var här överlag mycket låga. En omräkning avseende hela exponeringsperioden på 76 dygn ger för kolstål och gjutjärn:

Brine_1	Tjockleksminskning (µm/år)
Kolstål, okopplat	0,5
Kolstål, kopplat	~0,8
Gjutjärn, okopplat	1,5
Gjutjärn, kopplat	2

Period (dygn)	1	2	3	3 Σ 1
Metall	18	29	29	76
Kolstål, okopplat	5	7	7	6,5
Kolstål, kopplat	7,5	12	15	12
Mässing	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
Koppar	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
Rostfritt stål	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mässing	<0,1	0,1	0,3	<0,1
Gjutjärn, kopplat	10,5	15	18	15
Gjutjärn, okopplat	6	8	12	9

Tabell 9. Viktsförluster (mdd) hos olika metaller vid galvanisk kontaktibrine 2,25% Brineol utan korrosionsinhibitor. De galvaniska effekterna var påtagliga för både kolstål och gjutjärn men absolutvärdena var dock lägre än vid burkförsöken. Orsaken härtill var troligen att syrehalten var lägre vid pilot-plant försöket med brine 2.

En omräkning avseende hela exponeringsperioden på 76 dygn ger för kolstål och gjutjärn:

Brine_2	<u>Tjockleksminskning (µm/år)</u>
Kolstål, okopplat	31
Kolstål, kopplat	57
Gjutjärn, okopplat	43
Gjutjärn, kopplat	71

Period (dygn)	1	2	3	3 Σ 1
Metall	14	28	36	78
Kolstål, okopplat	0,8	0,1	<0,1	0,2
Kolstål, kopplat	1,3	0,1	<0,1	0,3
Mässing	0,1	1	0,9	0,8
Koppar	0,4	0,25	0,3	0,3
Rostfritt stål	0,1	0,15	0,5	0,15
Mässing	0,9	0,6	0,7	0,7
Gjutjärn, kopplat	5	5	7	6
Gjutjärn, okopplat	3	3	3	3

Tabell 10. Viktsförluster (mdd) hos olika metaller vid galvanisk kontakt ibrine 6, 28% kaliumkarbonat med natriumsilikat (2 g/l) och glukos (2 g/l). I jämförelse med tidigare redovisade burkförsök var korrosionshastigheten för gjutjärn högre i detta fall, såväl i kopplat som okopplat tillstånd.Relationstalet är här ca. 3. Delvis skulle detta kunna tillskrivas den högre temperaturen vid pilot-plant försöket. En annan bidragande orsak kunde här vara den högre strömningshastigheten. Mässing i kontakt med kolstål tycks gradvis aktiveras, möjligen beroende på att glukoshalten varit alltför låg i detta fall.

Aktivering av mässing åtföljdes av minskad galvanisk korrosion på kolstål, se tabell 10.

En omräkning avseende hela exponeringsperioden på 78 dygn ger för kolstål och gjutjärn:

<u>Brine_6</u>	<u>Tjockleksminskning (µm/år)</u>		
Kolstål, okopplat	1		
Kolstål, kopplat	1,5		
Gjutjärn, okopplat	14		
Gjutjärn, kopplat	28		

Period	1	2	3	4	4
Metall	22	21	27	29	99
Kolstål, okopplat	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15
Kolstål, kopplat	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2
Mässing	0,3	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Koppar	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Rostfritt stål	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mässing	0,2	0,1	<0,1	<0,1	0,1
Gjutjärn, kopplat	2	12	16	18	14
Gjutjärn, okopplat	1	6	7	12	7
	and the second second				

Tabell 11. Viktsförluster (mdd) hos olika metaller vid galvanisk kontakt i brine 7, 28% kaliumkarbonat med glukos (2g/1). Viktsförlusterna för gjutjärn blev större i brine 7 än i brine 6. Detta försöksresultat skulle antyda att tillsatsen av natriumsilikat i brine 6 trots allt kunde ha en gynnsam effekt vad gäller gjutjärn.

En omräkning avseende hela exponeringsperioden på 99 dygn ger för kolstål och gjutjärn:

<u>Brine_7</u>	<u>Tjockleksminskning (µm/år)</u>
Kolstål, okopplat	0,1
Kolstål, kopplat	1
Gjutjärn, okopplat	33
Giutiärn, kopplat	66

Man kan notera att viktsförlusten för gjutjärn under period 4 är densamma i brine 2 och brine 7. Värdena 18 mdd och 12 mdd omräknade till tjockleksminskning skulle motsvara 85 µm/år (kopplat prov) resp. 57 µm/år (okopplat prov). Viktsförlusterna är i detta fall också avsevärt större än vid motsvarande burkförsök.

4.3. Diskussion

Den allmänna korrosionen av kolstål i brinelösningarna 1,6 och 7 var mycket liten och uppmätta viktsförluster (mdd) överensstämde väl med resultaten från tidigare genomförda burkförsök.Att en sänkning av lösningens syrehalt nedbringar korrosionshastigheten åskådliggörs av de resultat som erhölls vid försök med brine 2. Allmänkorrosionen på gjutjärn var som väntat mycket mycket liten i brine 1.Viktsförlusterna för gjutjärn i brine 2 visade samma tendens som i fallet kolstål.Absolutvärdena var dock lägre än vid laboratorieprovningen, troligen till följd av att syrehalten i lösningen sjunkit under pilot-plant försöket.I de alkaliska lösningarna fanns en tendens till successiv ökning av korrosionshastigheten under exponeringstiden. Det har redan tidigare här framförts vissa hypoteser som skulle kunna förklara skillnaderna mellan korrosionshärdigheten för kolstål och gjutjärn, såsom de avspeglas av resultaten från de genomförda försöken.Betydelsen av yttillståndet vid exponeringens början har kommenterats.Den grövre och mer heterogena ytan hos gjutjärn torde vara svårare att passivera än den finslipade stålytan.I ett längre tidsperspektiv, då gjutjärnet hunnit grafiteras i ytskiktet, skulle dock korrosionsförhållandena kunna förändras genom att gjutjärnsytan då fått en ädlare karaktär.

Eventuella bidrag till viktsförlusten från vätgasutvecklande korrosion borde icke få någon reell betydelse förrän vid temperaturer > 40-45 ^OC.Den oxidfilm som bildas på gjutjärn i de alkaliska

lösningarna tycks kunna släppa från underlaget och kolloidal svartrost(magnetit) har i vissa fall avsatt sig på närliggande mässingsprov.Detta skulle tyda på att de kolloidala partiklarna uppför sig som katjoner, vilket åtminstone är ett känt faktum i samband med vattenvärmesystem.Kolloidal magnetit kan där avsättas på värmeöverförande kopparytor, som då utgör katod i en galvanisk korrosionscell.Tillsats av glukos skulle kunna ha en viss negativ verkan på gjutjärn på grund av möjlig komplexbildning via redan bildad magnetit.Det ligger dock utanför ramen för denna undersökning att närmare penetrera dessa reaktionsmekanismer. Parametrar som har betydelse vid syrgasförbrukande korrosion, som t.ex. temperatur, strömningshastighet och syrehalt, bör ge likartade effekter för både kolstål och gjutjärn som befinner sig i en och samma provkammare.Smärre variationer skulle kunna förklaras på grundval av resp. provpakets exakta läge i kammaren, och då främst i förhållande till dess inlopp och utlopp för cirkulerande brinelösning.

Man bör också komma ihåg att antalet provplåtar av varje material som ingick i denna undersökning var tämligen litet.Det skulle kunna uppkomma extremfall där viktsförlusten avviker med,säg,en faktor 2 från här redovisade resultat.Generellt sett är dock erhållna korrosionshastigheter för gjutjärn och kolstål gynnsamt låga med undantag för brine 2. Men även om själva korrosionen icke skulle bli den begränsande faktorn,kan den ändå ge upphov till en besvärande slambildning,speciellt vad avser avsättning på värmeöverförande ytor. Inhibitorverkan av glukos på koppar och mässing bekräftades vid pilot-plant försöken.Den negativa effekten av glukostillsats på gjutjärn synes i någon mån kunna motverkas med en samtidig tillsats av silikat i brinelösningen.

Cirkulationspumpen, som gjorts av gjutjärn, uppvisade i brinelösningarna 6 och 7 samma korrosionskänslighet som de provplåtar av gjutjärn som ingick i provpaketen av typ D.Möjliga motåtgärder, förutom modifiering av inhibitorblandningen i den alkaliska karbonatlösningen, kunde vara byte av gjutjärnskvalitet i pumpen till en nickellegerad kvalitet eller byte till en pumptyp där den vätskeexponerade ytan är plastbelagd till en tjocklek av några hundra µm.

Det bör slutligen påpekas att driftsförsök torde vara nödvändiga för att få en helt klarläggande bild av korrosionssituationen i en värmepumpsanläggning.Vid lägre temperatur sjunker reaktionshastigheten för de korrosionsprocesser som här diskuterats,medan den termodynamiskt drivande kraften kvarstår.

5. Slutsatser

Resultaten från dessa korrosionsprovningar medger följande slutsatser:

- Enkla burkförsök i laboratorieskala skulle kunna användas för att snabbt få kvalitativ information om olika metallers korrosionshärdighet i en viss brinelösning.
- Inhiberad etylenglyköl var den brinelösning som gav de lägsta korrosionshastigheterna både för kolstål och gjutjärn.
- Brineol utan inhibitor gav de största viktsförlusterna (mdd) både för kolstål och gjutjärn,såväl vid allmän korrosion som vid galvanisk korrosion.
- Brineol med inhibitor uppvisade tendens till skumbildning vid laboratorieförsöken.
- Alkalisk karbonatlösning utan inhibitor skulle kunna användas i system som innehåller enbart stål och gjutjärn som konstruktionsmetaller.
- Alkalisk karbonatlösning med tillsats av glukos och silikat som korrosionsinhibitorer skulle kunna vara ett möjligt brinealternativ i system som förutom stål och gjutjärn även innehåller koppar(förångare) och mässing(armatur,hårdlod m.m.)

6. Rekommendationer

Några rekommendationer som gäller fortsatta undersökningar inom detta område kunde sammanfattas enligt följande:

- Från korrosionsteknisk synpunkt vore det intressant att undersöka om glukostillsats i alkalisk karbonatlösning skulle kunna undvaras genom att sänka lösningens pH-värde via en viss inblandning av vätekarbonat.Inblandningens effekt på fryspunkten bör då också undersökas.En ändring av karbonat/vätekarbonat förhållandet kan också ge upphov till kalkfällning vid tillblandningen,eftersom man därvid oftast använder ett något kalkhaltigt vattenledningsvatten.och lösligheten har ett minimivärde inom det alkaliska området.
- Vid fortsatta pilot-plant försök bör man söka införa möjligheter till temperaturreglering av lösningen,t.ex. genom insättning av en värmeväxlare i brinekretsen.
- Inhibitorblandningen glukos + silikat torde behöva optimeras vad gäller lämpliga haltnivåer.

- Glukosens stabilitet och långtidsverkan i alkalisk karbonatlösning borde studeras mer ingående,både teoretiskt och experimentellt.
- Brineol utan inhibitor skulle kunna modifieras genom lämplig bufferttillsats, som höjer och stabiliserar pH-värdet kring
 9 - 10.Härigenom torde denna brinelösning bli mindre korrosiv samtidigt som uppkomsten av besvärande skumbildning undviks.

En uppföljning av pilot-plant provning bör ske genom driftsförsök i aktuella värmepumpssystem under realistiska förhållanden.Försöksperioden bör härvid uppgå till minst ett år men helst vara ännu längre.

PROVPAKET - TYP A



1	-	5	=	Kolstål
6			=	Gjutjärn
A			=	Plastbrickor

99

GALVANISKT PROVPAKET - TYP B



A = Plastbrickor, B = Stålbrickor, C = Mässingsbrickor

PROVPAKET - TYP C



- o = Koistai

A = Plastbrickor



GALVANISKT PROVPAKET - TYP D

A = Plastbrickor, B = Stålbrickor, C = Mässingsbrickor

102

PILOT-PLANT PROVNING

Principskiss som visar placeringen av provpaket i den speciella provkammaren.



FÖRESKRIFTER FÖR RENGÖRING AV METALLPROVER EFTER KORROSIONSPROVNING FÖRE AVSLUTANDE VÄGNING.

1. Kolstål och gjutjärn

Här används Clarkes lösning, som består av 30 % HCl Sb₂O₃ , 20 g/lit. SnCl₂ , 20 g/lit. Rengöringen sker vid rumstemperatur.

2. Rostfritt stål

Dessa prover tvättas i 10 % salpetersyra vid rumstemperatur.

3. Koppar och mässing

Tvättning sker i 10 % svavelsyra vid rumstemperatur.

Dessa kemiska rengöringsmoment föregås av mekanisk rengöring med hjälp av en hård plastborste under rinnande kallt vatten. Efter avslutad kemisk rengöring görs en noggrann sköljning med vatten och därefter metanol.Slutligen torkas proven före vägning på analysvåg. Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 820919-8 från Statens råd för byggnadsforskning till Institutionen för mekanisk värmeteori och kylteknik, Tekniska högskolan, Stockholm.

R114: 1985

ISBN 91-540-4452-9

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6705114 Ingår ej i abonnemang

Distribution: Svensk Byggtjänst, Box 7853 103 99 Stockholm

Cirkapris: 40 kr exkl moms