



# Inverkan av korrosionsinhibitorer på termiska egenskaper i köldbärare

**Monika Ignatowicz, doktorand**  
KTH, Inst Energiteknik  
[monikai@kth.se](mailto:monikai@kth.se)

2019-10-21

# Bakgrund

**Köldbärare** är oftast vattenbaserade lösningar av organiska eller oorganiska ämnen (frys punktsnedsättande tillsatser) och har använts länge i olika indirekta kylsystem och bergvärmepumpar.

**F-gas förordning 517/2014** om fluorerade växthusgaser  
=> nya krav på köldbärare:

- icke brännbara,
- mer miljövänliga,
- mer energieffektiva (goda strömnings- och värmeöverföringsegenskaper)



# Klassifikation

- **Glykoler**

- ✓ etylenglykol (EG),
- ✓ propylenglykol (PG),



- **Alkoholer**

- ✓ etanol,
- ✓ metanol,



- **Salter**

- ✓ kaliumacetat
- ✓ kaliumformiat
- ✓ klorider

- **Ammoniak-vatten**



# Verkligheten

Kommersiella köldbärare är komplexa blandningar som innehåller upp till 12% additiver:

- **korrosionsinhibitorer,**
- **pH-justerande medel,**
- **denatureringsämne,**
- antioxidanter,
- antiskummedel,
- stabilisatorer,
- färgämnen
- m.m.



# Korrosionsinhibitor

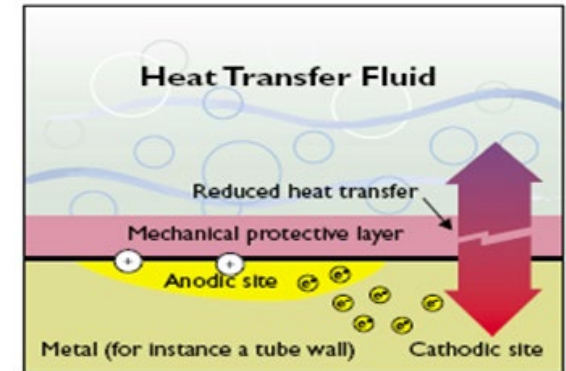
**Korrosionsinhibitor** - ett ämne som minskar korrosionshastigheten när den tillsätts till frätande miljö i en lämplig koncentration.

## Faktum:

- Många vanliga korrosionsinhibitorer ger ett mekaniskt skyddande skikt på metallytan, vilket har en negativ inverkan på värmeöverföringen,
- Effektiva i små mängder,
- En korrosionsinhibitorer kan inte skydda alla metaller,
- Det finns två typer (ett mekaniskt skyddande skikt/oxid eller ytaktivt/ absorberande typ),

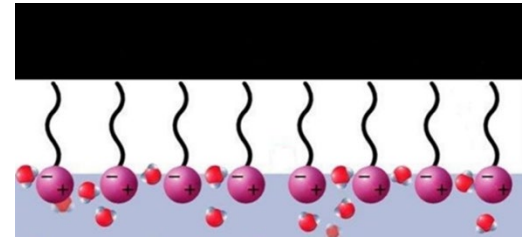
# Traditionella korrosionsinhibitorer

- tjockleken på oxid/ skikt (1.5 to 200 nm)
- begränsad kontroll på skyddsprocessen,
- långsamt process (upp till 5-6 veckor),
- icke perfekt,
- tufft att ta bort – särskilda bortagningsvätskor,
- kan ha en negativ inverkan på värmeöverföringen,
- några vanliga korrosionsinhibitorer har redan fasats ut på grund av miljö- och hälsohänsyn, t.ex. fosfater, nitrater, nitriter, aminer och borax.



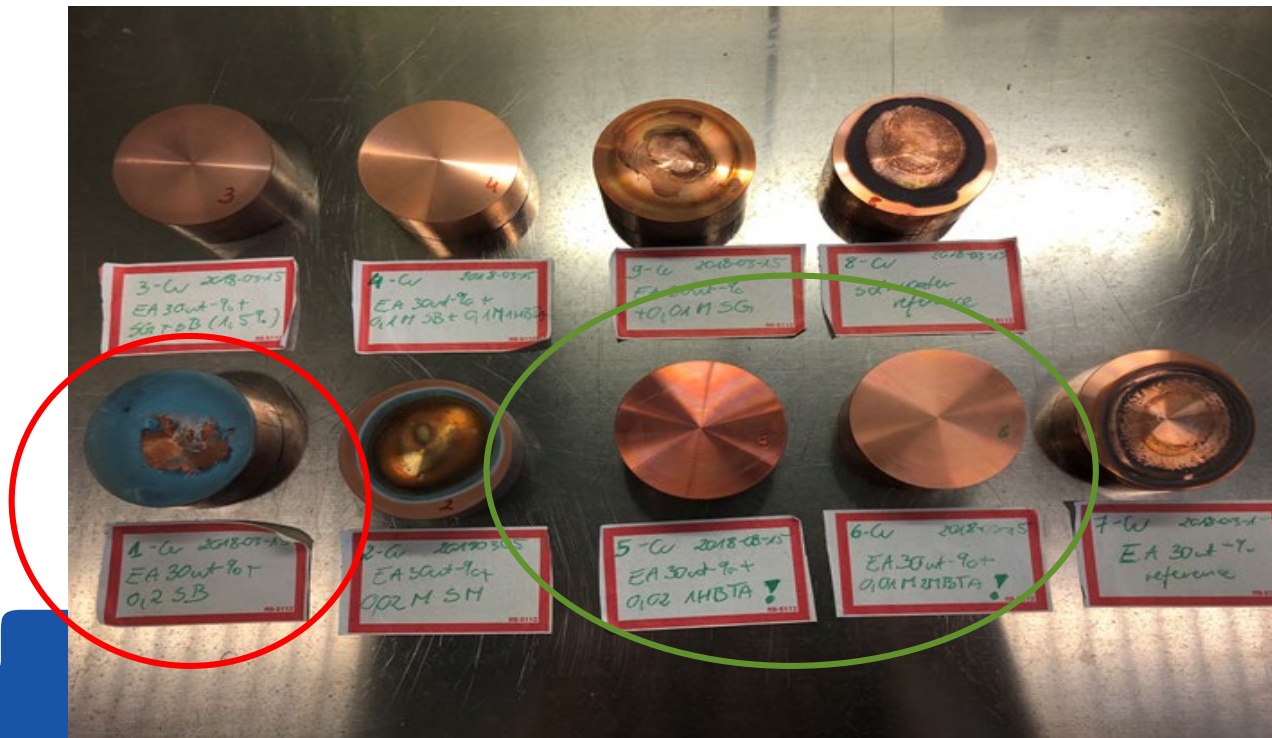
# Ytaktiva korrosionsinhibitorer

- en skyddande film genom kemisk interaktion mellan metall och inhibitorer,
- slät ytan,
- 2-6 nm tjock,
- skapas skyddet inom några timmar,
- ett starkt skydd,
- inga förändringar av utseendet,
- ingen negativ inverkan på värmeöverföringen.



# Inverkan av beläggningen på värmeledningsförmåga av metaller

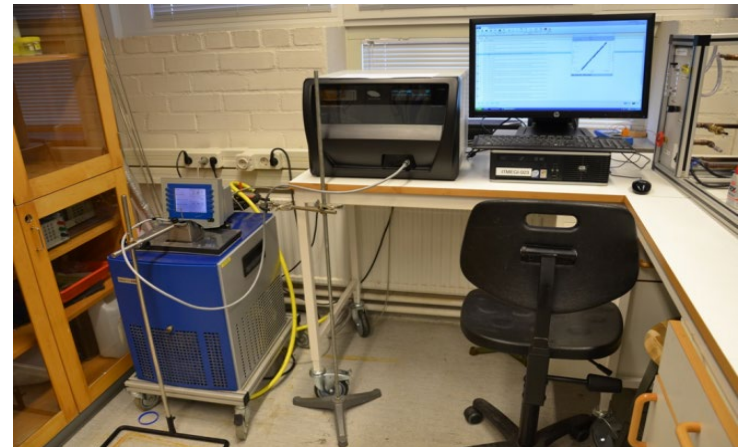
En koppars prov med beläggningen (3 månader) hade **8% lägre värmeledningsförmåga** ( $364 \pm 1.5 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ) vid  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  jämfört med referensen ( $395 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ).





# Termofysikaliska egenskaper

- Densitet,
- Dynamisk viskositet,
- Värmeledningsförmåga,
- Specifik värme,
- Fryspunkt.





# Korrosionsinhibitorer

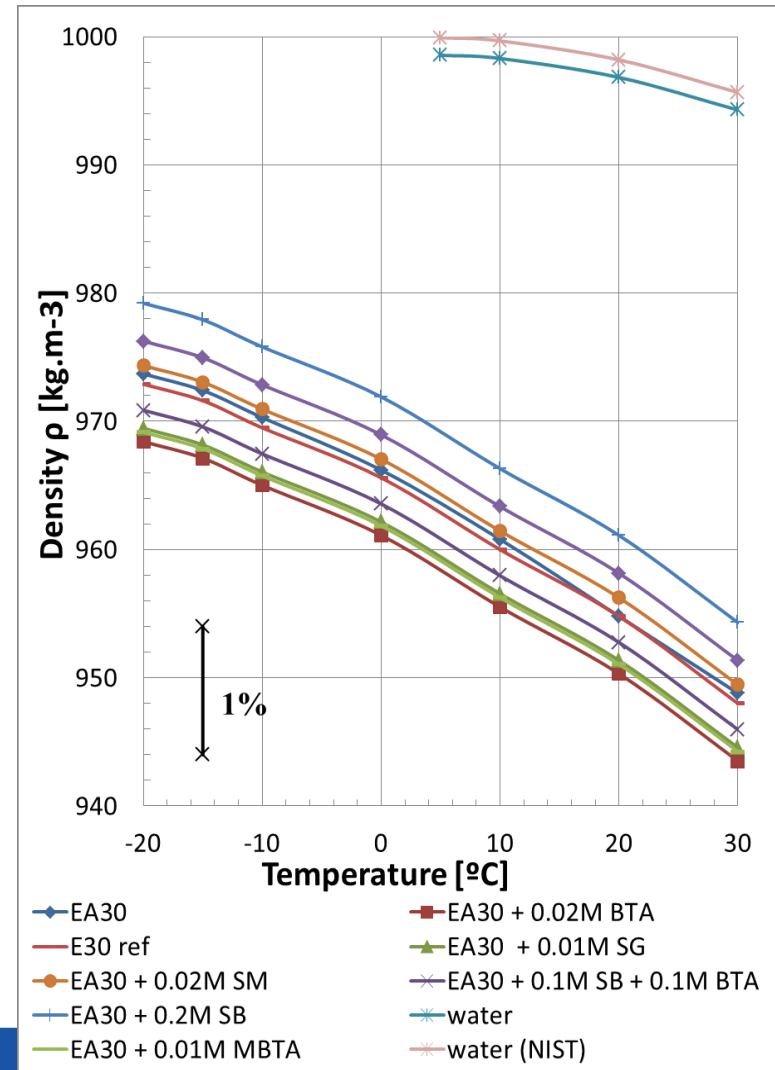
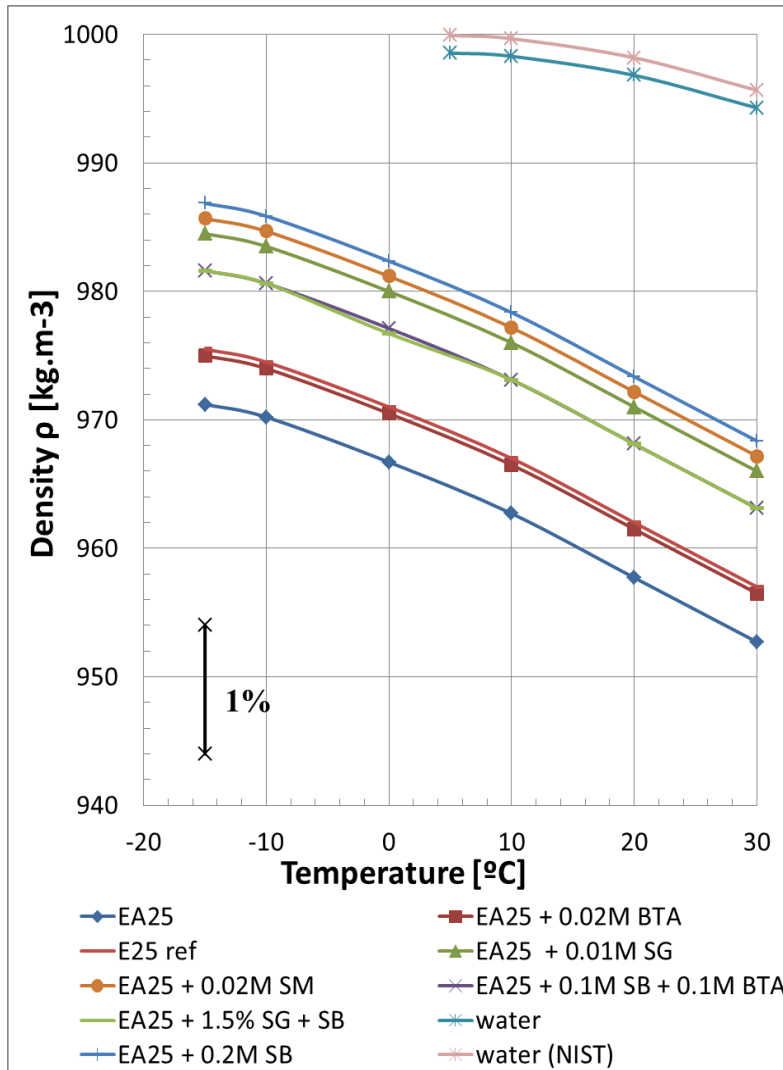
- natriummolybdat (SM) -0.2%
- natriumgluconat (SG) – 0.1%
- natriumbensoat (SB) - 2%
- natriumbensoat (SB) + natriumgluconat (SG) – 1.5%
- 2-mercaptobensotiasol (MBTA) – 0.1%
- 1-bensotriasol (BTA) -0.2%
- natriumbensoat + bensotriasol – 2% (1:1)



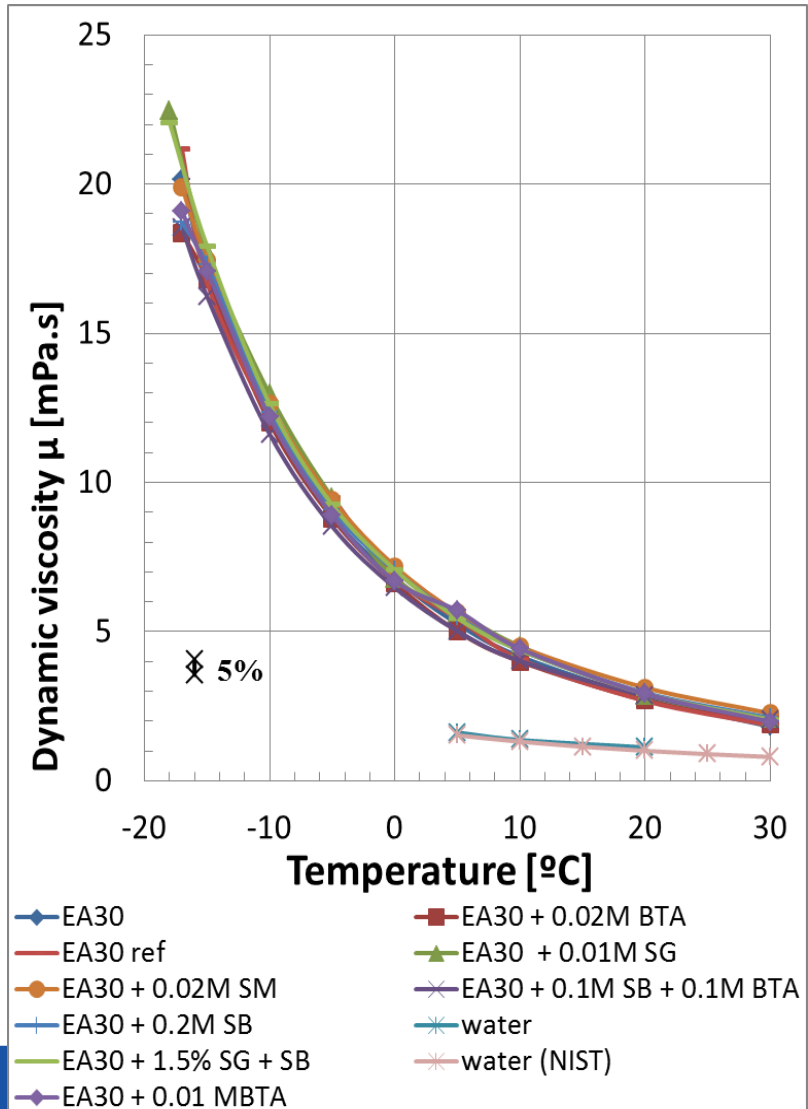
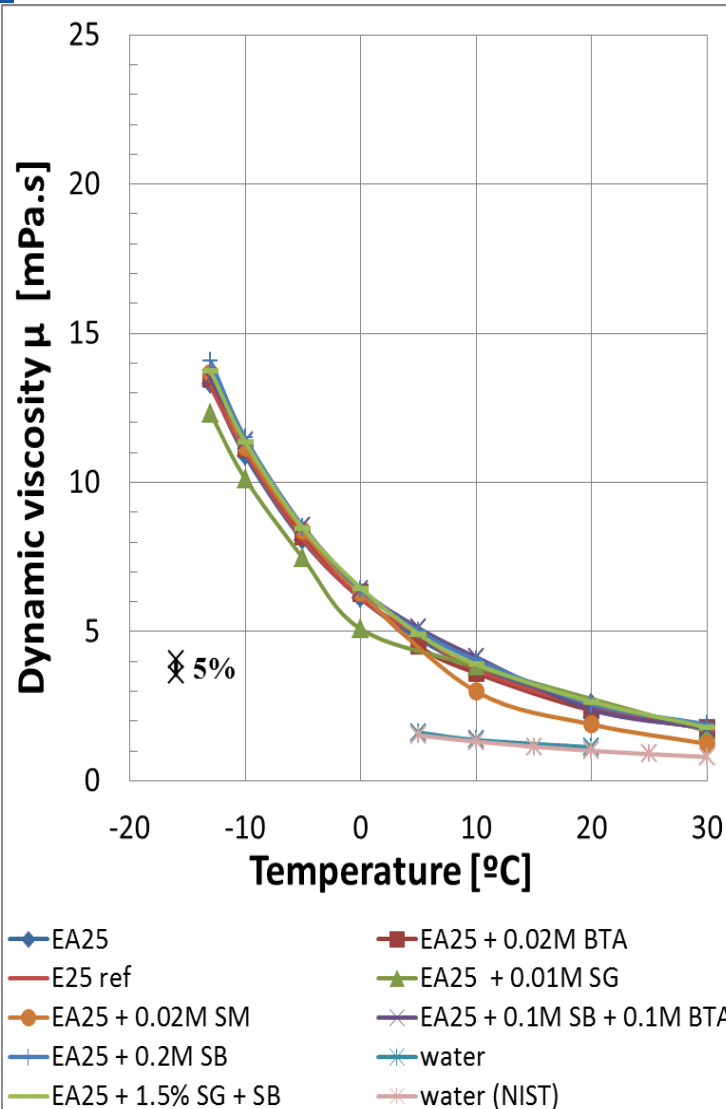
# Fryspunkt resultat

Prov	$T_f$ exp (°C)	$T_f$ ref (°C)	Diff. (K)	Prov	$T_f$ exp (°C)	$T_f$ ref (°C)	Diff. (K)
EA25	-15.46	-15.45	0.01	EA30	-20.40	-20.50	0.1
EA25 + 0.01M SG	-15.91	-15.46	0.45	EA30 + 0.01M SG	-20.69	-20.40	0.29
EA25 + 0.02M BTA	-15.59	-15.46	0.13	EA30 + 0.02M BTA	-20.68	-20.40	0.28
EA25 + 0.02M SM	-16.75	-15.46	<b>1.29</b>	EA30 + 0.02M SM	-21.58	-20.40	<b>1.18</b>
EA25 + 0.1M SB +0.1M BTA	-16.81	-15.46	<b>1.35</b>	EA30 +0.1M SB +0.1M BTA	-24.52	-20.40	<b>4.12</b>
EA25 + 0.2 M SB	-17.15	-15.46	<b>1.69</b>	EA30 + 0.2 M SB	-23.49	-20.40	<b>3.09</b>
EA25 + 1.5% SG + SB	-16.24	-15.46	<b>0.78</b>	EA30 + 1.5% SG + SB	-22.40	-20.40	<b>2.0</b>
EA25 + 0.01M MBTA	N/A	N/A	N/A	EA30 + 0.01M MBTA	-20.41	-20.40	0.01

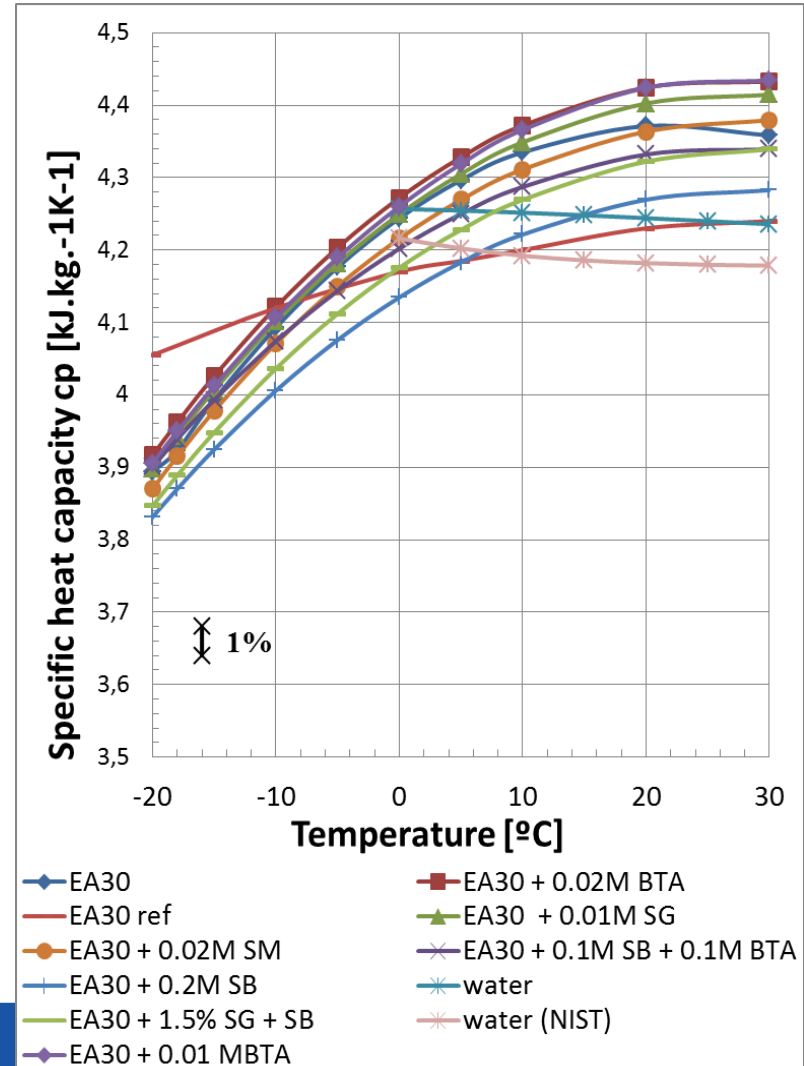
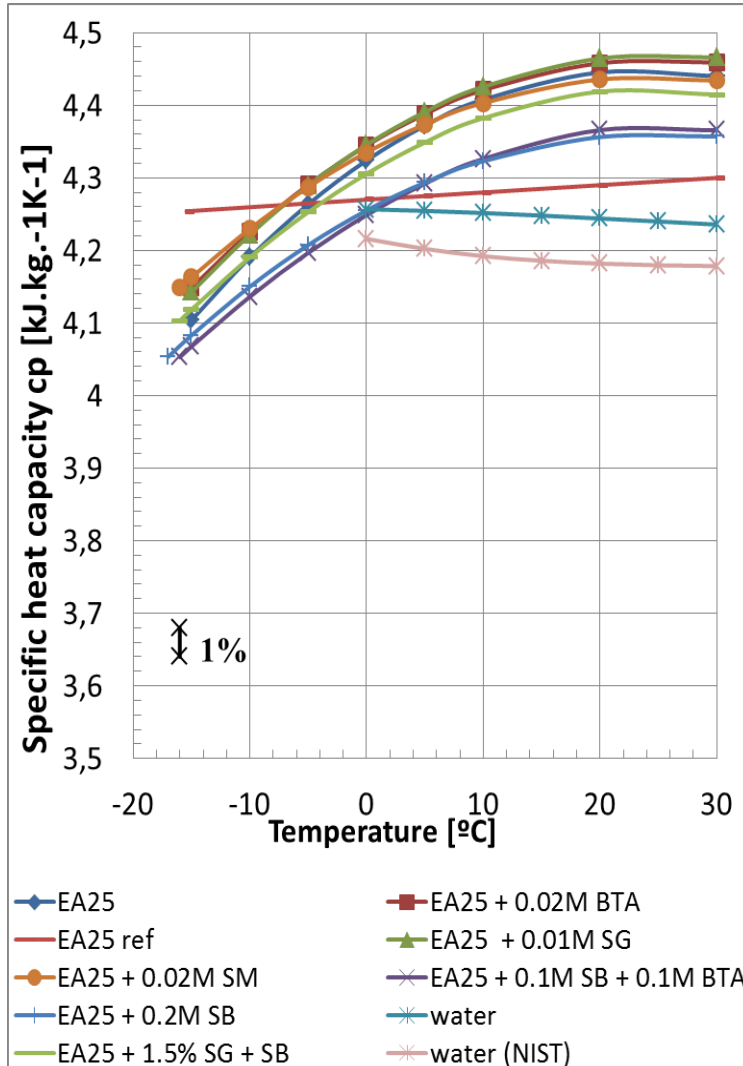
# Densitet resultat



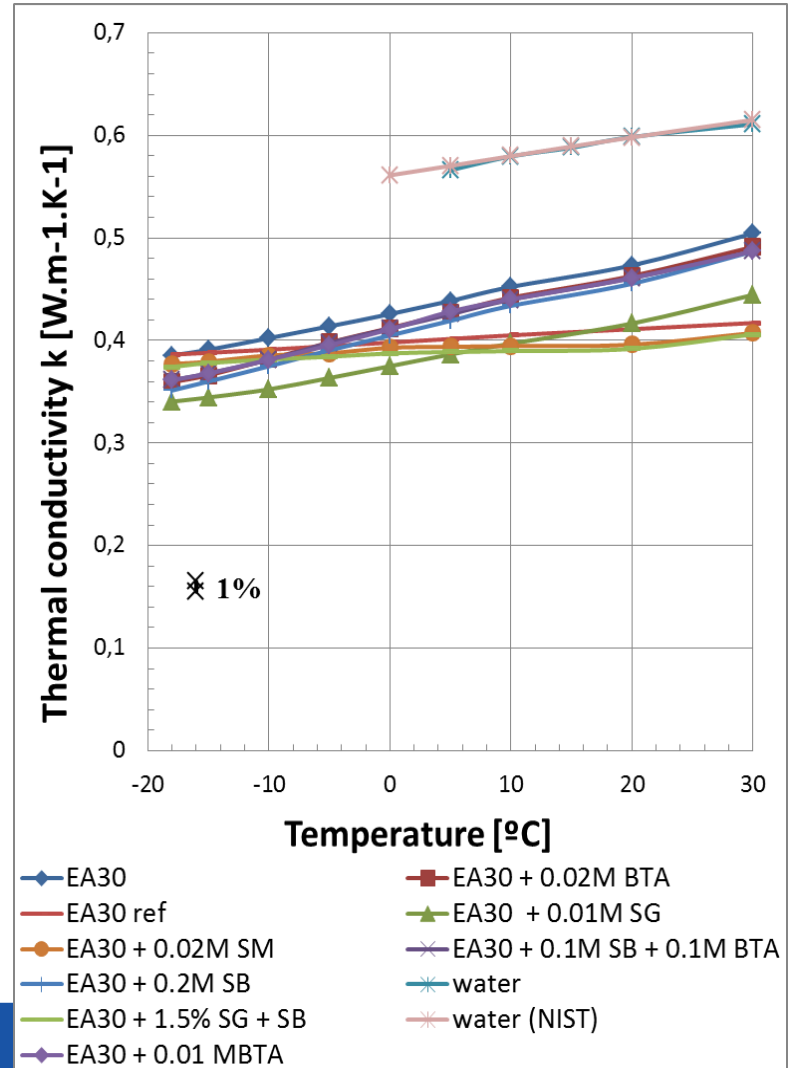
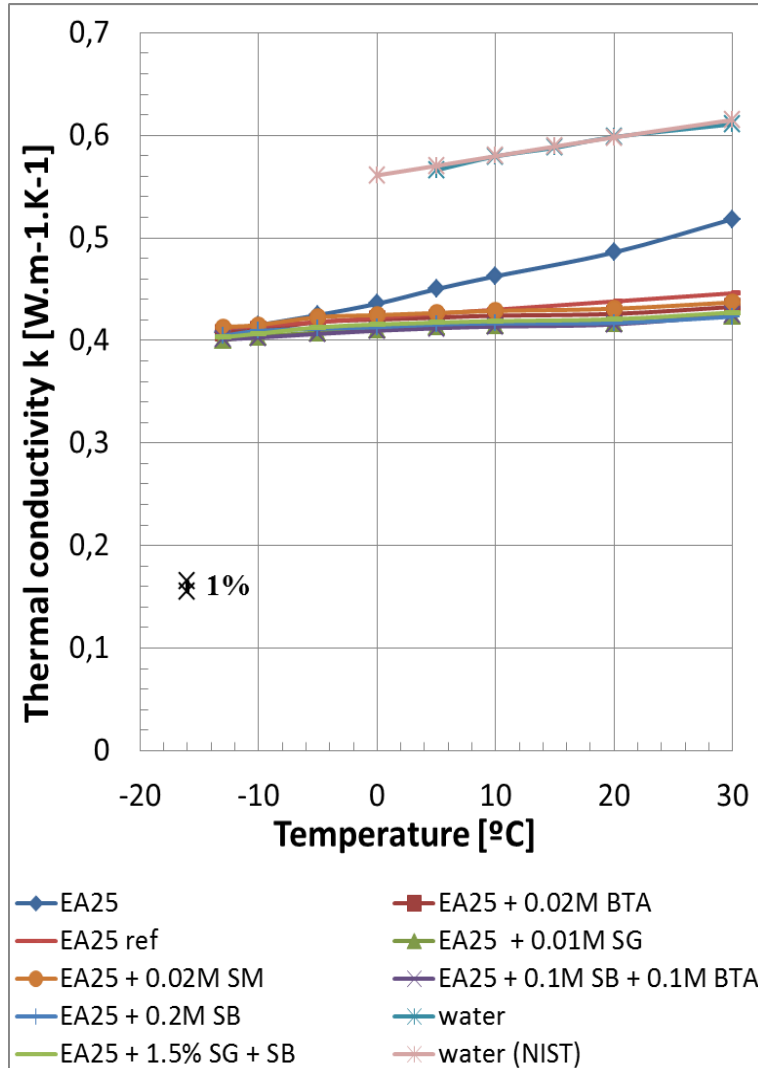
# Viskositet resultat



# Specifik värme resultat



# Värmeledningsförmåga resultat



# Slutsatser (1)

- Fryspunkt: korrosionsinhibitorer påverkar på ett positivt sätt fryspunkten.
- Densitet: KI kan påverka densitet vid lägre koncentration av fryspunktnedsättningsämne.
- Viskositet: KI påverkar inte viskositet (undantag: natriumglukonat -10% lägre viskositet)



# Slutsatser (2)

## Värmeledningsförmåga:

- Alla KI har negativ inverkan (lägsta inverkan: MBTA och BTA - **6.8 %**)
- EA+SG hade 14% lägre värmeledningsförmåga.

## Specifik värme:

- BTA, SM och MBTA hade positiv inverkan
- SB hade negativ inverkan ( 1.7% lägre specifik värme).
- Första bioetanol produkt med BTA som KI lanserades i september 2017 i Sverige



# Tack för uppmärksamhet!



AVANTHERM



Kontakt: [monikai@kth.se](mailto:monikai@kth.se)

# Nuvarande trender inom BVP



**USA and Kanada:** propylenglykol, metanol och etanol

**Europa:** etanol, salter eller propylenglykol

- **Nordiska länder:** etanol (**Sverige:** 75-80% BVP)
- **Finland:** etanol, propylenglykol och salter (klimat)
- **Västeuropa:** propylenglykol (strikt reglering)

## Nya trender:

- nya BVP installationer med etanol (Schweiz, Holland)
- första sol-assisterade BVP med propylenglykol i Sverige

# Nuvarande trender inom livsmedelindustri



**USA and Kanada:** propylenglykol, salter (kaliumacetat, kaliumformiat)

**Europa:** etanol, salter (kaliumacetat, kaliumformiat, kalciumklorid) eller propylenglykol

## Trender:

- CO2 kylsystem
- Propan kylsystem
- Konvertering av gamla indirekta system

# Nuvarande trender inom andra indirekta system



**USA and Kanada:** propylenglykol, salter  
(kaliumacetat, kaliumformiat)

**Europa:** etanol, salter (**kaliumacetat**, **kaliumformiat**,  
kalciumklorid) eller propylenglykol

## Trender:

- CO<sub>2</sub> kylsystem
- Konvertering av gamla indirekta system med kalciumklorid
- Stor "come back" av **ammoniak-vatten** (ishallar)
- Propylenglykol och salter mer populära

# Propylenglykol

## FÖRDELAR:

- Låg toxicitet
- Icke brandfarlig
- Etylenglykol ersättare
- Mindre korrosivt jämfört med salter och etanol

## NACKDELAR:

- Dåliga termofysikaliska egenskaper,
- Hög pumpeffekt och dålig värmeöverföringsegenskaper,
- Lång nedbrytningstid vid läckaget (upp till 80 dagar),



# Formiat och acetat salter

## **FÖRDELAR:**

- Miljövänliga
- Icke brandfarliga
- Bästa termofysikaliska egenskaper,

## **NACKDELAR:**

- Korrosion
- Material: Rostfritt stål
- Låg ytspänning - tättningsproblem och läckage

# Etanol

## FÖRDELAR:

- Miljövänlig,
- Kort nedbrytningstid (upp till 28 dagar),
- Bra termofysikaliska egenskaper (lägre pumpeffekt och högre värmeövergångstal jämfört med propylenglykol),
- Vattenskadat område (BVP)

## NACKDELAR:

- Hög brännbarhet (begränsning: 30 vikt-% =>  $T_f = -20^{\circ}\text{C}$  , **brand klass 2B**)
- **Denatureringsmedel (bioetanol):**
  - alkoholer (metanol, isopropanol, n-butanol),
  - ketoner (metylisobutylketon, metyletylketon)
  - tallolja (Kanada)