

LIVSLÄNGD FÖR FJÄRRVÄRMERÖR

RAPPORT 2017:354



Livslängd för fjärrvärmerör

Fas I – Nedbrytningsmekanismer

PROJEKTLEDARE OCH HUVUDHANDLEDARE:

NAZDANEH YARAHMADI

SENIOR FORSKARE OCH BIHANDLEDARE:

IGNACY JAKUBOWICZ

DOKTORAND:

ALBERTO VEGA

ISBN 978-91-7673-354-7 | © ENERGIFORSK mars 2017

Energiforsk AB | Telefon: 08-677 25 30 | E-post: kontakt@energiforsk.se | www.energiforsk.se

Förord

Vilka faktorer bryter ned skumisoleringen i ett fjärrvärmerör och påverkar därmed rörets livslängd? Genom tester tar det här projektet reda på vilka de dominerande påverkande faktorerna för att kunna bedöma en teknisk livslängd för ett fjärrvärmerör.

Livslängden för en fjärrvärmeledning beror på flera olika faktorer, där temperaturen har en avgörande roll. Normalt beräknas livslängden för en fjärrvärmeledning genom Arrhenius ekvation. Tidigare projekt har visat att denna metod sannolikt är felaktig, varpå nya tester och prov behövs, i syfte att bland annat ta fram nya beräkningsmodeller för att kunna beräkna livslängden för en fjärrvärmeledning.

Projektet har provat fabriksnya fjärrvärmerör där accelererad åldring vid förhöjd temperatur och olika atmosfär har genomförts. Rören har provats under 8 veckor vid en temperatur av 150 °C, med både luft- och kväveatmosfär. Med luft påverkades skumisoleringen och stora förändringar påvisas avseende densitet, viktförlust och färg. Isoleringen påverkas även genom en termooxidativ nedbrytning. Böjhållfastheten påverkades dock inte. Med kväveatmosfär påvisades inga mätbara förändringar av skumisoleringen.

Tester avseende långtidsåldring på rören utfördes vid olika temperaturer, där nedbrytningsprocessen av skumisoleringen påvisar påverka på skjuvhållfasthet, vidhäftning och värmeledningsförmåga.

Slutsatserna från de olika testerna är att det behövs ytterligare forskning för att kunna föreslå en ny beräkningsmodell för livslängdsberäkningar för fjärrvärmerör.

Projektet har genomförts av SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut i Borås. Projektledare och huvudhandledare har varit Nazdaneh Yarahmadi. Senior forskare och bihandledare har varit Ignacy Jakubowicz och doktorand Alberto Vega.

Till projektet har funnits en referensgrupp bestående av Holger Feurstein från Kraftringen, ordförande, Johan Wickert från Jönköping Energi, Anders Fransson från Göteborg Energi, Rolf Sjöblom från Tekedo, Sten Bruce från Tekniska verken i Linköping och Shahriar Badiei från Vattenfall.

Jan Berglund, Ordförande i Svensk Fjärrvärmes Teknikråd

Här redovisas resultat och slutsatser från ett projekt inom ett forskningsprogram som drivs av Energiforsk. Det är rapportförfattaren/-författarna som ansvarar för innehållet och publiceringen innebär inte att Energiforsk har tagit ställning till innehållet.

Sammanfattning

Dagens standard för prefabricerade fjärrvärmerör SS-EN253 innehåller olika testmetoder och krav där ett av de viktigaste är kravet på livslängd på minst 30 år vid en kontinuerlig driftstemperatur på 120 °C. Bestämningen av tekniska livslängden är baserad på mätningar av förändringar i skjuvhållfastheten efter accelererad termisk åldring. Den beräknade livslängden för ett fjärrvärmerör är baserad på extrapolering med hjälp av Arrhenius ekvation. Det finns en stor enighet kring uppfattningen att Arrhenius modellen inte ger en god överensstämmelse med de observerade åldringsdata och att det följaktligen saknas tillförlitliga metoder för livslängdsbestämning av fjärrvärmerör. Trots många forskningsrapporter finns det fortfarande skilda teorier om hur snabbt PUR-isoleringar bryts ner och vilka nedbrytningsmekanismer som dominerar. Syftet med det här projektet är att kartlägga de komplicerade sambanden och förstå vilka nedbrytningsprocesser som dominerar under olika betingelser och utifrån denna kunskap utveckla tillförlitliga metoder för livslängdsprediktering.

Allt testmaterial utgjordes i denna studie av polyuretan (PUR) cellplastisolering som togs ut från nytillverkade fjärrvärmerör. Accelererad åldring genomfördes i luft och i kväveatmosfär vid 150 °C för upp till 8 veckor. Det visade sig att exponering i kväveatmosfär inte orsakar någon mätbar förändring av egenskaper. En motsvarande åldring i luft orsakar däremot stora förändringar i både dimensioner, vikt förlust och färg. IR (infraröd) analys kunde också bekräfta att materialet bryts ner genom termo-oxidativa processer. Termo-oxidativ nedbrytning syns också i analyser av cellgassammansättningen. Materialet efter åldring i luft innehåller betydligt mindre halt cyklopentan samtidigt som fyra nya flyktiga ämnen kunde detekteras. Trots alla indikationer på materialets termo-oxidativa nedbrytning har böjhallfastheten inte förändrats hos materialet. Detta måste utredas vidare för att kunna förklara mekanismer bakom resultatet.

Förutom beständighetsstudier av PUR materialet genomfördes långtidsåldring av fjärrvärmerör vid olika temperaturer. Resultaten av skjuvhållfasthet mätningar indikerar att det åtminstone finns tre olika faser i nedbrytningsprocessen. Inicialt sjunker hållfastheten troligen på grund av fysikaliska effekter orsakade av de höga temperaturerna. Därefter ökar skjuvhållfastheten troligen beroende på sidoreaktioner och fortsatt tvärbinding. Det tredje steget är en termo-oxidativ nedbrytning som såsmåningom leder till förlust av vidhäftningen. Även värmeledningsförmågan ökar betydligt som ett resultat av nedbrytningsprocesser. Det finns behov av ytterligare forskning för att kunna föreslå en ny modell för livslängdsberäkningar baserade på experimentella resultat.

Summary

Current standard for prefabricated district heating pipes (DHP) contains different test methods and requirements where one of the most important is the requirement on at least 30 years' service life at a continuous operating temperature of 120 °C. The determination of the thermal lifetime of the DHP is based on measurements of the changes in shear strength after accelerated thermal ageing. The calculated service life of a DHP is based on the extrapolation using the Arrhenius equation. There is an extensive consensus in the perception that the Arrhenius approach does not create a good correlation with the observed aging data and consequently, there is a lack of reliable methods for lifetime prediction for DHP. Despite many research reports there are still different theories about the rate of degradation of PUR insulations and about which degradation mechanisms that are predominant. The aim of this project is to survey the complicated relationships and understand what degradation processes that are dominating during different conditions and from this knowledge, to develop reliable methods for lifetime prediction.

The test material used in this study was polyurethane (PUR) foam insulation that was taken from newly manufactured DHP. The accelerated ageing was performed in air and in nitrogen atmosphere at 150 °C for up to 8 weeks. It was shown that exposure in nitrogen atmosphere did not cause any measurable changes of properties. The corresponding ageing in air caused however significant changes in both dimensions, weight loss and colour. IR (infrared) analysis could confirm as well that the material degrades by thermo-oxidative processes. The thermo-oxidative degradation was also noticeable in the analyses of the cell gas composition. The material contained after ageing in air considerably less amount of cyclopentane and at the same time four new volatile substances could be detected. Despite all the indications on the thermo-oxidative degradation, the flexural strength of the material was unchanged. This observation has to be investigated further in order to be able to explain the mechanisms behind the result.

Beyond the durability studies of the PUR material, long term ageing of DH pipes at various temperatures was conducted. The results of the shear strength measurements indicate that there are at least three different phases in the degradation process. The strength decreases initially probably because of the physical effects caused by the high temperatures. After that, the shear strength increases likely due to side reactions and further crosslinking. The third phase consists of the thermo-oxidative degradation which gradually leads to the loss of adhesion. Also thermal conductivity increases significantly as a result of degradation processes. There is a need of more research in order to be able to suggest a new model for calculation of lifetime based on experimental results.

Innehåll

1	Introduktion	7
1.1	Bakgrund och omvärldsanalys	7
1.2	Projektets upplägg och Mål	9
1.2.1	Delmål i Fas 1	10
1.3	Arbetsätt och organisation	11
2	Livslängdsuppskattning med hjälp av Arrhenius samband	12
3	Projektets mål	15
4	Experiment	16
4.1	Material	16
4.1.1	Materialkomposition	16
4.1.2	Tillverkning av rör	16
4.1.3	Testmaterial	17
4.2	Accelererad åldring	17
4.2.1	Gjutning av sensorer för mätning av värmekonduktiviteten	18
4.2.2	Montering av temperatursensorer	18
4.2.3	Kammare för åldring i luftatmosfär	19
4.2.4	Kammare för åldring i kväveatmosfär	19
4.3	Utvärderingsmetoder	20
4.3.1	Röntgenanalys	20
4.3.2	Mätning av värmeledningsförmågan	20
4.3.3	GC-MS analys	21
4.3.4	Spektroskopisk analys - FTIR	21
4.3.5	Svepelektronmikroskopi (SEM) och okulär bedömning	21
4.3.6	Böjprovning	21
4.3.7	SP-pluggmetod	22
5	Resultat	23
5.1	Material analys	23
5.1.1	Dimensionsstabilitet	23
5.1.2	Viktförändring	23
5.2	Mekaniska tester	23
5.3	FTIR spektroskopi analys	24
5.4	Analys av cellgaser	25
5.5	Accelererad åldring av fjärrvärmörör	26
6	Diskussion av resultat	28
7	Slutsatser	29
8	Fortsatt framtida arbete	30
9	Kommunikation	31
10	Referenser	32

1 Introduktion

1.1 BAKGRUND OCH OMVÄRLDSANALYS

Uppvärmning av byggnader och varmvattenberedning är för närvarande en av de största energikonsumerande områdena inom EU: s totala energiförbrukning (ca 43 %) [i]. Fjärrvärme kan uppfylla en stor del av EU:s värmebehov på ett koldioxidsnålt, energi- och kostnadseffektivt sätt med det befintliga byggnadsbeståndet dvs. existerande bostadsbyggnader, fritidshus, landbruks- och industribyggnader, vårdbyggnader m.fl. Ett fjärrvärmeledningsnät innefattar en serie av värmeisolerade rör och dess komponenter som används till att leverera värme, i form av varmt vatten. Ett oundvikligt problem med fjärrvärmesystem är värmeförlusterna från ledningsnäten. Således skulle en minskning av värmeförlusterna minska efterfrågan på primärenergien (t.ex. råolja, sol, vind) och därmed bränsleförbrukningen och behovet av infrastrukturinvesteringar. En viktig fråga gäller den tekniska livslängden hos rören där både mekanisk hållfasthet och termisk isoleringsförmåga har avgörande roll. De flesta av dagens fjärrvärmerör är 3:e generationens prefabricerade rör med stålrör som media bärare (varmvatten), polyuretanskum som värmeisolering och hög densitet polyeten (HDPE) som mantelrör.

Ett fjärrvärmerör i drift kan utsättas för stora temperaturvariationer, vilket kan leda till höga termiska spänningar. Sålunda måste rören och skarvarna ha förmågan att motstå förskjutning som ett resultat av axiellt pålagda krafter som uppträder mellan rör och isolerings systemet (isoleringsskum, media rör och mantel). Följaktligen är det nödvändigt med en god vidhäftning av skum till rören för att säkerställa långtidsprestanda hos rörkompositen. Goda mekaniska egenskaper, såsom tryckhållfasthet, krävs också för att göra det möjligt för skummet att tåla höga belastningar, t.ex. när rörkompositen transporteras eller grävs ner i marken. Eftersom fjärrvärmenätverk ofta arbetar med höga driftstemperaturer (upp till 120 °C) är det nödvändigt med en bra långsiktig värmebeständighet för att upprätthålla de viktigaste egenskaperna, t.ex. god vidhäftning av skummet till röret och god isoleringsförmåga. De minimikrav på egenskaper som skummet måste uppfylla beskrivs i den europeiska kvalitetsnormen för preisolerade, bundna rörsystem för nedgrävda varmvattenrör, SS-EN 253 [ii]. Polyuretan (PUR) som isoleringsmaterial i rörledning är allmänt accepterat och används i fjärrvärmesystem. PUR-skum är ett tvärbundet material, som bildas i exoterma reaktioner mellan ett diisocyanat och en polyester- eller polyeterpolyol. De färdiga PUR materialen har vanligtvis en segmentstruktur av hårda och mjuka segment. De mjuka segmenten (SS) av PUR är i huvudsak alifatiska polyestrar eller alifatiska polyetrar. De hårda segmenten (HS) av PUR består av strukturella enheter som består av varierande mängd diisocyanat och kedjeförlängare. Det är välkänt att egenskaper såsom mjukningstemperatur (temperatur vid vilken materialet övergår från fast till plastiskt formbart tillstånd) och mekanisk hållfasthet vid förhöjd temperatur är relaterade till tvärbindningsdensiteten och polymerens aromaticitet [iii].

Dagens standarder för prefabricerade fjärrvärmerör hanterar både raka rör och skarvar. Parametrar som undersöks och mäts enligt SS-EN253 standard är relaterade till ett rakt fjärrvärmerörs olika delar samt själva röret som en enda enhet. Dessa parametrar har valts för att kunna bestämma kvalitet och uppskatta livslängd av rören. För stål till media röret finns det krav på stålqualität och dimensioner. För mantelrör finns det krav på både material och dimensioner. För polyuretanisolering handlar kraven om sammansättning, densitet, tryckhållfasthet och vattenabsorption. För röret som en enda enhet har SS-EN 253 ytterligare krav på kvalitet och förväntad livslängd där parametrar som förändring i diameter på mantelröret, förändring i skjuvhållfasthet efter åldring, värmekonduktivitet, slaghållfasthet och krypning undersöks.

Generellt för isoleringens effektivitet krävs ett skum med låg värmeledningsförmåga. Styvt PUR-skum består av 92 till 98 % slutna celler som är fyllda med ett blåsmedel. Således, mer än 60 % av värmeledningsförmågan hos skummet vid den applicerade densiteten bestäms av cellgasens sammansättning. Det mest använda blåsmedlet i Europeiska rör är pentan, antingen en ren isomer eller som blandningar av isomerer iso- eller cyklopentan. Enligt SS-EN 253 bör rörkompositen ha en livslängd på minst 30 år vid en kontinuerlig driftstemperatur på 120 °C. Bestämningen av den tekniska livslängden är baserad på mätningar av förändringar i skjuvhållfastheten efter accelererad termisk åldring. Den förväntade livslängden för ett fjärrvärmerör är baserad på extrapolering med hjälp av Arrhenius ekvation (se beskrivningen under kapitel 2). Många studier har gjorts på termiska nedbrytningsmekanismer av styvt PUR skum. Emellertid har studierna varit nästan uteslutande utförda under pyrolytiska förhållanden (hög temperatur, > 170 °C), mycket ofta med användning av en kombination av termo-gravimetrisk (TG), spektroskopisk (FTIR) och GC-MS (gaskromatografi-masspektroskopi) metoder [iv]. Termisk nedbrytning av PUR material sker via någon av följande vägar eller mer sannolikt genom en kombination av dem nämligen: slumpvis kedjeklyvning, depolymerisering och tvärbinding. Från litteraturen är det uppenbart att den termiska nedbrytningen sker i en tre-stepsprocess och att temperaturen på den inledande sönderdelningen av uretanbindningen beror på strukturen av isocyanatet och alkoholen som används. Hastigheten av nedbrytningsreaktioner i PUR-skum i luft accelereras kraftigt på grund av närvaro av syre och resulterar i förlust av fysikaliska egenskaper och missfärgning av materialet. Den initiala reaktionstemperaturen för termisk nedbrytning i kväve är cirka 50 °C högre än den i luften [v].

På grund av den långa användningstiden av fjärrvärmerör är det nödvändigt att använda relativt långa accelererade åldringstider för att möjliggöra tillförlitliga livslängdsförutsägelser. Arrhenius-extrapolering som anges i SS-EN 253 förutsätter att en logaritmisk-plot av nedbrytningstider mot reciproka temperaturen kommer att resultera i en rak linje, så att enkla extrapoleringar kan göras till de lägre användningstemperaturerna. Men vissa nyligen publicerade arbeten har avslöjat mycket mer komplexa åldringsfenomen vilket innebär att ett linjärt förhållande enligt Arrhenius inte ger någon god överensstämmelse med de observerade åldringsdata [vi], [vii]. Följaktligen finns det behov av en mycket bättre förståelse av skademekanismer och ett brådskande behov av en översyn av den normerande testmetoden och tolkning av resultaten.

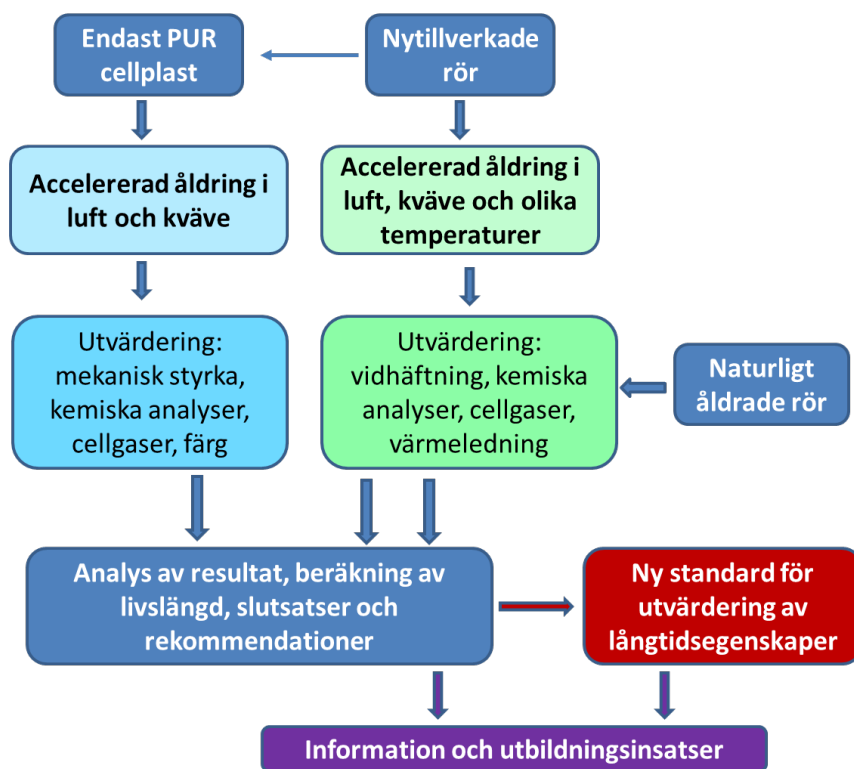
Nedbrytning av PUR material är naturligtvis inte dominerad av en enda process. Tvärtom, så sker den som ett resultat av ett stort antal fysikaliska och kemiska fenomen och även om det finns en omfattande forskning inom området så finns det fortfarande brist på kunskap om åldringsbeteendet, särskilt vid temperaturer väsentligt under 200 °C. Denna rapport redovisar en grundläggande undersökning av inverkan av temperatur och den omgivande atmosfären på egenskaperna hos styva PUR-skum med slutna celler.

1.2 PROJEKTETS UPPLÄGG OCH MÅL

En förutsättning för att kunna prognostisera framtida ekonomi och behov av underhåll är bättre kunskap om hur fjärrvärmerör förändras med tiden. För att uppnå det övergripande målet för projektet att kraftigt minska energiförluster hos nya generationer fjärrvärmerör under transporten till konsumenten har projektet ett antal delmål som skall resultera i nya metoder för tillförlitlig verifiering av isolermaterialens långtidsegenskaper.

Delmålen för att skapa goda förutsättningar för att kunna distribuera fjärrvärme på ett hållbart sätt är:

1. Ta fram detaljkunskap om nedbrytningsmekanismer i PUR isoleringsmaterial under olika driftsförhållanden samt utveckla en ny modell för livslängdsprediktering
2. Utveckla en generell testmetodik för utvärdering av livslängd hos nytillverkade fjärrvärmerör för ett långsiktigt hållbart energisystem
3. Utveckla en ny metod baserad på Hot-Disk teknologin för att kontinuerligt mäta värmeisoleringsförmågan under driften utan att skada isoleringen som ett möjligt sätt att övervaka statusen på fjärrvärmerör
4. Främja utvecklingen av en ny mätteknik som kan kommersialiseras och på så sätt stärka svensk miljöteknikexport
5. Bilda ett nätverk mellan SP, Högsolor, Borås Energi, EON Värme, rörtillverkare och teknikföretag för att stärka utbytet mellan olika aktörer
6. Genomföra planerade utbildningsinsatser riktade mot materialutvecklare och tillverkare av fjärrvärmerör, myndigheter och testlaboratorier samt ägarna till distributionsnäten.
7. Påverka det europeiska och internationella standardiseringsarbetet genom att föreslå revidering av befintliga, bristfälliga standarder



Figur 1. En grafisk illustration av hela projektets plan

I figur 1 beskrivs schematiskt hur hela projektet är planerat. Renodlade experiment med PUR-cellplast syftar till att få fram en grundläggande kunskap om alla komplexa processer som äger rum i materialet och hur fysikaliska och kemiska processer samverkar och påverkar mekaniska egenskaper. Här identifierar vi också nedbrytningsindikatorer som kan användas för utvärdering av åldrade rör. Parallellt pågår accelererad åldring av rör. Här är förhållandena mer komplexa eftersom vi har en temperaturgradient från mediaröret (130 – 170 °C) till PE röret som håller rumstemperatur samt en syregradient. Analys av naturligt åldrade rör syftar till att identifiera förändringar orsakade av åldring i drift och jämföra de med förändringar efter accelererad åldring. När all denna information är samlad och analyserad så kan vi föreslå en modell och beräkna livslängd.

1.2.1 Delmål i Fas 1

I fas 1 har vi arbetat på alla ovan nämnda delmålen utöver delmål 2 och 7. Eftersom det här projektet är planerat som ett sammanhängande projekt från början så delmålen hade inte explicit delats upp mellan tre faser. Hela projektet är planerat för 4,5 år (ett doktorandprojekt) men på grund av brist på finansiering har projektets arbete delats efter bästa förmåga i tre delar.

1.3 ARBETSSÄTT OCH ORGANISATION

Livslängden för en fjärrvärmeledning påverkas av hela kedjan från tillverkning och förläggning till hur ledningen används och driftas och i vilken miljöledningen är placerad. Därför har deltagande av representanter från material- och rörtillverkare samt energibolagen varit viktigt för erfarenhetsåterkoppling och stöd under hela Fas I av projektet.

Projektet finansierades av Energimyndigheten och Energiforsk programmet via Svensk fjärrvärme och utfördes av SP Rörcentrum, SP Polymerteknik och i samarbete med Hot Disk AB, Powerpipe Systems AB, Borås Energi och Miljö, och EON Värme Sverige AB.

Projektets referensgrupp består av:

Holger Feurstein, Kraftringen

Anders Fransson, Göteborg Energi AB

Johan Wickert, Jönköping Energi AB

Rolf Sjöblom, Tekedo

Shahriar Badiei, Vattenfall AB

Sten Bruce, Tekniska verken i Linköping

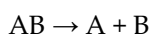
Thomas Lummi, Svensk Fjärrvärme (Energiföretagen Sverige) - Teknikrådet -

De experimentella delarna utfördes på SPs laboratorier i två olika enheter, Energiteknik och Bioekonomi i Göteborg respektive Kemi, Material och Ytor i Borås. En doktorand (Alberto Vega) som är inskriven på Chalmers Tekniska Högskola, Institutionen för Material och Tillverkningsteknologi har varit engagerad i det här projektet.

2 Livslängdsuppskattning med hjälp av Arrhenius samband

Inom många områden är det viktigt att ta reda på hur lång tid en reaktion kommer att ta, hur mycket produkt som bildas på en viss tid eller hur länge ett visst ämne eller en produkt kan användas. Eftersom kemiska reaktioner går fortare vid högre temperaturer, kan man utnyttja detta till att antingen påskynda eller sakta ner processer. Exempel på det senare är användningen av kylskåp som förlänger hållbarhetstiden hos livsmedel genom att sänka temperaturen.

Kinetiska studier (hur snabbt reaktioner sker) innefattar ofta experiment som studerar hur reaktionshastigheten beror på koncentrationen. Om vi betraktar t.ex. en dissociationsreaktion dvs. en molekyl splittras i två delar, så kan vi beskriva förloppet på följande sätt:



Om det är så kallad första ordningens reaktion så uttrycks reaktionshastigheten genom:

$$-\frac{d[AB]}{dt} = k \cdot [AB]$$

Temperaturberoendet för reaktionshastigheten finns i hastighetskonstanten, k , eftersom reaktionsordningen i allmänhet är oberoende av temperatur och uttrycks enligt nedan.

$$k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}}$$

A = frekvensfaktorn eller pre-exponentiella faktorn (samma enhet som $k = s^{-1}$)

Ea = aktiveringsenergin (enhet J/mol)

R = allmänna gaskonstanten = 8,3145 J/(K·mol)

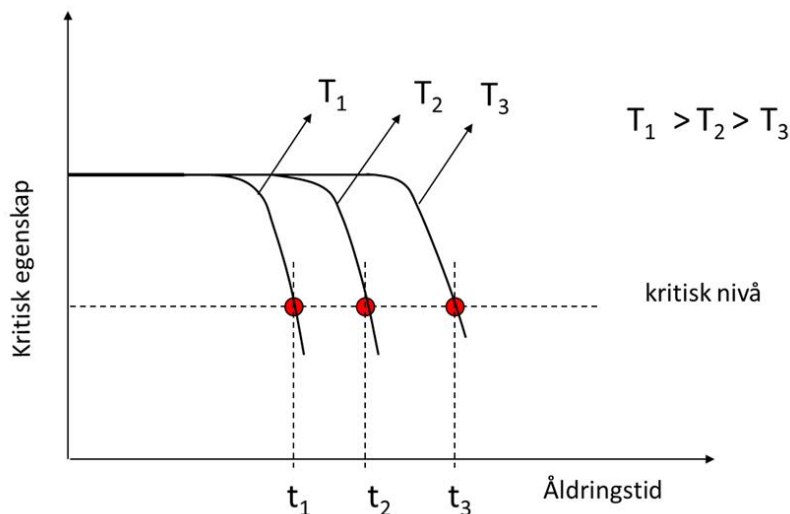
T = temperatur i Kelvin

Ofta logaritmerar man ekvationer eftersom det gör icke-linjära ekvationer linjära och därmed lättare att studera. Från Arrhenius ekvationen kan man härleda att:

$$\ln t = \frac{Ea}{RT} + C \quad \text{där } C = \text{konstant}$$

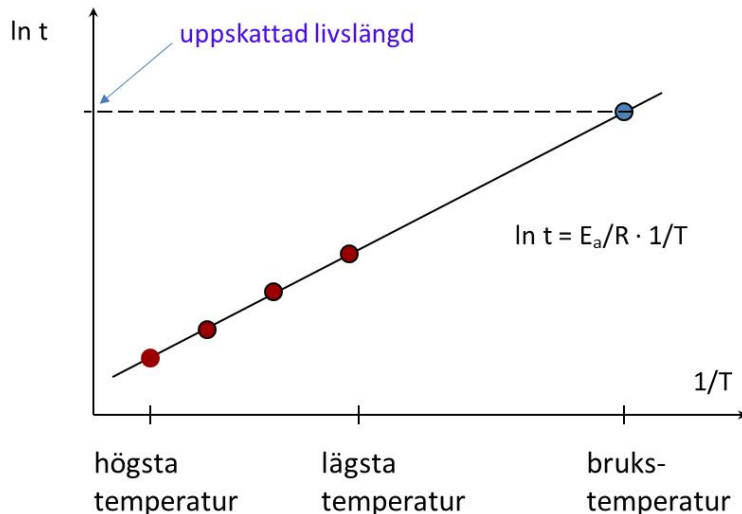
denna ekvation säger att om man plottar \ln (naturlig logaritm) av tiden t mot invers temperatur $1/T$ så får man en rätt linje med lutningen Ea/R .

Ea är ett mått på accelerationen och bestäms ofta i en serie experiment vid olika temperaturer där ett material testas med avseende på en kritisk egenskap som utvärderas efter olika åldringstider tills den kritiska egenskapen har ändrats till en kritisk nivå (se Figur 2).



Figur 2. Egenskapsändring till följd av kemisk nedbrytning som funktion av åldringstiden vid olika temperaturer

In av tiderna t_1 , t_2 och t_3 som har bestämts enligt Figur 2 plottas sedan mot invers av temperatur, $1/T$ i ett Arrhenius diagram enligt Figur 3. Den räta linjen kan extrapoleras till en brukstemperatur och den uppskattade användningstiden läsas av på y-axel. Ur linjens lutning kan aktiveringsenergin beräknas.

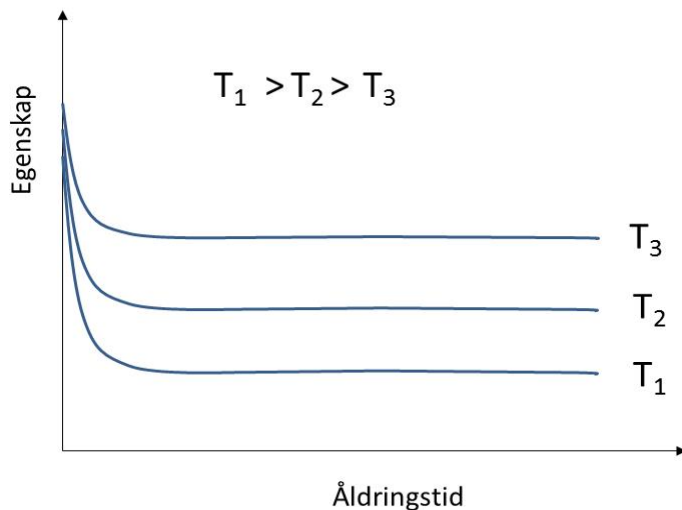


Figur 3. Arrheniusdiagram

Arrhenius modellen gäller för enkla reaktioner och i vissa fall får man ingen rät linje i Arrheniusdiagrammet. I sådana fall används en utvidgad definition eller en annan modell.

I komplexa material som PUR som används vid höga temperaturer måste hänsyn även tas till fysikaliska processer eftersom materialets struktur ändras för att inta ett nytt jämviktsläge. Fysikaliska processer kan påverka en rad egenskaper inklusive mekanisk styrka och kännetecknas av att de sker relativt snabbt och

avstannar när ett nytt jämviktsläge har uppnåtts. Även dessa processer är temperaturberoende (se Figur 4).



Figur 4. Egenskapsändring till följd av fysikaliska processer som funktion av åldringstiden vid olika temperaturer

Arrhenius-extrapolering som anges i EN 253 förutsätter en dominerande reaktion och ett linjärt samband (Figur 3), så att enkel extrapolering av erhållna testdata kan göras till de lägre temperaturerna vid driftprocessen.

Men det finns starka indikationer på att mycket mer komplexa åldringsfenomen sker, vilket innebär att andra modeller måste utvecklas som bättre överensstämmer med de observerade åldringsdata.

3 Projektets mål

Det övergripande målet är att kraftigt minska skador och energiförluster hos förisolerade fjärrvärmerör under transporten av värme till konsumenten. Diskussion och efterfrågan om sambanden mellan driftsparametrar och materialegenskaper som funktion av driftstiden pågår inom branschen med branschens alla aktörer. Ett viktigt delmål i vårt projekt är att utveckla tillförlitliga metoder för livslängdsprediktering av fjärrvärmerör och att modifiera EN 253 standard. För att nå detta övergripande mål har SP initierat tre projekt. Detta är det första av dessa projekt med målet att (identifiera de reaktioner som sker i verkligheten i PUR då temperaturen höjs upp till 170°.)I nästa delprojekt är målet att kvantifiera de upptäckta reaktionerna och sambandet för PUR i rör.I det avslutande tredje projektet är syftet att knyta ihop säcken och föreslå ett mer korrekt underlag till EN 253 med en mer korrekt bedömning av PEH-ledningars livslängd.

Enligt nuvarande EN 253 beräknas livslängden genom mätning av vidhäftningen mellan PUR och stålröret (skjuvkraften) efter åldring vid 160 °C i 3600 h eller 170 °C i 1450 h och extrapolation med Arrhenius ekvationen. De flesta är överens om att det finns brist på kunskap och förståelse av nedbrytningsprocesser som dominerar under olika betingelser och därför behövs ny forskning och nya beräkningsmodeller. Detta projekt s mål är att identifiera de grundläggande nedbrytningsprocesser i PUR isoleringen som dominerar under olika betingelser i en preisolerad fjärrvärmerör. I fas 1 har projektets syfte varit att kartlägga de påverkande faktorerna och hur dessa samverkar i nedbrytningsprocesser av PUR, och vilka av dessa processer är avgörande för livslängden samt hur mycket dessa accelereras med ökad temperatur. Den här grundläggande kunskapen behövs för att kunna utarbeta en tillförlitlig och robust utvärderingsmodell. Modellen kommer att vara ett verktyg för att prediktera livslängden för sådana rör.

4 Experiment

4.1 MATERIAL

Förisolerade fjärrvärmerör (3:e generationens fjärrvärmerör) tillverkas som en bunden kompositkonstruktion. Konstruktionen består av ett (eller två) centralt placerat mediarör i stål samt en isolering av PUR skum som är bundet både till stålröret och till ett mantelrör av högdensitets polyeten (HDPE). En god vidhäftning mellan mediaröret, PUR isoleringen och mantelröret har stor betydelse för både tekniska livslängden och de termiska egenskaperna hos fjärrvärmeröret. Isoleringsmaterial som undersöks i det här arbetet är PUR med skumgas bestående av en blandning av koldioxid och cyklopentan.

4.1.1 Materialkomposition

Polyuretansystemet, Elastopor® H 2130/79/OT har tillverkats av BASF och består av:

Polyol-komponenten:
blandning av polyeterpolyol, stabilisator, katalysator

Isocyanat-komponenten:
polymer difenylmetan diisocyanat (IsoPMDI 92140)

C-komponenten:
blåsmedel cyclopentan

Komponent	Densitet [g/cm ³] vid 20 °C	Viskositet [mPa.s] vid 20 °C
Polyol	1,09	3240
Iso PMDI 021400	1,24	300

4.1.2 Tillverkning av rör

Alla isoleringsmaterial och rör med dimension DN50/160 DH har tillverkats av Powerpipe systems AB Göteborg med en diskontinuerlig tillverkningsmetod för skumning. En av de vanligaste tillverknings teknikerna är den diskontinuerliga, "pour-in-place" tekniken där ett reaktivt skumsystem helt måste fylla utrymmet mellan ett förmonterat service och mantelrör över längder upp till 18 m. Detta kräver därför ett skumsystem som har lämpliga flödesegenskaper för att erhålla en jämn täthetsfördelning längs röret. Enligt metoden centreras stålröret med distanser mot mantelröret. I båda ändarna av röret appliceras ett mothåll, "end caps", för att hålla skummet på plats. På "end capsen" monteras avluftningsventiler, med funktion att släppa ut luften och att hålla skummet på plats. Ingötet av PUR-systemet är i mitten på mantelröret och på dess högsta punkt. Hela rörpaketet ligger horisontellt under hela fyllnadsprocessen. Cyklopentan och koldioxid har använts som skumgas.

Fjärrvärmerören i detta experiment skyddades med en 3 mm tjock mantel av HDPE. En skyddsstrumpa var också monterad i varje ände av fjärrvärmerören för att skydda PUR och att minska gasdiffusion i den axiella riktningen.

Rörlängderna för två olika undersökningar var 4 meter för accelererad åldring i luft och 1 meter för accelererad åldring i inert atmosfär (kvävemiljö).

PUR skum kallat "ideal" tillverkades med bästa möjliga kontroll vid tillverkningen som en kub med dimensionen 250x250x150 mm. Den mängd som fylldes i formen var ca 640–650 g vilket ger en densitet av 68–69 kg/m³ vilket borde motsvara en kärndensitet på ca 62–65 kg/m³.

PUR isolering från standardrör benämns i rapporten som "o-PUR" medan idealskumet benämns "i-PUR"

4.1.3 Testmaterial

Allt testmaterial togs ut från nya fjärrvärmerör. Accelererad åldring och tester av mekanisk hållfasthet utfördes antingen direkt på rör, ca 30 mm tjocka skivor tagna ur rör eller rektangulära provkroppar tagna ur rörisoleringen, se Figur 5.



Figur 5 - Fjärrvärmerör (vänster), skivor tagna ur rör (mitten), provkroppar tagna ur isoleringen (höger)

4.2 ACCELERERAD ÅLDRING

Accelererad åldring av fjärrvärmerör utfördes med tre temperaturer på mediäröret (130, 150 och 170 °C) samtidigt som omgivningstemperaturen hölls vid 23 °C. Accelererad åldring innebär att nedbrytningsprocesser påskyndas utan att förändra de. Eftersom användningstemperaturen kan vara 120 °C så måste den lägsta åldringstemperaturen vara 130 °C. Samtidigt finns det indikationer i den vetenskapliga litteraturen att temperaturer över 170 °C ger annorlunda nedbrytningsreaktioner. Där av 130, 150 och 170 har valts för att täcka väl hela spannet. Åldringen genomfördes genom uppvärmningen av mediäröret med elström. Mediärörens ändrar kopplades till en transformator med hjälp av kopparskenor, som levererade den effekt som behövdes för att värma upp mediäröret till den rätta åldringstemperaturen. Rörens ändrar förslöts med ändstrumpor för att skydda PUR från luft och extra mineralull också användes för ytterligare temperaturisolering av mediäröret.

Accelererad åldring av endast PUR-materialet genomfördes vid 150 °C i luft och i kväveatmosfär i ventilerade värmeskåp. Testmaterialet var i form av rektangulära

provkroppar med dimensionerna 114x20x19 mm framtagna ur PUR skummet från fjärrvärmerör och det ideala materialet från kuben som beskrivs ovan.

4.2.1 Gjutning av sensorer för mätning av värmekonduktiviteten

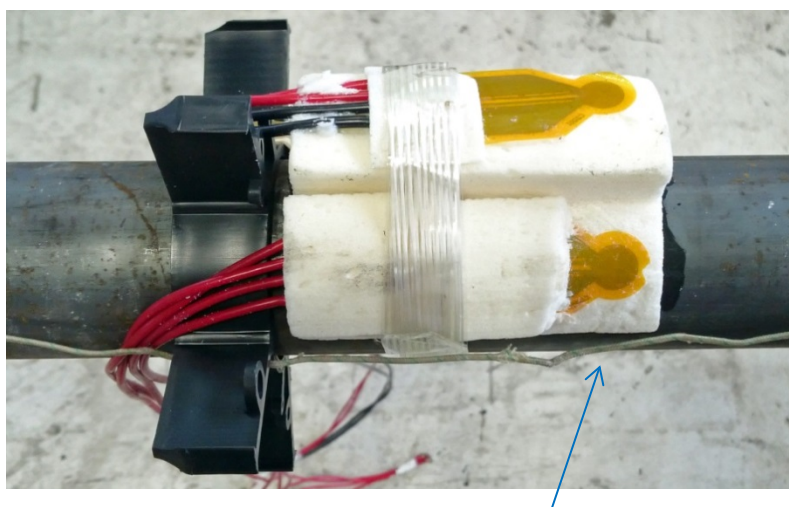
De fem fjärrvärmerören som tillverkades av PowerPipe AB i Göteborg utrustades med speciella så kallade TPS sensorer (Transient plane source) tillverkade av Hot Disk AB [ix]. Innan skumning av PUR placerades sensorer för värmeledningsmätningar enligt följande beskrivning. En bit av PUR skum formad som ett trappsteg limmades på mediaröret. På själva trappsteget limmades två sensorer: sensor 1 på ett avstånd av 5 mm från mediaröret och sensor 2 på ett avstånd av 30 mm från media röret. Elkablar till sensorerna placerades på en 20 mm tjock skumkudde för att undvika att elkablarna skadas vid kontakt med det heta mediaröret. Därefter skummades röret med PUR som vanligt med elkablarna utdragna i mitten av mantelröret, se Figur 6.



Figur 6 - Placering av TPS sensorer på stålrör

4.2.2 Montering av temperatursensorer

Sensorer för mätning av temperatur och termisk konduktivitet installerades i fjärrvärmerören innan skumning. För kontroll och styrning av den interna temperaturen på media röret har termoelement installerats på tre olika ställen i varje rör. Tre termoelement av typen K monterades på stålröret till varje rör så att de skulle ligga mellan metall och isoleringen och vara i direkt kontakt med skummet. Ett av termoelementen placerades i mitten av röret och de andra två ca 50 cm från varje ände, se Figur 7.



Figur 7 - Termoelement är vitt/grön färgade trådar

4.2.3 Kammare för åldring i luftatmosfär

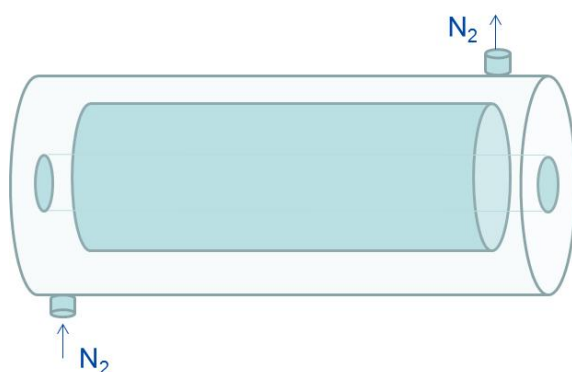
En kammare ("Container") förberedes och isolerades för att kunna behålla en jämn omgivningstemperatur på ca 23 °C, se Figur 8. Fyra rör placerades i den här omgivningen. Alla rör hade ingjutna sensorer för mätning av temperatur och värmeledningsförmåga. Tre av rören var kopplade till elektrisk uppvärmning för accelererad åldring. Det fjärde röret förvarades vid rumstemperatur som referens.



Figur 8 - Montering av rör för accelererad åldring i luft

4.2.4 Kammare för åldring i kväveatmosfär

Utöver accelererad åldring av fjärrvärmerör i kammaren med luftatmosfär genomfördes även åldring vid 150 °C i en kammare med kväveatmosfär. Syftet var att studera vilken effekt olika atmosfärer har på nedbrytningsprocesser i PUR materialet. Ett 1-meter långt rör tillverkades på samma sätt som de andra rören och placerades i en metallcylinder med större diameter än själva teströret. Cylindern fylldes med kvävgas (inget syre) och mediaröret uppvärmdes till 150 °C med samma teknik som användes i luftkammaren, se schematisk Figur 9.

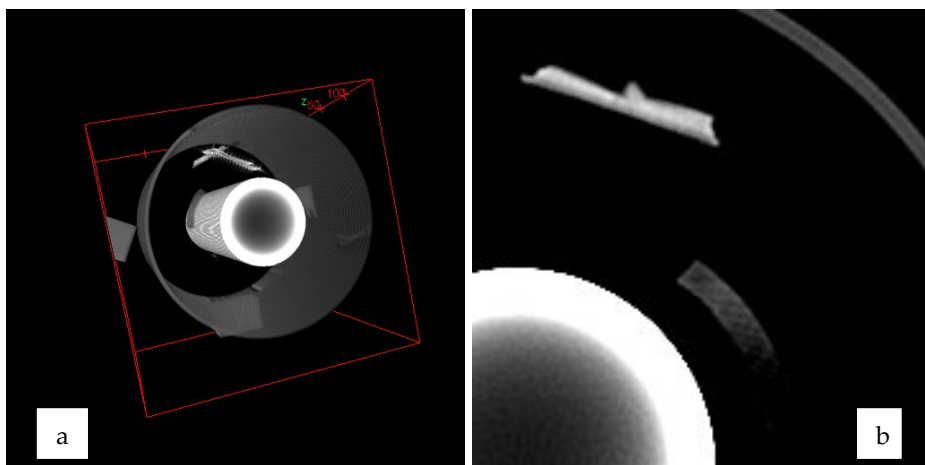


Figur 9 - Schematisk figur av 1-meter fjärrvärmerör i en N₂ atmosfär.

4.3 UTVÄRDERINGSMETODER

4.3.1 Röntgenanalys

För att säkerställa att temperatursensorerna befinner sig i rätt position efter skumningsprocessen, tillverkades ett rör med dummysensorer och kontrollerades med röntgenanalys. Efter röntgen, dissekerades rören och sensorernas kopplingar undersöktes, se Figur 10 a och 10 b.



Figur 10 – Röntgenbilder som visar sensorernas position

4.3.2 Mätning av värmeledningsförmågan

För mätning av värmeledningsförmåga användes Kapton-isolerade TPS sensorer med en dubbel spiral som är både en värmekälla och temperatursensor. Den dubbla spiralen var gjord av nickel som kan mäta mycket små förändringar i materialets värmeledningsförmåga. Den kan också användas vid relativt höga temperaturer (upp till 300 °C). TPS sensorer var i direktkontakt med PUR materialet.

TPS mäter elektriskmotstånd och värmeledning har en indirekt relation till elektriskmotstånd i spiral som finns i TPS sensorer. Med TPS metoden kan förändring av ledningsförmågan mätas i realtid under hela provningstiden. Mätningar genomfördes vid åldringstemperaturer samt vid rumstemperatur. Resultaten kan även användas som indikation på permanenta förändringar i materialegenskaper.

TPS metoden är snabbare och flexiblar än de klassiska "steady-state" metoderna som kan ta flera dagar innan mätningar är färdiga. För att mäta polyuretanets isoleringsförmåga med TPS metoden värmer sensorerna materialet med en effekt på 10 mW. Detta höjer temperaturen i spiralen och värmen leds bort genom det omgivande materialet. Spänningsvariationer mäts i sensorerna under uppvärmningstiden och eftersom strömstyrkan är konstant så kan värmeledningsförmågan beräknas. I den här studien användes TPS sensorer och Hot-Disk tekniken på ett nytt sätt för att mäta värmeisoleringsförmågan av PUR-isoleringen i fjärrvärmerör under driftförhållanden.

4.3.3 GC-MS analys

Headspace GC-MS (gaskromatografi med masspektrometri) analysen användes för att undersöka vilka förändringar i gassammansättningen i PUR skummet som inträffar som ett resultat av åldringsprocesser. Metoden består av två delar: den första delen utgörs av en kapillärkolonn som separerar olika molekyler medan den andra bestämmer deras massa. Materialet pulvriserades för att krossa alla slutna celler och släppa ut inneslutna gaser genom att skaka en liten mängd PUR skum med små blykulor i en liten, sluten headspace glasflaska. Innehållet analyserades med GC-MS med en insprutningstemperatur av 100 °C under 30 min. Varje prov analyserades tre gånger. Signaler från masspektrometri identifierades med hjälp av NIST bibliotek av masspektra och kvantifierades som ekvivalenter av cyklopentan som användes här som extern standard.

4.3.4 Spektroskopisk analys - FTIR

Olika kemiska bindningar absorberar olika frekvenser av infraröd strålning och svarar genom att vibrera. Detta utnyttjas i bl.a. Fourier Transform Infra Red- (FTIR) spektroskopi som är en typ av analys som använder infrarött ljus. Resultatet av FTIR analys är ett spektrum som kan liknas vid ett molekylärt fingeravtryck. Varje topp i det infraröda spektrumet motsvarar en kemisk bindning. Förändringar i sammansättningen och bildning av nedbrytningsföreningar av PUR kan undersökas och identifieras med denna metod.

4.3.5 Svepelektronmikroskopi (SEM) och okulär bedömning

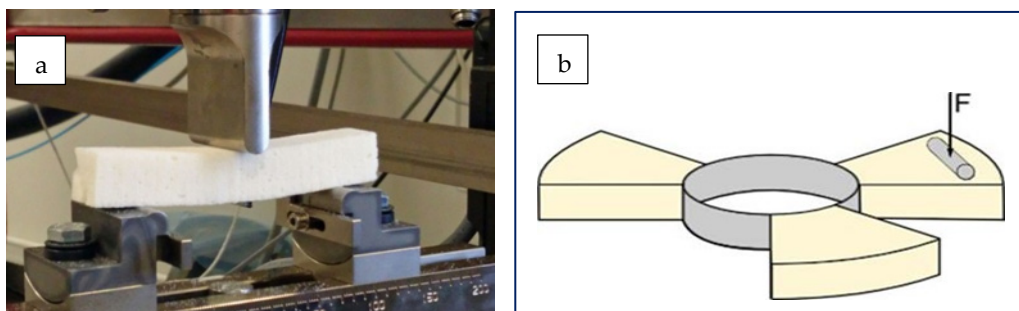
SEM är en typ av mikroskopi som ger en bild av föremålets yttopografi. SEM används här för att studera PUR skummets cellmorfologi och cellstorlek.

Många nedbrytningsprocesser leder till färgförändringar hos materialet. Förändring av färg på skummet bedömdes okulärt efter olika åldringstider i olika temperaturer och atmosfärer.

4.3.6 Bøjprovning

För provning av mekanisk hållfasthet hos polyuretan användes rektangulära provstavar, se Figur 11a. Hållfastheten mättes med en trepunkts böjningsmetod i en universal provningsmaskin, Instron. Både oåldrade och åldrade provkroppar testades för att mäta effekten av temperaturen och åldringstiden på mekaniska egenskaper.

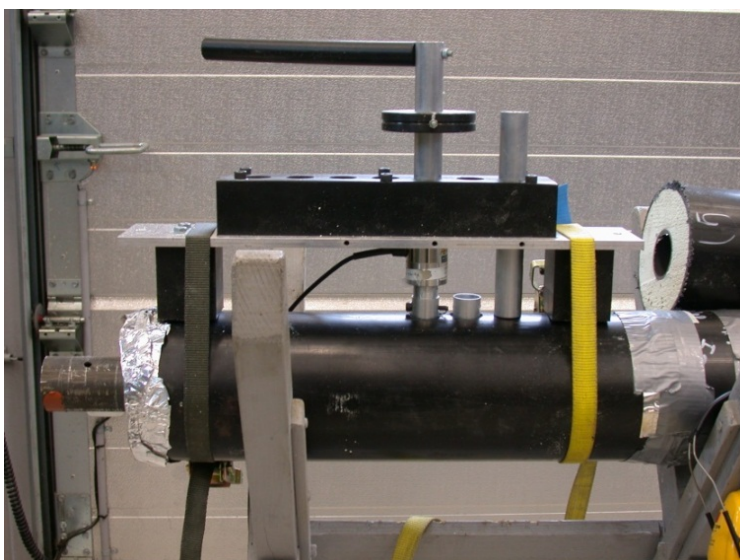
Mekanisk hållfasthet testades även på skivor tagna ur rör och åldrade i kväveatmosfär. Eftersom testerna hade som syfte att mäta vidhäftningen mellan PUR och stålröret, användes tvåpunkts böjningsmetod såsom den visas schematiskt i Figur 11b. Isolermaterialet skars ut så att kvar fanns 3-4 testbitar som var ca 12 mm breda närmast stålröret och ca 50 mm breda i den andra ändan. Stålröret klämdes fast i dragprovningensmaskinen och kraft applicerades på PUR materialet ca 30 mm från mediaröret.



Figur 11 - Trepunktsböjning av provstavar (a) samt test av vidhäftning genom tvåpunktsböjning

4.3.7 SP-pluggmetod

Utvärdering av mekaniska egenskaper av preisolerade rör efter accelererad eller naturlig åldring brukar göras genom att mäta skjuvhållfastheten mellan PUR-skumet och stålanslutningsröret (adhesion). Den axiella eller tangentiella skjuvhållfastheten testas enligt standarden SS-EN 253. SPs pluggtestmetod som är en billigare och mer praktiskt användbar metod, användes i det här projektet. SPs pluggtestmetod utvecklades i ett tidigare SP projekt och har där verifierats mot både den tangentiella och den axiella testmetoden [x],[xi]. Figur 12 visar provriggen. En hålsåg används för att skapa en cylindrisk provplugg i isoleringsmaterialet fäst på mediaröret. Ett aluminiumrör, lite större än provpluggen, limmas fast mot pluggen och när limmet har härdat appliceras ett vridmoment på kontaktytan mellan mediaröret och PUR skummet. Vridmomentet appliceras manuellt och en statisk vridmomentgivare mäter kraften som behövs för att bryta loss PUR från stålröret. Metoden ger svar på hur bra vidhäftningen är mellan mediaröret och PUR vilket är en viktig information för en korrekt drift av fjärrvärmenätet.



Figur 22 - SP's pluggmetod

5 Resultat

5.1 MATERIAL ANALYS

5.1.1 Dimensionsstabilitet

För att accelerera nedbrytningsprocesser exponerades PUR isoleringen för olika miljöer vid en måttligt förhöjd temperatur av 150 °C. Effekterna av exponeringen studerades noga för att få en bättre förståelse av mekanismer bakom fysikalisk och kemisk nedbrytning av PUR materialet.

En välkänd fysikalisk effekt av förhöjd temperatur är att alla material expanderar under påverkan av värme. Det ökade gastrycket i slutna celler av skummade plaster, kan också bidra till expansionen. Således har vi undersökt effekten av accelererad åldring på permanent förändring i dimensioner. Det viktigaste resultatet är skillnaden mellan kväveåldring som inte orsakar några dimensionsförändringar och luftåldring som orsakar stora förändringar (drygt 20 %). Dessa resultat antyder att dimensionella förändringar inte beror på ändrat cellgastryck, utan mest troligt på kemiska reaktioner i materialet vid närvaro av syre. Ett annat intressant resultat är att dimensionsförändringar i i-PUR är betydligt mindre än i o-PUR (drygt 5 % vs drygt 20 %) vilket antyder att själva tillverkningsprocessen har en stor betydelse för slutresultatet.

5.1.2 Viktförändring

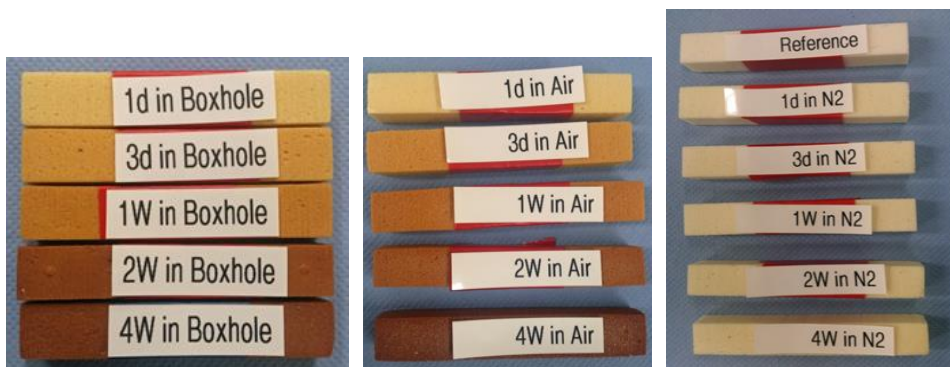
Viktförändring av ett åldrat material är en viktig egenskap eftersom den anses stå i relation till andra egenskaper som t.ex. vidhäftning mot stålrör. Generellt kan viktminskning bero på två fenomen: 1 – lågmolekylära ämnen lösta i materialet emitterar, 2 – lågmolekylära ämnen bildas när materialet bryts ner och avdunstar. Resultatet av våra mätningar visar att materialet tappar ca 2 % i vikt redan efter en dag i både luft och kväve. En längre tids åldring i kväve leder till ytterligare 2 % viktminskning medan åldring i luft ger större viktminskning som ökar med åldringstiden. Resultatet antyder att vi har en fysikalisk process som en första del av viktminskningen i vilken instängda flyktiga komponenter avdunstar både i luft och i kväve. En fortsatt åldring i luft leder till bildandet av lågmolekylära nedbrytningsprodukter orsakat av kemiska nedbrytningsreaktioner och en viktminskning när dessa emitterar från materialet.

5.2 MEKANISKA TESTER

Många experimentella studier har gjorts med styvt PUR skum för att få information om förhållanden mellan mekaniska egenskaper å ena sidan och cellmorfologi, densitet, materialstruktur å andra sidan. Vi har använt mätningar av böjhållfastheten i våra studier för att utvärdera effekter av accelererad åldring på mekaniska egenskaper.

Våra resultat är något förvånande eftersom böjhållfastheten verkar vara opåverkad av åldringstiden och den omgivande atmosfären för upp till 8 veckors åldring vid 150 °C. Framför allt orsakar åldring i luft en stor färgändring medan åldring i

kväve orsakar endast en svag gulning, se Figur 13 men trots det verkar det inte medföra någon skillnad i den mekaniska hållfastheten.



Figur 33 - Färgändring i kväve och luft från 1 dag upp till 4 veckor åldring vid 150 °C.

Det finns några få publikationer som innehåller resultat från tester av mekanisk hållfasthet efter värmeåldring av fjärrvärmerör. I dessa undersökningar har man testat skjuvhållfastheten och funnit en betydande nedgång i brottkraften efter en jämförbar accelererad åldring. Det tycks alltså finnas en viss inkonsekvens mellan våra och dessa resultat men om man närmare analyserar brotttypen så står det klart att man mäter olika egenskaper i dessa tester. I en trepunkts böjtest mäter vi styrkan i själva PUR materialet (kohesion) medan i skjuvtester sker oftast brottet i gränssytan mellan stålröret och PUR vilket innebär att man mäter vidhäftningskraften (adhesion). Detta innebär i så fall att olika nedbrytningsprocesser pågår i bulken av PUR och i gränssytan mot stålröret.

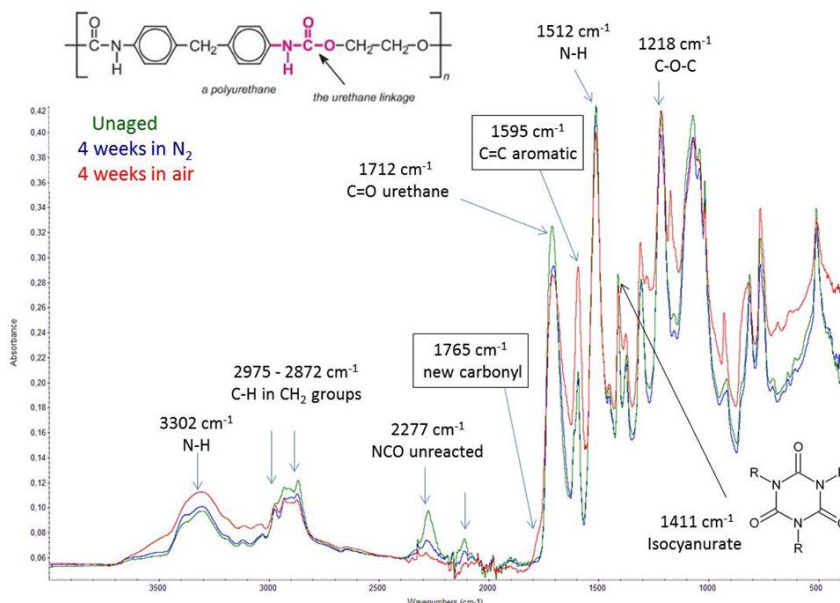
5.3 FTIR SPEKTROSKOPI ANALYS

Olika kemiska bindningar absorberar olika frekvens av infraröd strålning som exciterar vibrationer i dess bindningar. IR spektroskopi visar vibrationer vid dessa frekvenser (visas som "wave numbers") beroende på typ av bindning. Detta innebär att man kan identifiera molekyler baserat på deras funktionella grupper.

Nedbrytning av material medför oftast förändringar i den kemiska strukturen. Dessa förändringar kan detekteras och identifieras med hjälp av IR analys. I vår undersökning har vi analyserat PUR materialet med IR efter åldring i kväve och luft och jämfört det med ett spektrum av oåldrat material. Vi har även beräknat en relativ koncentration av vissa funktionella grupper genom att mäta förhållandet mellan intensiteter hos valda toppar (frekvenser som motsvarar vissa bindningar) och intensiteten hos en referenstopp som representerar C=C vibrationer i en aromatisk ring från MDI som är en del av PUR strukturen.

Den ursprungliga blandningen som skall reagera innehåller ett stort överskott av MDI dvs diisocyanat vilket kan detekteras i IR spektret av ett oåldrat material som fria, oreagerade isocyanatgrupper (NCO). IR analysen visar att dessa oreagerade isocyanatgrupper (NCO) minskar väsentligt efter åldring i både kväve och luft (se Fig 14 vid vågtal 2277 cm^{-1}). I övrigt leder åldring i kväve inte till några förändringar i den kemiska strukturen. Åldring i luft å andra sidan medför stora

förändringar i den kemiska strukturen. De viktigaste är betydande minskning i koncentrationen av CH₂ grupper (vägtal 2975-2872 cm⁻¹), isocyanurat (vägtal 1411 cm⁻¹) och uretanbindning (vägtal 1712 cm⁻¹) samt bildandet av en ny karbonyltopp. Bildandet av den nya karbonyltoppen (se Figur 14 vid vägtal 1765 cm⁻¹) har en stor betydelse eftersom det är en klar bekräftelse av att en termo-oxidativ nedbrytning har ägt rum i de mjuka segmenten med bildande av nya karbonylgrupper som resultat.



Figur 44– FTIR spektra av oåldrat material (grön), åldrat 4 veckor i kväve (blå) och åldrat 4 veckor i luft (röd)

5.4 ANALYS AV CELLGASER

Gassammansättningen i PUR skummet har en stor påverkan på värmekonduktiviteten. Luft har t.ex. mer än dubbelt så hög värmekonduktivitet som cyklopentan, medan koldioxid har ca 50 % högre värmekonduktivitet. Det är välkänt att PUR cellplast är tämligen ogenomtränglig för cyklopentan men ganska öppen för koldioxid och mindre genomtränglig för luft.

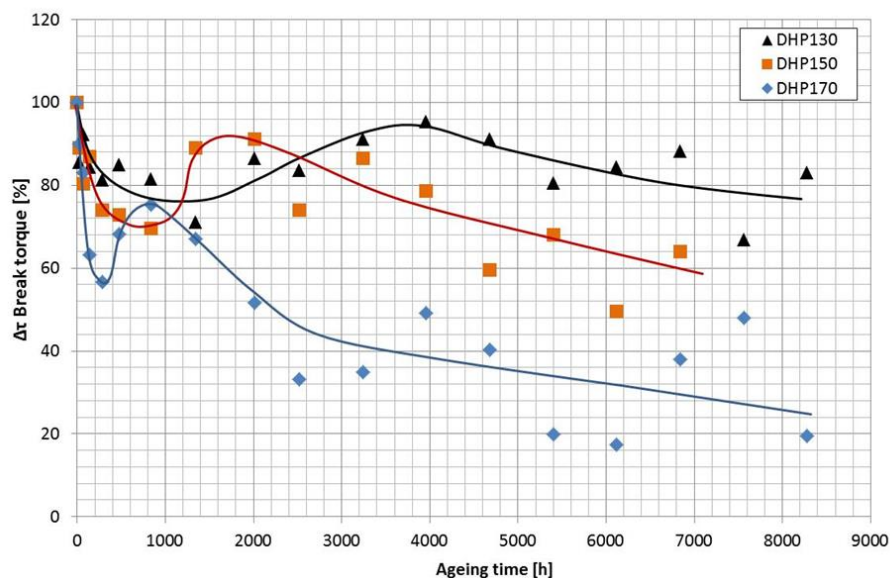
En av de viktigaste frågorna i vår studie var att ta reda på hur accelererad åldring påverkar gassammansättningen i PUR skummet och framför allt om halten cyklopentan är oförändrad efter åldring. För det ändamålet har vi utvecklat ett testförfarande där gaserna analyserades med hjälp av headspace GC-MS metoden. De gaser som identifierades och kvantifierades i oåldrat material var isopentan, pentan, cyklopentan och katalysator (koldioxid, syre och kväve ingick inte i analysen). Efter åldring i kväve i 8 veckor uppmättes samma halter av gaserna som i oåldrat material. Resultaten från materialet åldrat i 8 veckor i luft visade dock stora skillnader mot oåldrat material. Halterna av pentan och cyklopentan minskade med mer än 60 % och katalysatorhalten minskade till noll. Istället detekterades fyra nya ämnen som inte finns i oåldrat material. För att ta reda på om liknande processer inträffar i fjärrvärmerör, undersöktes PUR material från ett rör som åldras vid 150 °C genom att analysera en provbit efter en mekanisk test med pluggmetoden. Materialprov från testbiten som var i form av en cylinder togs

dels från ändan närmast mediäröret och dels från den andra ändan och undersöktes med GC-MS. Materialprov längst ifrån mediäröret visade ingen förändring i halten cyklopentan men en minskning i halten pentan och katalysator (ca.90 %). Materialprov närmast mediäröret hade ingen katalysator och visade en minskning av halten isopentan och pentan med två tredjedelar medan halten cyklopentan minskade med en tredjedel. Även här detekterades de fyra nya ämnena i olika halter. Våra resultat antyder att minskningen i halten cyklopentan inte sker genom en vanlig diffusionsprocess eftersom vi inte observerar detta i kväveatmosfär och inte heller i materialet från fjärrvärmerör närmast mantelröret. Resultaten antyder istället att när syre kommer i kontakt med PUR vid hög temperatur så sker en termo-oxidativ nedbrytning vilken leder bland annat till att cellväggarnas barriäregenskaper försämras.

5.5 ACCELERERAD ÅLDNING AV FJÄRRVÄRMERÖR

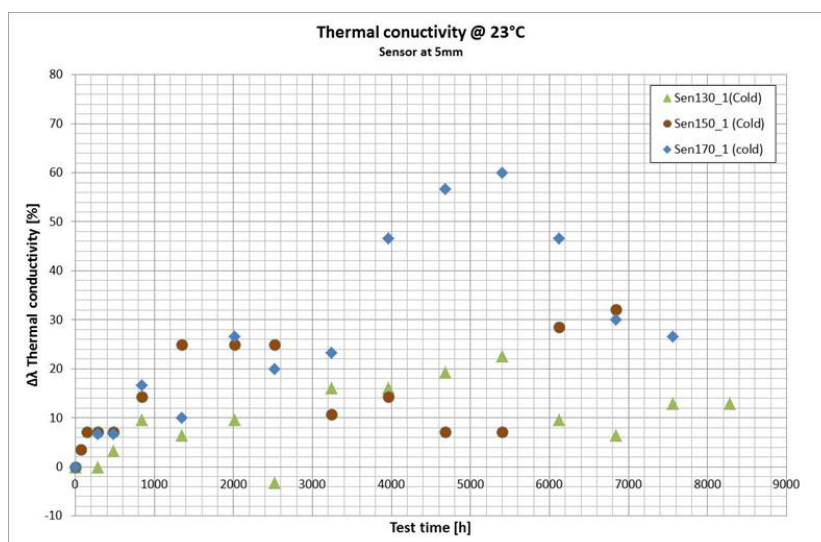
Parallellt med laboratorieundersökningen av själva PUR materialet, pågår försök med accelererad åldring av fjärrvärmerör vid tre olika temperaturer: 130, 150 och 170 °C.

Effekter av åldring utvärderas dels genom att mäta skjuvhållfastheten och dels genom att mäta värmeledningsförmågan. Åldring vid 170 °C har resulterat i en relativt snabb nedgång av skjuvhållfastheten med ca 50 % under de inledande 2000 timmarna. Därefter har nedgången varit långsammare men hållfastheten ligger efter drygt 8000 timmar på ca 20 % av ursprungsvärdet, se Figur 15. Åldring vid lägre temperaturer har orsakat mindre förändringar där skjuvhållfastheten efter drygt 8000 timmar i 130 °C ligger på ca 80 % av ursprungsvärdet och ca 60 % efter åldring i 7000 timmar i 150 °C. Ändring av skjuvhållfastheten verkar ske i tre steg. Initialt sjunker hållfastheten troligen på grund av fysikaliska effekter orsakade av de höga temperaturerna. Därefter ökar skjuvhållfastheten beroende på sidoreaktioner som sker med framför allt oreagerad isocyanat och fortsatt tvärbinding. Det tredje steget är en termo-oxidativ nedbrytning som så småningom leder till förlust av vidhäftningen.



Figur 55– Skjuvhållfasthet som funktion av åldringstiden vid olika temperaturer

I samma rör finns sensorer för mätning av värmekonduktiviteten monterade. När röret har svalnat till rumstemperatur mäts värmekonduktiviteten hos isoleringsmaterialet. Efter ca 5000 timmar har värmekonduktiviteten 5 mm från mediäröret ökat med ca 60 % i rör som åldras vid 170 °C. Mätning efter längre åldringstider är osäkert då själva sensorn troligen har åldrats. På motsvarande sätt har ökningen av värmekonduktiviteten uppmäts till ca 30 % i 150 °C och drygt 10 % i 130 °C, se Figur 16.



Figur 66- Procentuell förändring av värmekonduktiviteten vs åldringstid uppmätt av sensor 5 mm från mediäröret för olika åldringstemperaturer

6 Diskussion av resultat

Våra undersökningar visar att åldring av PUR i kväve vid 150 °C inte orsakar någon mätbar nedbrytning. Materialet ändrar inte sina dimensioner och viktminskningen inträffar endast i början genom emission av lågmolekylära komponenter instängda i materialet från tillverkningsprocessen. Materialets böjhållfasthet är oförändrat efter 8 veckors åldring. IR analysen visar inte heller några förändringar i molekylstrukturen av ett åldrat PUR material. Analys av gassammansättningen i slutna celler av ett åldrat material ger samma resultat som analys av ett oåldrat material.

Åldring i luft har medfört betydande förändringar i PUR materialet. Dimensionsförändringar på upp till 20 % beror troligast på oxidationsreaktioner men våra studier antyder att även tillverkningsprocessen kan ha en stor betydelse då vår i-PUR ändrade sina dimensioner med bara 5 %. Viktminskning i luft blir större med åldringstiden vilket antyder att materialet bryts ner och bildar lågmolekylära nedbrytningsprodukter som avdunstar. Termo-oxidativ nedbrytning visar sig också i form av en kraftig missfärgning. Genom IR analysen har vi kunnat identifiera flera förändringar i molekylstrukturen. De viktigaste är minskning av CH₂ grupper och bildande av en ny karbonyltopp vilket är en klar indikation på nedbrytning av de mjuka segmenten i PUR strukturen genom oxidation. Termo-oxidativ nedbrytning syns också i analyser av cellgassammansättningen. Materialet efter åldring i luft innehåller betydligt mindre halt cyklopentan samtidigt som vi detekterar fyra nya flyktiga ämnen som har bildats.

Våra mätningar av mekanisk hållfasthet gav något förvånande resultat. Trots alla indikationer på materialets termo-oxidativa nedbrytning har böjhållfastheten inte förändrats hos material som har åldrats upp till 8 veckor. Detta bör utredas vidare för att kunna förklara mekanismer bakom detta resultat.

Långtidsåldring av fjärrvärmerör visar att nedbrytningen består av olika faser. Det finns en första period vars längd varierar med temperaturen från ca 1000 timmar vid 170 °C till ca 4000 timmar vid 130 °C och som består av olika delar. Efter den första perioden sker en nästan linjär nedgång av skjuvhållfastheten med åldringstiden. Även värmeledningsförmågan påverkas betydligt av nedbrytningsprocesser. Våra preliminära resultat indikerar att nedbrytning i fjärrvärmerör är till största delen orsakad av termooxidationen.

7 Slutsatser

Våra undersökningar har visat tydligt att nedbrytningsprocesser i PUR består av olika faser och kan inte beskrivas med ett enkelt samband. De preliminära resultaten antyder att det sker en snabb nedgång i skjuvhållfastheten hos rör till följd av fysikaliska processer. Efter en kort period vars längd beror på temperatur sker en ökning av hållfastheten beroende på bildandet av ett sekundärt nätverk. Därefter inträffar en tredje period som beror på termo-oxidativ nedbrytning av PUR-materialet närmast mediarettet. Den termo-oxidativa nedbrytningen kan vi analysera med bland annat FTIR spektroskopi med vars hjälp vi kan till exempel identifiera tillväxt av en ny karbonyltopp som är ett direkt resultat av oxidationsprocesser.

Vi har även utvecklat en metod för att mäta förändringar i halten cyklopentan i PUR-cellplast (Headspace GC-MS). Med hjälp av våra analyser har vi kunnat utreda att minskningen av halten cyklopentan i celler inte beror primärt på diffusionsprocessen utan på termo-oxidativ nedbrytning av PUR. I många vetenskapliga rapporter beskriver man förändringar i värmekonduktiviteten som ett resultat av gastransporter. Våra resultat indikerar att så länge PUR-materialet inte är nedbrutet så sker ingen mätbar minskning av halten cyklopentan. Först när materialet blir nedbrutet så kan vi mäta en klar minskning.

Vi har också utvecklat en ny metod för direkt mätning av värmekonduktiviteten i fjärrvärmerör baserad på TPS principen och sensorer utvecklade av Hot Disk AB. Metoden ger information om hur värmeledningsförmågan i PUR-materialet på ett vist avstånd från mediarettet ändrar sig med tiden under driftförhållanden. Denna metod är enkel och skulle kunna användas i fält för att övervaka statusen på fjärrvärmerör.

8 Fortsatt framtida arbete

För att resultaten av Fas I skall kunna tillgodogöras i framtiden, behövs en fortsättning på arbetet. Vi rekommenderar ett fortsatt arbete efter fas 1 där den grundläggande kunskapen om nedbrytningsmekanismer av PUR har tagits fram på ett systematiskt sätt för preisolerad rör där PUR materialet har cyclopentan och CO₂ som skumgas. År 1984 har Nolte påbörjat ett försök med PUR och CFC som skumgas och sen dess har frågan om en lämplig provningsmetod och säkra långtidsprov saknats[viii].

Vi ser behovet av ett fortsatt arbete för att kunna uppnå slutmålet som är en ny modell för livslängdsprediktering. Detta är nödvändigt i vår strävan efter att minska skador och energiförluster hos förisolerade fjärrvärmerör i drift. Fortsatt arbete behövs för att kunna knyta samman olika faktorer och hur dessa samverkar i nedbrytningsprocesser med de processer som är avgörande för livslängden samt utvärdera hur mycket dessa accelereras med ökad temperatur.

Vi vill gärna fortsätta arbetet i Fas II för att utvärdera nedbrytningsprocesser i fjärrvärmerör efter långtids accelererad åldring genom att använda samma utvärderingmetoder som i fas 1 och jämföra resultaten mellan fas I och Fas II. Även vissa naturligt åldrade rör (vi har fått från olika energibolag) kommer att analyseras på samma sätt. Vi vill även planera en fas tre där vi vill utveckla och föreslå nya beräkningsmodeller och ett nytt testförfarande. En fortsättning med fas 2 och 3 är nödvändig för att vi skall kunna ta fram tillräckligt vetenskapligt underlag för att kunna utarbeta ett förslag till förändring av standarden EN 253 som är baserad på Noltens påbörjade försök. Utifrån denna kunskap skall tillförlitliga metoder utvecklas för livslängdsprediktering av förisolerade fjärrvärmerör. Arbetet i Fas I har varit så intressant att det har blivit ett projekt för en doktorandstudie, inom institutionen för Material och Tillverkningsteknologi för polymera material på Chalmers. En industridoktorand som heter Alberto Vega och som är anställd på SP enheten för Energi och Bio-Ekonomi arbetar huvudsakligen med projektet.

9 Kommunikation

Resultaten av projektets fas 1 har presenterats i artiklar och på både nationella och internationella konferenser.

- Projektets resultat har presenterats på följande konferenser:
 - × "Distributionsdagar 2016, Stockholm"
 - × The 15th International Symposium on District Heating and Cooling, September 4-7, 2016, Seoul, Republic of Korea (South Korea)
 - × 2nd International Conference on Smart Energy Systems and 4th Generation District Heating.
- Vi har skrivit en populärvetenskaplig artikel i tidningen "Teknik och Forskning".
- Dessutom har en vetenskaplig artikel med titel "*Accelerated ageing and degradation characteristics of rigid polyurethane foam*" skickats till en vetenskaplig tidskrift

10 Referenser

- i) Report EUR 25289 SS-EN, Scientific and Policy Report by the Joint Research Centre of the European Commission, 2012.
- ii) SS-EN 253:2009+A1:2013 Fjärrvärmesystem - Förisolerade rörsystem med fast förband mellan värmeisolering och mediarör respective mantelrör för direct markförlagd distribution av hetvatten
- iii) J. Kellner, P. Zarka, T. Bronnum, T. Abisaleh, Polyurethanes conference, Boston, Massachusetts, October 8-11, 2000, p. 156-161
- iv) D.K. Chattopadhyay, Dean C. Webster, Progress in Polymer Science 34, 2009, p. 1068–1133
- v) Lingling Jiao, Huahua Xiao, Qingsong Wang, Jinhua Sun, Polymer Degradation and Stability 98, 2013, p. 2687-2696
- vi) N. Yarahmadi, J. H. Sällström, the 14th International Symposium on District Heating and Cooling, September 7-9, 2014, Stockholm, Sweden
- vii) A. Leuteritz, K-D. Döring, T. Lampke, I. Kuehnert, Polymer Testing 51, 2016, p. 142-147
- viii) Svend Fredriksen, Sven Werner, Fjärrvärme, Teori, teknik och funktion sida187
- ix) <http://www.hotdiskinstruments.com/technology/in-depth.html>
- x) J. H. Sällström et al. STATUS ASSESSMENTS OF DISTRICT HEATING PIPES DHC13, the 13th International Symposium on District Heating and Cooling, September 3rd to September 4th, 2012, Copenhagen, Denmark
- xi) J. H. Sällström et al. Statusbedömning av fjärrvärmerörsystem, SP-Rapport 2012-37

LIVSLÄNGD FÖR FJÄRRVÄRMERÖR

Dagens standard för fjärrvärmör innehåller olika testmetoder och krav där ett av de viktigaste är kravet på en livslängd på minst 30 år. Men vilka faktorer är det som bryter ned skumisoleringen i ett fjärrvärmör och som därmed påverkar rörets livslängd?

Här har forskarna genom olika tester undersökt vilka de viktigaste faktorerna är för att man ska kunna bedöma den tekniska livslängden för ett fjärrvärmör. Syftet har varit att kartlägga de komplicerade sambanden och att förstå vilka nedbrytningsprocesser som dominerar under olika betingelser. Och att med utgångspunkt från den kunskapen ta fram tillförlitliga metoder för att förutsäga livslängden.

Resultaten visar att det finns tre faser i nedbrytningsprocessen. Först sjunker hållfastheten troligen på grund av fysikaliska effekter orsakade av de höga temperaturerna. Därefter ökar skjuvhållfastheten beroende på sidoreaktioner och fortsatt tvärbinding. Det tredje steget är en termo-oxidativ nedbrytning som till slut leder till en förlust av vidhäftning.

Ett nytt steg i energiforskningen

Energiforsk är en forsknings- och kunskapsorganisation som samlar stora delar av svensk forskning och utveckling om energi. Målet är att öka effektivitet och nyttiggörande av resultat inför framtida utmaningar inom energiområdet. Vi verkar inom ett antal forskningsområden, och tar fram kunskap om resurseffektiv energi i ett helhetsperspektiv – från källan, via omvandling och överföring till användning av energin. www.energiforsk.se