

Slovenská spoločnosť pre tribológiu a tribotechniku

Kocel'ova 15, 815 94 Bratislava

Tel. ++ 421 905 734 260

www.intertribo.sk, tribologia@centrum.sk

Tribotechnická informácia 3/2019

MAZIVÁ PRE NOVÉ CHLADIVÁ

Ing. Jozef Stopka, predseda SSTT

Tel. +421 905 734 260, +421 094 835 726

e-mail: stopka@tribex.sk, tribologia@centrum.sk

Úvod

V tribotechnickej praxi sa občas stretávame s otázkou, ktorá záväzne súvisí s požiadavkou výberu, odporúčania mazív pre nové chladivá. V tomto prípade okrem iných chladív budeme venovať pozornosť najmä chladivu HFC 134a a chladivu HFO 1,2,3,4 yf. Na základe tejto požiadavky máme záujem poskytnúť potrebné informácie súvisiace s odporúčaním mazacích olejov, mazív pre tieto nové chladivá.

Základné vlastnosti nových chladív

Hlavnú pozornosť budeme venovať výberu mazacích olejov, mazív pre tieto nové alternatívne chladivá. Z toho dôvodu je treba uviesť a porovnať niektoré základné vlastnosti chladiva HFC 134a a chladiva HFO 1,2,3,4 yf. V tabuľke č.1 sú uvedené niektoré požadované kvalitatívne údaje, kľúčové vlastnosti chladiva HFC (Hydro – Fluor – Carbons) 134a a HFO (Hydro – Fluor – Olefins) 1,2,3,4 yf.

Tabuľka č.1

| Vlastnosti / Chladivo | HFC – 134a | HFO 1,2,3,4 yf |
|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Chemická formulácia | CH ₂ FCF ₃ | CF ₃ CF = CH ₂ |
| Molekulová váha (g/mol) | 102 | 114 |
| ODP (Ozone Depletion Potential) | 0 | 0 |
| GWP(Global Warming Potential) | 1 430 | 4 |
| Životnosť v atmosfére | 13,8 rokov | 11 dní |
| Kritická teplota, °C | 102 | 95 |
| Normálny bod varu, °C | - 26 | - 29 |

HFO 1,2,3,4 yf je fluoro - propánové chladivo s nekonvenčnou dvojitou molekulovou väzbou halogénových chladív. GWP porovnávaných chladív je veľmi rozdielne v prípade HFC-134a je to hodnota 1 430 a pre HFO 1,2,3,4 yf len 4. To znamená, že životnosť týchto chladív v atmosfére v prvom prípade je až 13,8 rokov a v druhom prípade len 11 dní, čo je veľký rozdiel. Ostatné údaje sú porovnateľné. V tejto súvislosti treba uviesť, že podľa normy EU (2006/40/EC) je požiadavka používať od roku 2011 nové chladivo pre mobilné klimatizačné systémy, MAC (Mobile Air-Conditioning Systems), ktorého hodnota GWP má byť nižšia ako 150. Súvisí to s požiadavkou na zníženie skleníkových plynov v atmosfére a tiež zlepšenie vlastností používaných chladív a vyššiu bezpečnosť prevádzky automobilov. Pôvodne boli pre tento účel vyvinuté dve chladivá s označením HFO 1,2,3,4 yf a HFO 1,2,3,4 ze. Modifikácia chladiva HFO „yf“ na základe výsledkov z prevádzky sa používa pre klimatizačné zariadenia automobilov a HFO „ze“ vzhľadom na jeho inú molekulovú štruktúru, vlastnosti pre systémy s extrémne vysokou teplotou. Venovať sa budeme najmä chladivú HFO 1,2,3,4 yf. Podľa ďalších dostupných informácií chladivo HFO 1,2,3,4 yf je tepelné stabilné až do teploty 200 °C. Je dobré miešateľné so syntetickými mazacími olejmi na základe polyolesterov (POE) až do teploty 175 °C. Je menej agresívne k používaným materiálom, látkam, ako HFC 134a. Z toho vyplýva, že chladivo HFO 1,2,3,4 yf je vhodnejšie pre použitie v klimatizačných zariadeniach automobilov A/C (Air / Conditioning Systems). Všeobecne možno povedať, že HFO 1,2,3,4 yf je lepšie miešateľné s mazacími syntetickými olejmi na báze POE, ako chladivo HFC 134a. Chladivo HFO 1,2,3,4 yf, tak ako aj HFC -134a nie je miešateľné s ropnými olejmi a olejmi na báze alkylbenzénov. Všeobecne možno povedať, že pre obe chladivá sa používajú tie isté mazacie oleje, teda okrem syntetických polyolesterov (POE) sa používajú aj syntetické oleje na základe polyalkylénglykolov (PAG). Treba upozorniť, že POE nie sú miešateľné s PAG, čo je nevýhoda. Podľa ostatnej informácie PAG sa používajú najmä pre klimatizačné zariadenia, systémy (A/C) v automobiloch a POE v stabilných chladiacich kompresoroch. Čo sa týka použitia syntetických polyolesterových olejov (POE), v súvislosti s chladivom HFC – 134a, tak máme dobré referencie s ich uplatnenia v klimatizačných a chladiacich zariadeniach z rôznych oblastí priemyslu. V ostatnom čase sa uvádza do predaja nové chladivo HFC R 32, ktoré podľa dostupných informácií by malo nahradiť chladivo HFC R 410A.

V tabuľke č.2 uvidíme chemické formulácie, fyzikálne, bezpečnostné a environmentálne údaje, ktoré sú potrebné pre hodnotenie, uplatnenie chladív v praxi, čo je veľmi výhodné.

Tabuľka č.2

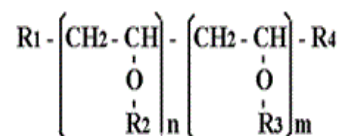
CHLADIVÁ A ICH FYZIKÁLNE A BEZPEČNOSTNÉ ÚDAJE

| Trade Name | Composition | MW | NBP (°C) | Tc (°C) | Pc (MPa) | LFL% | Safety Group | ODP | GWP |
|------------|------------------------------------|--------|----------|---------|----------|------|--------------|------|------|
| R22 | CHClF ₂ | 86.47 | -40.8 | 96.1 | 4.99 | none | A1 | 0.05 | 1810 |
| R134a | CH ₂ FCF ₃ | 102.03 | -26.1 | 101.1 | 4.06 | none | A1 | 0 | 1430 |
| R404a | R125/R143a/R134a (44/52/4) | 97.6 | -46.2 | 72 | 3.72 | none | A1 | 0 | 3900 |
| R407c | R32/R125/R134a (23/25/52) | 86.2 | -43.6 | 85.8 | 4.6 | none | A1 | 0 | 1800 |
| R410a | R32/R125 (50/50) | 72.58 | -51.4 | 70.5 | 4.81 | none | A1 | 0 | 2100 |
| R507a | R125/R143a (50/50) | 98.86 | -46.7 | 70.5 | 3.7 | none | A1 | 0 | 4000 |
| R32 | CH ₂ F ₂ | 52.02 | -51.7 | 78.1 | 5.78 | 14.4 | A2L | 0 | 675 |
| R161 | CH ₃ CH ₂ F | 48.06 | -37.6 | 102.2 | 5.09 | 3.8 | A3 | 0 | 12 |
| R290 | Propane | 44.1 | -42.1 | 96.7 | 4.25 | 2.1 | A3 | 0 | 20 |
| R600a | isoButane | 58.12 | -11.7 | 134.7 | 3.63 | 1.7 | A3 | 0 | 20 |
| HFO1234yf | CF ₃ CF=CH ₂ | 114.04 | -26 | 102 | 3.38 | 6.2 | A2L | 0 | 4 |
| HFO1234ze | CF ₃ CH=CHF | 114.04 | -19 | 110 | 3.63 | 7.0 | A2L | 0 | 6 |
| R717 | NH ₃ | 13.03 | -33.3 | 132.3 | 11.33 | 15 | B2 | 0 | <1 |
| R744 | CO ₂ | 44.01 | -78.4 | 31 | 7.38 | none | A1 | 0 | 1 |

Nové mazacie oleje

V ostatnom čase mnohí výrobcovia kompresorov začali používať pre klimatizačné zariadenia a chladiace jednotky automobilov syntetické oleje na základe Polyvinyleterov (PVE). Tieto nové oleje sú viac hygroskopické, ako POE. Napriek tomu PVE sú veľmi odolné hydrolyze, tepelne a chemicky sú stabilné, poskytujú dobré mazacie vlastnosti a majú vysokú dielektrickú pevnosť. Syntetické oleje, Polyvinyletery (PVE) sú vhodné pre chladivá HFC, konkrétne, napr. chladivo R – 410A, R - 134a, R - 32 a ďalšie. Oleje PVE majú dobrú miešateľnosť porovnateľnú so syntetickými mazacími olejmi na základe polyolesterov (POE). Treba ale pripomenúť, že oba oleje PVE a POE sú hygroskopické, pohlcujú vlhkosť, vodu. Voda, vlhkosť sa omnoho ľahšie odstraňuje z olejov PVE ako s olejov POE. PVE oleje nepodliehajú hydrolyze, teda nereagujú s vodou, čo je veľká výhoda. Možno použiť filter na vysušovanie oleja, odstránenie vlhkosti, vody. Esterové oleje a niektoré prísady podliehajú hydrolyze (esterifikácia). Ďalšou výhodou je, že oleje PVE sú zlučiteľné s niektorými mazacími olejmi používanými v chladiarenskej technike, resp. s priemyselnými mazacími olejmi. Uvedieme chemickú štruktúru polyvinyléterových olejov (PVE).

CHEMICKÁ ŠTRUKTÚRA POLYVINYLÉTEROVÝCH OLEJOV



V tabuľke č.3 sú porovnané vlastnosti syntetických olejov POE a PVE pre chladiace kompresory a systémy.

Tabuľka č.3

| Prevádzkové vlastnosti | POE | PVE |
|---|-----|-----|
| Dielektrická pevnosť a merný odpor | 3 | 3 |
| Mazivosť, účinnosť EP prísad | 1 | 3 |
| Zlúčiteľnosť s materiálmi motorov | 3 | 3 |
| Zlúčiteľnosť s organickými látkami | 3 | 3 |
| Zlúčiteľnosť so suchými ložiskami | 2 | 3 |
| Kontrola hlučnosti vratných, piestových kompresorov | 1 | 3 |
| Hydrolytická stabilita | 2 | 3 |
| Tribologické, chemické reakcie | 2 | 3 |
| Kontrola nečistôt | 1 | 2 |
| Miešateľnosť s chladičmi | 3 | 4 |
| Použitie filtra na vysušovanie | Nie | Áno |

Poznámka: Hodnotenie 1 až 4. Hodnota 4 je najvyššia.

Z dôvodu rýchlejšej orientácie pri odporúčaní mazív pre nové chladiča uvádzame v nasledovnom prehľade v tabuľke č.4 použitie mazacích olejov pre uvedené druhy chladičov.

Tabuľka č. 4

Použitie mazacích olejov pre rôzne druhy chladičov

| | R1234yf | R1234ze | HFO/ HFC | R744 | R717 | R290 | R600a |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| MO | Neodporúčané | Neodporúčané | Neodporúčané | Hraničné použitie | Odporúčané | Odporúčané | Odporúčané |
| PAO | Neodporúčané | Neodporúčané | Neodporúčané | Hraničné použitie | Odporúčané | Hraničné použitie | Hraničné použitie |
| POE | Odporúčané | Odporúčané | Odporúčané | Odporúčané | Neodporúčané | Odporúčané | Hraničné použitie |
| PAG | Hraničné použitie | Hraničné použitie | Hraničné použitie | Odporúčané | Hraničné použitie | Hraničné použitie | Hraničné použitie |
| AB | Neodporúčané | Neodporúčané | Hraničné použitie | Hraničné použitie | Odporúčané | Odporúčané | Odporúčané |

■ Odporúčané

■ Hraničné použitie

■ Neodporúčané

MO – mineral oil

PAO – polyalpha olefin

POE – polyol ester

PAG – polyalkylene glycol

AB – alkylbenzene

V tabuľke č.5 uvidíme ďalší prehľad odporúčaných mazacích olejov, mazív, podľa chemického pôvodu základových olejov (ropné, syntetické) pre jednotlivé druhy v súčasnosti používaných chladív v chladiacej a klimatizačnej technike.

Tabuľka č.5

| Chladivo ASHRAE | Typ chladiva | Mazivo | Poznámka |
|----------------------------|-------------------------|---|--|
| R-404A | HFC | Syntetické POE, PVE a iné | Komerčné chladivá |
| R-507 | HFC | Syntetické POE, PVE a iné | |
| R-422A | HFC | Syntetické POE, PVE a iné | |
| R-422D | HFC | Ropný olej (RO), POE | |
| R-407C | HFC | Syntetické POE, PVE a iné | |
| R-134a | HFC | Syntetické POE, PVE a iné | |
| R-401A | HCFC/HFC | AB, Syntetické POE, PVE a iné, Ropný olej | Dočasne používané chladivá |
| R-401B | HCFC/HCF | AB, Syntetické POE, PVE a iné, Ropný olej | |
| R-409A | HCFC | AB, Syntetické POE, PVE a iné, Ropný olej | |
| R-402A | HFC/HC/HCFC | AB, Syntetické POE, PVE a iné | AB/RO, AB > 50 % |
| R-402B | HFC/HC/HCFC | AB, Syntetické POE, PVE a iné | |
| R-408A | HFC/HCFC | AB, Syntetické POE, PVE a iné | AB/RO, AB > 50 % |
| R-23 | HFC | Syntetické POE, PVE a iné | Chladivá pre veľmi nízke teploty |
| R-508B | HFC | Syntetické POE, PVE a iné | |
| R-123 | HCFC | Alkylbenzény (AB), Ropný olej, Syntetické POE, PVE a iné | Chladivá pre klimatizáciu |
| R-245fa | HFC | Syntetické POE, PVE a iné | |
| R-134a | HFC | Syntetické POE, PVE, PAG | |
| R-407C | HFC | Syntetické POE. PVE a iné | Chladivá pre klimatizáciu a tepelné čerpadlá |
| R-410A | HFC | Syntetické POE, PVE a iné | |
| R-422A | HFC | Ropný olej, Syntetický POE | |
| R-32 | HFC | Syntetický PVE, POE a iné | |
| HFO 1,2,3,4 yf | HFO | Syntetický POE, PVE a PAG | |

Vysvetlivky: RO – ropný olej, AB – alkylbenzénový olej, POE – polyolesterový olej,
PAG - polyalkylglykolový olej, PVE - polyvinyleterový olej

Tribotechnická diagnostika

V tribotechnickej praxi sa veľmi často stretávame so základnou požiadavkou, ktorá súvisí so spoľahlivosťou prevádzky chladiacich a klimatizačných zariadení. V tejto súvislosti treba uviesť požiadavku na vykonávanie tribotechnickej diagnostiky. Ide o pravidelnú kontrolu chladiacich strojov a klimatizačných zariadení prostredníctvom zabezpečenia odberu vzoriek mazacích olejov a vykonávanie ich kontroly v chemickom laboratóriu.

Z toho dôvodu uvidíme základné kvalitatívne ukazovatele, ktoré sa odporúčajú vykonávať v prípade použitia chladiva HFC 134a a syntetických polyolesterových olejov (POE). Ide o tieto ukazovatele kvality a odporúčané postupy a normy, ktoré sú uvedené v tabuľke č.6.

Na základe výsledkov z kontroly jednotlivých ukazovateľov kvality, treba vypracovať stanovisko, odborný posudok. Ide o záležitosti, ktoré si vyžadujú určité teoretické vedomosti a praktické skúsenosti z analýzy mazív, tribotechnickej diagnostiky.

Tabuľka č.6

| Ukazovateľ kvality | Postupy a normy |
|--|-------------------------|
| Vzhľad | Vizuálne |
| Farba | STN 65 6076, ISO 2049 |
| Číslo kyslosti, mgKOH/g | STN 65 6070 |
| Obsah vody (KF), % hm., mg/kg, ppm | STN 65 0330 |
| Kinematická viskozita pri 40 °C, mm ² . s ⁻¹ | STN 65 6216, ASTM D 445 |
| Obsah kovov(Al, Fe, Cr, Cu, Pb, Si, Sn) | ASTM D 5185 |

Poznámka: Pri odbere vzoriek syntetických olejov na základe POE sa používajú hliníkové vzorkovnice.

Na záver treba uviesť, že podľa dostupných informácií, ako mazivá pre nové alternatívne chladivá sa budú uplatňovať najmä syntetické oleje na základe PVE, POE a PAG. POE oleje majú stále miesto v sortimente, ale dá sa očakávať, že ich miesto postupne budú zaberat' PVE oleje, a to vzhľadom na ich lepšie úžitkové vlastnosti. Miesto v sortimente budú mať aj PAG, ktoré v súčasnosti sa uplatňujú najmä v chladiacich a klimatizačných zariadeniach (A/C) automobilov.