

А. да РОЗА

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ



Издательский Дом
ИНТЕЛЛЕКТ

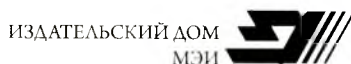
ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ
МЭИ



А. да РОЗА

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

*Перевод с английского
под редакцией С.П. Малышенко и О.С. Попеля*



ДОЛГОПРУДНЫЙ — МОСКВА
2010

УДК 620.92 (075.8)

ББК 31.я73

Р 641

Перевод с англ. — Д.О. Лазарев, Д.В. Ефимов, С.В. Киселева, В.А. Синельщиков

да Роза А.

Р 641 Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учебное пособие / А. да Роза; пер. с англ. под редакцией С.П. Малышенко, О.С. Попеля. — Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект»; М.: Издательский дом МЭИ; 2010. — 704 с.: ил.

ISBN 978-5-91059-054-9 (Издательский дом «Интеллект»)

ISBN 978-5-383-00509-5 (Издательский дом МЭИ)

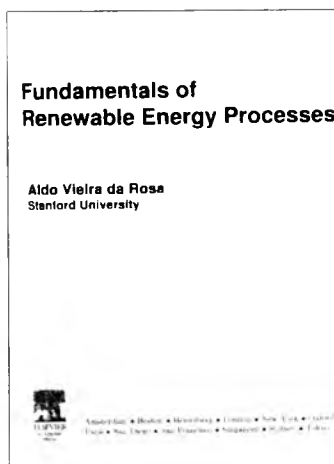
Учебное пособие создано на основе курсов лекций в Стэнфордском Университете и посвящено физико-техническим аспектам «новой энергетики». Руководство исчерпывающе излагает современную проблематику тепловых машин (включая двигатель Стирлинга, термоэлектричество и преобразователи энергии океана); водородную энергетику от производства и аккумулирования водорода до топливных элементов; прямое использование солнечной радиации и через биомассу; ветроэнергетику и использование океанских приливов и течений.

Все главы книги снабжены большим количеством задач для самостоятельного решения, что делает её уникальным в мировой литературе источником для самообразования.

Для студентов и преподавателей инженерно-физических и энергетических факультетов, исследователей и разработчиков, специалистов-энергетиков.

УДК 620.92 (075.8)

ББК 31.я73



ISBN 978-5-91059-054-9
(Издательский дом «Интеллект»)

ISBN 978-5-383-00509-5
(Издательский дом МЭИ)

ISBN 978-0-12-088510-7(англ.)

- © 2005, Elsevier Inc. All rights reserved
- © Издание на русском языке, перевод на русский язык, оригинал-макет. ЗАО «Издательский дом МЭИ», 2010
- © Издание на русском языке, оригинал-макет, оформление. ООО «Издательский дом «Интеллект», 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие научных редакторов перевода	11
Предисловие автора.	14
Глава 1. Общие понятия	15
1.1. Единицы измерения и константы	15
1.2. Энергия и ее качество.	15
1.3. Сохранение энергии	17
1.4. Планетарный энергетический баланс	18
1.5. Темпы энергопотребления	19
1.6. Рост народонаселения.	23
1.7. Функция проникновения на рынок.	24
1.8. Энергетические ресурсы планеты Земля	29
1.9. Использование энергии	32
1.10. Вопросы экологии	35
1.10.1. Биологический метод снижения выбросов CO_2	37
1.10.2. Минеральный метод.	38
1.10.3. Метод подземного хранения.	39
1.10.4. Подводная система утилизации	39
1.11. Ядерная энергия	39
1.11.1. Реакции деления	42
1.11.2. Ядерный синтез	45
1.11.3. Холодный ядерный синтез	49
1.12. Экономические аспекты энергетики	50
Задачи	53
Глава 2. Основы термодинамики и кинетической теории газов	64
2.1. Движение молекул	64
2.2. Температура	65

2.3. Уравнение состояния идеального газа	65
2.4. Внутренняя энергия	66
2.5. Удельная теплоемкость при постоянном объеме	67
2.6. Первый закон термодинамики	67
2.7. Работа.	68
2.8. Удельная теплоемкость при постоянном давлении	68
2.9. Адиабатические процессы	69
2.9.1. Быстрое сжатие	70
2.9.2. Медленное сжатие	73
2.9.3. p, V -диаграммы	74
2.9.4. Политропический закон.	76
2.10. Изотермический процесс	77
2.11. Функции состояния	79
2.12. Энтальпия.	80
2.13. Степени свободы	81
2.14. Энтропия	83
2.14.1. Изменение энтропии	85
2.15. Обратимость	86
2.15.1. Причины необратимости	88
2.16. Негэнтропия (отрицательная энтропия)	89
2.17. Как отображать статистические данные	90
2.18. Максвелловское распределение.	92
2.19. Распределение Ферми—Дирака	94
2.20. Закон Больцмана	96
Приложение	98
Задачи	98
Глава 3. Механические тепловые двигатели	102
3.1. Теплота сгорания	102
3.2. Эффективность цикла Карно	105
3.3. Типы двигателей.	107
3.4. Эффективность двигателя Отто.	111
3.5. Бензин	117
3.5.1. Теплота сгорания.	117
3.5.2. Антидетонационные характеристики	117
3.6. Детонация.	118
3.7. Гибридные автомобильные двигатели	121
3.8. Двигатель Стирлинга	122
3.9. Практическое исполнение двигателя Стирлинга	128
3.10. Криогенные двигатели	131
Заключение	135
Задачи	135



Глава 4. Океанские тепловые преобразователи энергии	144
4.1. Введение	144
4.2. Конфигурации океанских тепловых преобразователей энергии	145
4.3. Турбины	148
4.4. Эффективность океанических тепловых преобразователей энергии	150
4.5. Пример проекта океанской тепловой электростанции	151
4.6. Теплообменники	154
4.7. Месторасположение океанских станций	154
Задачи	156
Глава 5. Термоэлектричество	159
5.1. Анализ экспериментов	160
5.2. Термоэлектрические термометры	165
5.3. Термоэлектрический генератор	167
5.4. Добротность материала	171
5.5. Закон Видемана–Франца–Лоренца	173
5.6. Теплопроводность твердых тел	176
5.7. Коэффициент Зеебека для полупроводников	178
5.8. Характеристики термоэлектрических материалов	179
5.9. Некоторые сферы применения термоэлектрических генераторов	181
5.10. Расчет термоэлектрического генератора	183
5.11. Термоэлектрические холодильники и тепловые насосы	186
5.11.1. Расчет характеристик термопар	186
5.11.2. Расчет геометрических параметров	191
5.12. Температурная зависимость	194
5.13. Архитектура батарей	194
5.14. Физические основы термоэлектричества	194
5.14.1. Эффект Зеебека	196
5.14.2. Эффект Пельтье	199
5.14.3. Эффект Томпсона	200
5.14.4. Соотношения Кельвина	202
5.15. Направления и знаки	205
Приложение	208
Задачи	208
Глава 6. Термоэмиссионные преобразователи	222
6.1. Введение	222
6.2. Термоэлектронная эмиссия	225
6.3. Перенос электронов	228
6.3.1. Закон Чайлда–Ленгмюра	230
6.4. Диод без потерь с компенсированным пространственным зарядом	235
6.4.1. Межэлектродный потенциал	235



6.4.2. Вольт-амперные характеристики	237
6.4.3. Напряжение холостого хода	237
6.4.4. Максимальная выходная мощность	239
6.5. Потери в вакуумных диодах без пространственного заряда	240
6.5.1. Коэффициент полезного действия	240
6.5.2. Радиационные потери	240
6.5.3. Избыток энергии электронов	245
6.5.4. Теплопроводность	245
6.5.5. Сопротивление подводящих проводов	246
6.6. Реальные вакуумные диоды	246
6.7. Плазменные диоды	247
6.7.1. Адсорбция цезия	249
6.7.2. Поверхностная ионизация	251
6.7.3. Ионная термоэмиссия	252
6.7.4. Условия нейтрализации пространственного заряда	254
6.7.5. Вольт-амперные V, J -характеристики	255
6.8. Диоды высокого давления	260
Задачи	262
Глава 7. Топливные элементы	267
7.1. Введение	267
7.2. Электрохимические элементы	268
7.3. Классификация топливных элементов	273
7.3.1. Рабочий диапазон температур	274
7.3.2. Агрегатное состояние электролита	275
7.3.3. Тип топлива	275
7.3.4. Химический состав электролита	276
7.4. Химические реакции, протекающие в топливном элементе	277
7.4.1. Щелочные электролиты	277
7.4.2. Кислотные электролиты	277
7.4.3. Расплавленные карбонатные электролиты	279
7.4.4. Твердоокисные электролиты	279
7.4.5. Метанольные топливные элементы	280
7.5. Типовые конструкции топливных элементов	280
7.5.1. Пример конструкции топливного элемента	280
7.5.2. Топливные элементы с фосфорнокислым электролитом	281
7.5.3. Топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом	284
7.5.4. Топливные элементы с керамическим электролитом	285
7.5.5. Топливные элементы с твердополимерным электролитом	295
7.5.6. Метанольные топливные элементы	304
7.5.7. Топливные элементы с твердоокисным электролитом (ТОТЭ)	307
7.5.8. Перезаряжаемые топливные элементы	308

7.5.9. Металлические и цинк-воздушные топливные элементы	311
7.6. Применение топливных элементов	312
7.6.1. Стационарные энергетические установки	313
7.6.2. Мобильные энергетические установки	314
7.6.3. Другие применения	316
7.7. Термодинамика топливных элементов	317
7.7.1. Теплота сгорания	317
7.7.2. Свободная энергия	319
7.7.3. Эффективность обратимых топливных элементов	323
7.7.4. Влияние давления и температуры на изменение энтальпии и свободной энергии в электрохимических реакциях	325
7.8. Характеристики реальных топливных элементов	335
7.8.1. Сила тока, генерируемого топливным элементом	335
7.8.2. Эффективность реальных топливных элементов	335
7.8.3. Параметры топливных элементов	337
7.8.4. Более подробное описание вольт-амперных характеристик топливных элементов	342
7.8.5. Генерация теплоты	351
Задачи	354
Глава 8. Получение водорода	374
8.1. Общие понятия	374
8.2. Химические методы получения водорода	376
8.2.1. Исторический очерк	376
8.2.2. Современные методы получения водорода	377
8.2.3. Очистка водорода	383
8.2.4. Установки для получения водорода	386
8.3. Получение водорода электролизом воды	391
8.3.1. Введение	391
8.3.2. Устройство электролизера	393
8.3.3. Эффективность электролизеров	396
8.3.4. Концентрационные электролизеры	400
8.3.5. Электролитические водородные компрессоры	402
8.4. Получение водорода термическим разложением воды	403
8.4.1. Прямое разложение воды	403
8.4.2. Термохимическое разложение воды	410
8.5. Получение водорода фотокаталитическим разложением воды	412
8.5.1. Общие понятия	412
8.5.2. Фотокаталитическое разложение воды с использованием энергии Солнца	413
8.6. Получение водорода биохимическим разложением воды	415
Задачи	416



Глава 9. Хранение водорода	425
9.1. Хранение газообразного водорода под давлением	427
9.2. Хранение жидкого водорода при низких температурах	430
9.3. Хранение водорода в адсорбированном состоянии	433
9.4. Хранение водорода в химически связанном состоянии	433
9.4.1. Общие понятия	433
9.4.2. Вещества — «носители» водорода	435
9.4.3. Выделение водорода в химических реакциях пара с металлами	436
9.4.4. Гидриды металлов	437
9.5. Металлогидридные компрессоры водорода	453
9.6. Металлогидридные тепловые насосы	457
Задачи	460
 Глава 10. Солнечное излучение	 469
10.1. Природа солнечного излучения	469
10.2. Инсоляция	472
10.2.1. Общие сведения	472
10.2.2. Инсоляция следящей за солнцем поверхности	475
10.2.3. Инсоляция неподвижной поверхности	476
10.2.4. Горизонтальные поверхности	479
10.3. Солнечные коллекторы	480
10.3.1. «Солнечная» архитектура	480
10.3.2. Плоские солнечные коллекторы	483
10.3.3. Солнечный коллектор на основе вакуумированных трубок	484
10.3.4. Концентраторы	488
10.4. Конфигурации солнечных электростанций	489
10.4.1. Высокотемпературные солнечные тепловые преобразователи	489
10.4.2. Солнечная труба	491
10.4.3. Солнечные пруды	492
Приложение А. Измерение времени	493
Длительность часа	493
Временные зоны	494
Смещение времени	494
Календарь	495
Юлианский день	496
Приложение Б. Орбитальная механика	497
Сидерический и астрономический день	497
Орбитальное уравнение	499
Соотношения между эклиптическими и экваториальными координатами	503
Уравнение времени	505
Эксцентricность орбиты	507

Наклон орбиты	508
Задачи	510
Глава 11. Биомасса	515
11.1. Введение.	515
11.2. Состав биомассы.	515
11.2.1. Введение в органическую химию	517
11.3. Биомасса как топливо.	522
11.3.1. Газификация	522
11.3.2. Этанол	524
11.3.3. Диссоциация спиртов.	529
11.3.4. Анаэробное сбраживание	530
11.4. Фотосинтез.	538
Задачи	546
Глава 12. Фотоэлектрические преобразователи.	550
12.1. Введение.	550
12.2. Теоретическая эффективность.	555
12.3. Увеличение числа носителей заряда	563
12.4. Селективное спектральное разделение светового пучка	565
12.4.1. Каскадные фотоэлементы.	565
12.4.2. Фильтрующие элементы.	567
12.4.3. Голографические концентраторы	568
12.5. Термофотоэлектрические преобразователи	569
12.6. Идеальный и реальный КПД	570
12.7. Фотодиод	572
12.8. Обратный ток насыщения.	592
12.9. Эффективность на практике	594
12.10. Орбитальные солнечные энергоустановки.	596
12.10.1. Передача энергии с орбиты на землю	598
12.10.2. Преобразование энергии солнечного излучения в электрическую энергию постоянного тока	599
12.10.3. Генерация микроволн.	600
12.10.4. Антенна	601
12.10.5. Приемная антенна	602
12.10.6. Пространственная ориентация ОСЭ и управление ее положением на орбите	603
12.10.7. Доставка грузов на орбиту и их монтаж	604
12.10.8. Перспективы создания ОСЭ.	604
Приложение А. Значение двух определенных интегралов, используемых при расчете эффективности фотодиодов	606
Приложение Б. Основные сведения о полупроводниках	607
Задачи	613



Глава 13. Ветроэнергетика	622
13.1. Немного истории	622
13.2. Классификация ветротурбин	625
13.2.1. Ветротурбины, использующие силу аэродинамического сопротивления	626
13.2.2. Ветротурбины, использующие подъемную силу	627
13.2.3. Ветротурбины, использующие эффект Магнуса	629
13.2.4. Вихревые ветротурбины	629
13.3. Метрология параметров ветроустановок	630
13.4. Ветроэнергетический потенциал	632
13.5. Характеристики ветротурбин	633
13.6. Принципы аэродинамики	634
13.6.1. Поток	635
13.6.2. Мощность ветрового потока	635
13.6.3. Динамическое давление	635
13.6.4. Давление ветра	636
13.6.5. Располагаемая мощность	637
13.6.6. Эффективность ветротурбины	638
13.7. Аэродинамические профили	638
13.8. Число Рейнольдса	641
13.9. Относительное удлинение	644
13.10. Анализ ветротурбин	646
13.11. Относительное удлинение лопастей ветроколеса	653
13.12. Центробежные силы	654
13.13. Расчет эффективности ветротурбины	656
13.14. Эффект Магнуса	659
Задачи	660
Глава 14. Преобразователи энергии океана	677
14.1. Введение	677
14.2. Энергия волн	677
14.2.1. Океанические волны	677
14.2.2. Преобразователи энергии волн	680
14.3. Энергия приливов	688
14.4. Энергия морских течений	689
14.4.1. Турбинные системы на морских течениях	691
14.5. Энергетическое использование градиента солености морской воды	695
14.6. Осмотические энергоустановки	698
Задачи	701
Литература на русском языке, рекомендованная редакторами перевода	703

ПРЕДИСЛОВИЕ НАУЧНЫХ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Около 80 % суммарного мирового потребления энергии сегодня пока еще обеспечивается за счет ископаемых органических ресурсов: нефти, угля и природного газа. В производстве наиболее ценного вида энергии — электрической — уголь, газ и нефть также являются превалирующими первичными источниками энергии (более 65 %), хотя значительный вклад в этот сектор энергетики вносят традиционные гидро- и атомные электростанции (в сумме более 30 %).

Известные сценарии развития человечества предсказывают существенное изменение топливно-энергетического баланса планеты уже в ближайшие десятилетия с неизбежным сокращением долей потребления нефти, газа и угля как по причине постепенного истощения их ограниченных дешевых запасов, так и по экологическим причинам (эмиссия CO_2 и другие вредные воздействия традиционной энергетики на окружающую среду). Все эти сценарии указывают на необходимость широкого освоения экологически чистых возобновляемых источников энергии (ВИЭ) уже в ближайшее время.

Ресурсы ВИЭ во много раз превосходят сегодняшний и прогнозируемый на обозримый период времени уровень энергопотребления. Использование ВИЭ, как правило, не оказывает серьезного негативного воздействия на окружающую среду, в большинстве своем они являются экологически чистыми и повсеместно доступными источниками энергии. В отличие от ископаемых (в том числе ядерных) топлив ресурсы ВИЭ более-менее равномерно распределены по территории земного шара, не находятся в монопольном владении ограниченного числа стран и поэтому рассматриваются как источники энергии, использование которых способствует повышению энергетической безопасности многих стран, снижению зависимости от импорта энергетических ресурсов и соответственно укреплению политической стабильности в мире.

Первый серьезный всплеск интереса к ВИЭ в мире возник как результат так называемого «мирового энергетического кризиса», разразившегося в середине 70-х годов прошлого столетия. Была начата разработка крупных национальных и международных программ исследований, разработок и практического освоения ВИЭ. Затем к концу 80-х годов интерес к ВИЭ несколько угас в связи со снижением цен на нефть на мировом рынке. Однако в 90-х годах и особенно в начале нового



века в связи с новым резким ростом нефтяных цен и ростом озабоченности изменением климата усилия большинства ведущих стран мира в области ВИЭ были многократно усилены. В результате активных исследований и разработок и реализации крупных демонстрационных проектов было обеспечено существенное снижение стоимости энергии, получаемой от альтернативных источников, повышение конкурентоспособности многих энергетических технологий использования ВИЭ и намечился заметный рост их вклада в энергобалансы стран и регионов.

Важно подчеркнуть, что доля объемов использования ВИЭ, приходящаяся на **развивающиеся страны** составляет менее **40 %**, в то время как на **развитые страны** — более **60 %**. Этот факт опровергает распространенное мнение, что использование ВИЭ — удел развивающихся стран со слабо развитой энергетической инфраструктурой.

Основным мотивом ускоренного развития возобновляемой энергетики в Европе, США и многих других странах является забота об энергетической безопасности и экологическая озабоченность. Так, в Европейском союзе принята программа достижения вклада ВИЭ в энергетический баланс к 2020 г. до 20 %, а к 2040 г. — до 40 %. Серьезные обязательства по использованию экологически чистых ВИЭ взяли на себя большинство штатов Северной Америки, Япония, Китай, всего более 70 стран мира, в которых установлены индикативные показатели вклада ВИЭ в энергетические балансы к 2020 г. от 10 до 30 %.

Как справедливо отмечает автор книги в своем предисловии, данная «книга не ориентирована на подготовку специалистов-практиков, занимающихся непосредственно разработкой и проектированием конкретных устройств и систем. Однако она позволяет овладеть необходимыми фундаментальными знаниями в рассматриваемой области для того, чтобы при необходимости можно было бы грамотно разобраться с техническими вопросами с помощью более специализированных изданий и руководств».

Важным достоинством книги является достаточно ясное и четкое описание физических принципов, лежащих в основе преобразования энергии с помощью различных типов устройств, объяснение термодинамических и других ограничений по достижению предельных значений эффективности энергетических установок. В этом плане данная книга крайне полезна и для объективной оценки растущего числа предложений разного рода «изобретателей» по созданию если не «перпетуум-мобиле», то инженерных творений с необоснованно завышенными коэффициентами полезного действия.

Наряду с описанием физических принципов преобразования энергии в книге содержатся весьма полезные оценки экономической эффективности энергетических устройств, рассматриваются вопросы и основные фазы продвижения новых видов продуктов на рынок, что крайне полезно для понимания общих закономерностей развития новых технологий в условиях рыночной экономики.

Книга охватывает широкий спектр энергетических технологий преобразования солнечной энергии, энергии ветра, биомассы, энергии волн и приливов, энергии океана. Значительная часть книги посвящена технологиям «водородной энергетики», перспективы которой органично сочетаются с развитием возобновляемых источников энергии. Водород не является новым видом топлива или новым источником энергии в традиционном понимании значений этих слов. Водород представляет собой лишь весьма удобный и эффективный энергоноситель, для производства которого необходимо затратить тот или иной первичный источник энергии. Возобновляемые источники энергии наряду с атомными энергоустановками являются не только наиболее перспективными первичными источниками энергии для получения водорода, но и его «потребителями» как весьма эффективного долгосрочного аккумулятора энергии, способного сохранять ее в химической форме сколь угодно долго практически без потерь. Водородные накопители энергии, состоящие из электролизера воды, аккумуляторов водорода и кислорода и батареи водород-кислородных топливных элементов, рассматриваются как перспективный компонент автономных ветровых, солнечных и других энергоустановок, особенностью которых является суточная, сезонная и погодная нестабильность и изменчивость первичных энергетических потоков и несовпадение графиков возможного производства и потребления вырабатываемой энергии.

При переводе книги устаревшие данные об использовании возобновляемых источников энергии либо опускались, либо корректировались в соответствии с имеющейся свежей информацией. Сокращены также некоторые главы книги, касающиеся частных исторических вопросов разработки энергетических установок в США, не представляющие, по мнению редакторов, принципиального интереса для российских читателей.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Данная книга посвящена рассмотрению фундаментальных основ преобразования возобновляемых и нетрадиционных источников энергии. В книге также приводится краткая информация о состоянии развития этих энергетических технологий на момент ее подготовки (2004–2005 гг.), хотя ясно, что в связи с бурным прогрессом в рассматриваемой энергетической отрасли приводимые в книге фактические данные достаточно быстро устаревают. В то же время излагаемые в книге физические принципы преобразования энергии являются неизменными и лежат в основе в том числе будущего развития технологий.

Книга не ориентирована на подготовку специалистов-практиков, занимающихся непосредственно разработкой и проектированием конкретных устройств и систем. Однако она позволяет овладеть необходимыми фундаментальными знаниями в рассматриваемой области для того, чтобы при необходимости можно было грамотно разобраться в технических вопросах с помощью специализированных изданий и руководств.

Тематика книги охватывает широкий спектр энергетических технологий, отбор которых не всегда осуществлялся по принципу их наибольшей практической значимости. Важным критерием являлась возможность демонстрации применения фундаментальных физических принципов для создания энергетических устройств независимо от того, насколько они актуальны сегодня для конкретных практических применений.

В случаях, когда это было необходимо, автор при изложении материала вынужден был жертвовать строгостью, отдавая приоритет ясности изложения. При подготовке книги предполагалось, что читатель обладает необходимыми начальными знаниями в области физики, химии и математики, автор старался в большинстве случаев начинать изложение с исходных принципов и описания базовых механизмов рассматриваемых процессов. Автор стремился анализировать только нетрадиционные процессы: физические процессы, лежащие в основе традиционных методов преобразования энергии, как правило, не рассматривались. С другой стороны, в рамках данной книги, безусловно, охватить весь спектр нетрадиционных энергетических процессов было невозможно. Их выбор определялся в основном предпочтениями автора.

Важной особенностью книги является то, что в большинстве глав книги приводится набор задач и примеров, самостоятельное решение которых может позволить читателю лучше понять и освоить излагаемый материал.

1.1. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ И КОНСТАНТЫ

Для измерения энергии и работы существует множество единиц. Однако в этой книге мы будем стремиться пользоваться международной системой измерений СИ. Это означает, что в качестве основных единиц измерения энергии и мощности принимаются джоуль (Дж) и ватт (Вт). Если речь идет о больших количествах энергии, то будут использоваться МДж, ГДж, ТДж и ЭДж, которые соответственно в 10^6 , 10^9 , 10^{12} и 10^{18} раз больше, чем Дж.

Вместе с тем мы не сможем непрерывно сопротивляться традициям. Поэтому в большинстве случаев для измерения давления будут применяться паскали (Па), но изредка и традиционная атмосфера (атм). Иногда электрон-вольты использовать более удобно, чем джоули. Измерять энергию в баррелях нефти, когда речь идет об экономике, удобнее, чем в киловатт-часах (кВт·ч). В целом же мы, несмотря на американские традиции, будем стараться избегать единиц измерений, не входящих в СИ, поскольку последние более просты в использовании, часто лучше определены и приняты в большинстве стран.

Некоторые фундаментальные константы, используемые в книге, представлены в табл. 1.1, а коэффициенты преобразования для различных единиц измерения энергии и мощности приведены в табл. 1.2.

1.2. ЭНЕРГИЯ И ЕЕ КАЧЕСТВО

В Северной Калифорнии, обладающей большими лесными массивами, в 1990 г. 1 м³ дров стоил около 100 долл. Теплота сгорания древесины варьируется в диапазоне от 14 до 19 МДж/кг. Таким образом, в расчете на 1 ГДж стоимость энергии, получаемой при сжигании древесины, составляла около 3 долл./ГДж.



Таблица 1.1. Фундаментальные константы

Величина	Обозначение	Значение	Единицы измерения
Число Авогадро	N_0	$6,0221367 \cdot 10^{26}$	1/кмоль
Постоянная Больцмана	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж $\cdot$ К $^{-1}$
Заряд электрона	q	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$	Кл
Газовая постоянная	R	8314,510	Дж $\cdot$ кмоль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$
Гравитационная постоянная	G	$6,67259 \cdot 10^{-11}$	м $^3 \cdot$ с $^{-2} \cdot$ кг $^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$	Дж $\cdot$ с
Магнитная проницаемость вакуума	μ_0	$4 \cdot 10^{-7}$	Н/м
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ϵ_0	$8,854187817 \cdot 10^{-12}$	Ф/м
Скорость света	c	$1,99792458 \cdot 10^8$	м $\cdot$ с $^{-1}$
Постоянная Стефана–Больцмана	μ	$5,67051 \cdot 10^{-8}$	Вт $\cdot$ К $^{-4} \cdot$ м $^{-2}$

Таблица 1.2. Коэффициенты пересчета единиц в систему СИ

Исходная величина	Единица измерения в системе СИ	Множитель
Энергия		
Нефтяной баррель	ГДж	≈ 6
Британская тепловая единица (BTU)	Дж	1055,87
Калория	Дж	4,18674
Электрон-вольт	Дж	$1,60206 \cdot 10^{-19}$
Эрг	Дж	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Киловатт-час	Дж	$3,6 \cdot 10^6$
Тонна тринитротолуола	Дж	$4,2 \cdot 10^9$
Мощность		
Лошадиная сила	Вт	746
Другие		
Атмосфера	Па	$1,0133 \cdot 10^5$
Дальтон	кг	$1,660531 \cdot 10^{-27}$

В то же время в том же 1990 г. стоимость бензина в США составляла около 1,2 долл. за галлон, что эквивалентно 0,5 долл. за 1 кг. Теплотворная способность бензина равна 50 МДж/кг, что соответствует удельной стоимости энергии, содержащейся в бензине, около 10 долл./ГДж, т. е. в 3 раза более высокой, чем в варианте с дровами.

Стоимость электроэнергии для бытовых потребителей там же в 1990 г была равна 4 центам за 1 кВт·ч, или около 11 долл. за 1 ГДж.

Приведенные выше примеры показывают, что нам приходится платить за энергию, как правило, тем большую цену, чем выше ее качество.

Понятие «качества» энергии, конечно, условное. Так, для камина использовать дрова удобнее, чем бензин, а для автомобилей бензин предпочтительней электроэнергии, по крайней мере сегодня. Для транспортных средств жидкое топливо представляется более качественным, чем газообразное, в то время как для стационарных энергетических установок использование газообразного топлива более предпочтительно.

Таким образом, относительная стоимость энергии в том или ином виде определяется не только ее качеством. Так, 1 баррель нефти соответствует 159 л, или около 127 кг. При теплоте сгорания 47 МДж/кг это эквивалентно 6 ГДж энергии. В середине 90-х годов цена нефти составляла 12 долл. за баррель, или всего около 2 долл. за 1 ГДж, т. е. существенно дешевле дров, хотя в общем понимании нефть является гораздо более качественным топливом.

Следует отметить, что стоимость энергии в той или иной форме определяется не только экономическими или рыночными факторами, но и политическими обстоятельствами. Во многих странах стоимость энергоносителей регулируется государством, исходя из внутри- и внешнеполитических соображений.

1.3. СОХРАНЕНИЕ ЭНЕРГИИ

Энергия не может быть полностью использована, она может быть только преобразована из одного вида в другой. Это один из фундаментальных законов природы — закон сохранения энергии. Так, при сжигании нефти мы получаем в качестве продуктов сгорания преимущественно углекислый газ и воду, а химическая энергия преобразуется в тепловую энергию. Во всех энергетических процессах энергия не исчезает, она преобразуется. Как правило, энергия, которую мы потребляем, превращается в конечном итоге в тепло, которое рассеивается в окружающую среду.

Энергия в природе находится в различных видах, и основная наша задача — научиться извлекать полезную для нас энергию, преобразовывать и использовать



её в своих целях таким же образом, как мы извлекаем железо из руды и отбрасываем ненужный шлак. Практически вся энергия, которую человек потребляет для своей жизнедеятельности в конечном итоге преобразуется в тепловое излучение, сбрасываемое в космическое пространство.

Принципиальная возможность использования энергии связана с тем, что энергия находится в природе в различных состояниях, энергия постоянно преобразуется из одного вида в другой. Мерой энергетической неравновесности (нестабильности) системы является энтропия. Энтропия замкнутой системы с течением времени может только увеличиваться. Так гласит второй закон термодинамики. Более детально этот вопрос будет рассмотрен в гл. 2.

1.4. ПЛАНЕТАРНЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС

Относительная стабильность температуры Земли свидетельствует о некотором балансе энергии, приходящей к ней из космоса и уходящей от неё обратно в космическое пространство. Основную часть энергии, поступающей на Землю, составляет солнечное излучение. Поток энергии солнечного излучения к Земле оценивается в 173 000 ТВт ($173\,000 \cdot 10^{12}$ Вт).

Кроме солнечного излучения на Землю извне поступает энергия приливов, возникающих из-за гравитационного влияния преимущественно Луны. Средняя мощность потока этой энергии составляет около 3 ТВт. Внутренним источником энергии Земли является тепловая энергия от радиоактивного распада некоторых химических элементов внутри земного ядра (32 ТВт).

Около 52 000 ТВт (30 % поступающего солнечного излучения) отражается атмосферой и поверхностью Земли обратно в космос, что характеризует **альбедо** Земли. Остальная энергия «проникает» к поверхности Земли, преобразуется в тепло и переизлучается в космическое пространство в виде длинноволнового инфракрасного излучения. Основные процессы, которые характеризуют энергобаланс планеты показаны на рис. 1.1.

Наблюдаемое в течение длительного времени изменение границ арктических и антарктических льдов говорит об осциллирующем характере энергетического баланса планеты. В последние десятилетия опасения вызывает увеличение общего уровня углекислого газа в атмосфере, которое приводит к увеличению поглощения атмосферой теплового излучения и, как следствие, к увеличению средней температуры поверхности Земли. В результате этого процесса ожидается таяние огромной массы полярных льдов, которое приведет к затоплению значительной части прибрежных территорий. Увеличение содержания углекислого газа в атмосфере происходит из-за сжигания возрастающих объемов ископаемого углеводородного топлива и из-за сокращения общей площади лесов на планете. Следует при этом отметить, что использование биомассы в качестве топлива не приводит

к увеличению общего уровня углекислого газа в атмосфере, так как поглощенный в результате фотосинтеза углекислый газ лишь вновь выделяется в атмосферу. Более подробно об этом будет рассказано в гл. 11 «Биомасса».

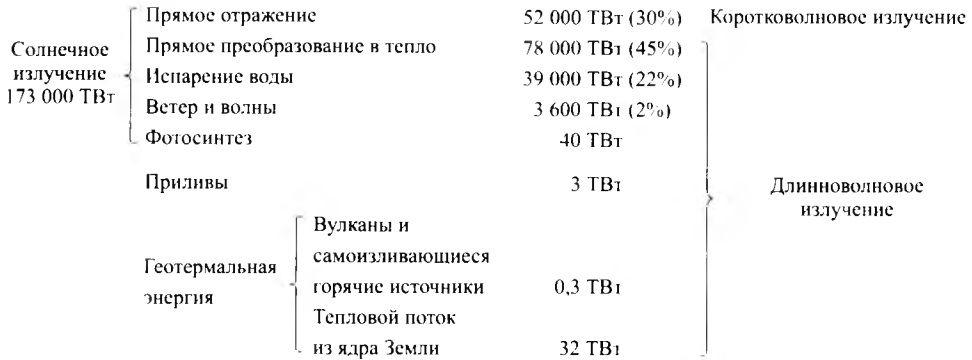


Рис. 1.1. Энергетический баланс Земли

1.5. ТЕМПЫ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ

Темпы преобразования человеком энергии из одного её вида в другой в течение веков непрерывно возрастают. Так, в древние времена человек не умел использовать даже энергию огня. Он получал энергию исключительно через пищу, поглощая в день приблизительно 2000 ккал, что соответствует мощности 100 Вт. Значительно позже, когда люди стали пользоваться огнем, энергетическое потребление увеличилось примерно до 300 Вт в расчете на одного человека.

В Месопотамии (4000 г. до н. э.), где люди занимались примитивным сельским хозяйством, впервые стали использовать энергию животных для транспортировки полезных грузов и подъема воды. Солнечная энергия стала применяться для сушки зерновых культур и для изготовления строительных материалов из глины. Таким образом, энергетическая мощность, которую стал потреблять для своей жизнедеятельности человек, увеличилась примерно до 800 Вт в расчете на одного человека.

Идея о возможности получения полезной энергии с помощью ветра, воды и огня известна с древних времен. Так, энергию ветра стали применять для плавания на небольших парусных лодках еще за 3000 лет до н. э. А первые упоминания о простейших ветряных мельницах относятся к 100 г. н. э. Около 300 г. н. э. ветряные мельницы получили широко распространение в Персии, тогда как в Европе и Китае их начали использовать гораздо позже.



К тем же временам относится описание простейших паровых двигателей, которые предположительно тогда же использовались для привода механических устройств. Витрувиус (Vitruvius), известный римский архитектор, инженер и автор книг, издававшихся во времена героев Александрии, описал принцип работы водяной турбины, которую применяли для подъема воды, шедшей на орошение полей. Вместе с тем, поскольку в древние времена энергетические технологии были достаточно примитивными, люди преимущественно довольствовались собственной силой и силой мышц животных.

К 1200 г. мощность используемой человеком энергии увеличилась до 2 кВт. Это было связано с разработкой новых технологий ведения сельского хозяйства, с использованием каминов для обогрева жилых помещений в зданиях, с изобретением новых технологий производства строительных материалов, а также с активным использованием энергии ветра и воды. Потребление энергии человеком стало расти высокими темпами.

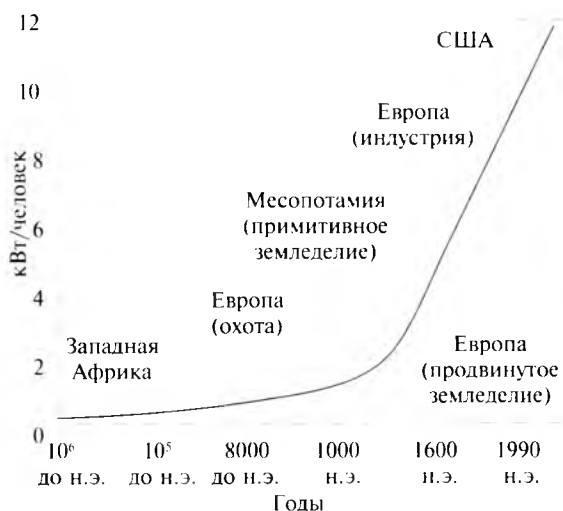


Рис. 1.2. График изменения мощности, потребляемой человеком с течением времени (с древнейших времен до наших дней)

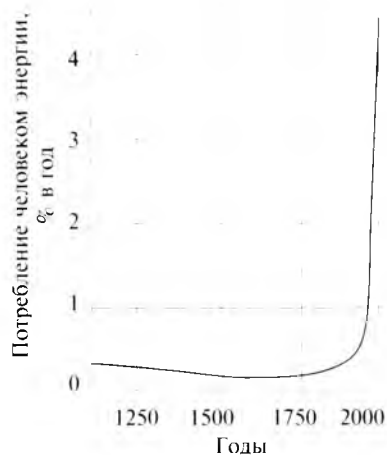


Рис. 1.3. Изменение темпов роста потребления человеком энергии в течение указанного исторического периода

На рис. 1.2 представлена оценка изменения мощности, которую использовал человек для своих нужд с течением времени. Основанные на этих данных результаты оценки изменения темпов использования энергии человеком представлены на рис. 1.3. Хотя точность приведенных данных, очевидно, не является высокой, однако с большой степенью уверенности можно утверждать, что общая тенденция роста характеристик вполне достоверна. Так, до XIX в. темпы

роста использования энергии оставались практически постоянными (менее 1 % в год), после начала промышленной революции темпы роста энергопотребления получили огромное ускорение, и сейчас их увеличение даже вызывает определенное беспокойство.

Одной из основных движущих сил, приведшей к такому резкому увеличению темпов потребления энергии в XX в., стала относительно низкая цена нефти, однако после энергетического кризиса 1973 г. нефть стала сильно дорожать. До кризиса 1973 г. её цена была всего 2–3 долл. за баррель, в 2000 г. уже 10 долл. за баррель, а в 2008 г. её цена превысила 100 долл. за баррель и, по прогнозам экспертов, в недалеком будущем может превзойти 200 долл. за баррель.

Уже в середине прошлого века наступило понимание того, что быстрое исчерпание мировых запасов дешевой нефти может вызвать глобальный экономический кризис. В 1954 г. была учреждена Организация стран-экспортеров нефти (ОПЕК), которая формировалась не как картель для извлечения максимальной прибыли от продажи нефти, а как организация, созданная для «предотвращения хищнического потребления нефти и гарантирующая её разумное гуманное распределение в течение времени, необходимое для создания экономики на основе возобновляемых источников энергии».

Одной из главных задач ОПЕК является регулирование цен на нефть с целью стимулирования развития мировой экономики при одновременном сокращении темпов потребления нефти.

В последние годы важным фактором, стимулирующим рост потребления нефти и цен на нее, стало бурное развитие экономики некоторых развивающихся стран (Китай, Индия и др.). Вместе с тем среднедушевое потребление энергии пока остается в мире неравномерным. Как иллюстрирует рис. 1.4, 72 % населения Земли потребляет в среднем не более 2 кВт/чел. мощности, тогда как 6 % населения индустриально развитых стран потребляет более 7 кВт/чел. мощности.

Представленные данные энергопотребления стран достаточно хорошо соотносятся с их валовым национальным продуктом (ВНП). Оценки показывают, что в среднем на каждый доллар произведенного ВНП приходится около 2,2 Вт мощности, или около 70 МДж энергии в год. Следует отметить, что «энергетическая стоимость» доллара изменяется год от года. Сильное влияние на этот показатель оказывают энергетические и финансовые кризисы, в результате которых «энергетическая цена» доллара резко уменьшается.

Промышленное развитие стран, если использовать прогрессивные технологии эффективного преобразования энергии и энергосбережения, не обязательно должно сопровождаться значительным увеличением среднедушевого уровня энергопотребления. Так, в США и в Европе удельное (в расчете на одного жителя) энергопотребление в последние десятилетия практически не возрастает. Это



связано прежде всего с изменением характера структуры основных производств и изготавливаемой продукции. Так, в США тяжелая промышленность (производство стали и пр.) в конце прошлого века выводилась за пределы страны, тогда как высокотехнологичные и относительно малоэнергоёмкие отрасли (электроника и геновая инженерия) переживали бурный рост.

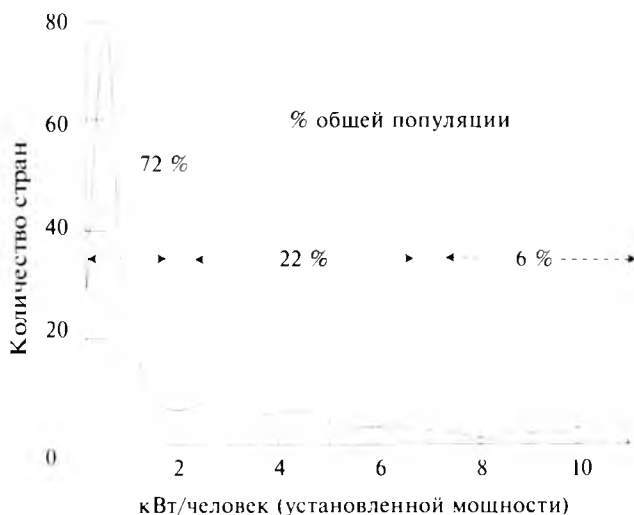


Рис. 1.4. Распределение энергопотребления между странами и населением Земли

Технологические инновации во многом направлены на более эффективное использование энергии. Примерами могут служить лучшее утепление домов, ведущее к сокращению затрат энергии на отопление, повышение КПД двигателей с соответствующим увеличением пробега автомобилей при том же суммарном потреблении бензина. При этом все более широкое применение альтернативных источников энергии снижает потребности в ископаемом топливе для нужд энергетики и промышленности. Так, этанол, который получают из сахарного тростника, может служить отличным автомобильным топливом. Использование термоядерных реакторов, возможно, в будущем также приведет к сокращению потребности в традиционном топливе.

Разработка и создание более эффективных устройств преобразования энергии не дает мгновенного результата в экономии энергии — требуется достаточно длительное время для их широкого внедрения. Реакция экономики на инновационные нововведения имеет значительную временную инерцию. Рассмотрим это на примере автомобильного рынка. Резкое повышение цен на бензин вызвало интерес к более эффективным автомобилям. Однако спрос на них вырос не

мгновенно, поскольку автовладельцы еще длительное время продолжали ездить на старых автомобилях. В результате сокращение потребления автомобильного топлива началось лишь много лет спустя, когда значительная доля парка автомобилей была заменена новыми, более эффективными.

Инвестиции в новые технологии дают эффект от разработки и создания более перспективных и эффективных систем со значительной временной задержкой. Оценить характерные времена задержек позволяет исследование функции проникновения на рынок (market penetration function), более подробно рассматриваемой в § 1.7.

1.6. РОСТ НАРОДОНАСЕЛЕНИЯ

В предыдущем параграфе были рассмотрены темпы роста использования энергии в расчете на одного человека. Ясно, что суммарное энергопотребление пропорционально численности населения Земли, которая также растет ускоренными темпами¹⁾.

Резкий рост населения планеты является одной из серьезнейших проблем. Сейчас ежегодная скорость прироста населения планеты составляет около 1,4 % в год. И согласно прогнозам к 2010 г. население Земли станет равным 7 млрд человек. Эта тенденция сохранится даже в том случае, если прямо сейчас каждый житель Земли согласится иметь не более двух детей в семье. При выполнении таких «обязательств» населенность Земли стабилизируется на уровне 11 млрд человек лишь к 2050 г. Такое ограниченное увеличение численности населения вызовет рост спроса на энергию примерно на 1,4 % в год.

Если к 2050 г. каждый из 11 млрд жителей будет иметь потребности в энергии (в смысле установленной мощности) на уровне современного жителя США (11 кВт), то общее энергопотребление вырастет до 122 ТВт, что в 15 раз больше современного энергопотребления (около 8 ТВт). Такой рост производства энергии возможен исключительно при использовании инновационных технологий и более эффективного преобразования энергии.

Более реальный сценарий развития событий будет иметь место, если средний уровень энергопотребления к 2050 г. будет равен 5 кВт/чел. При этом энергопотребление в 2050 г. составит 65 ТВт, что тоже достаточно много. Если же средний уровень энергопотребления будет всего 2 кВт, то в середине этого века энергопотребление окажется на уровне 26 ТВт. Сегодня достаточно сложно представить себе, каким образом можно обеспечить 11 млрд жителей Земли таким количеством энергии. Одним из способов решения проблемы роста населения видится резкое ограничение рождаемости в перенаселенных районах.

Необходимость ограничения рождаемости имеет и другую немаловажную причину. Сегодня для сельскохозяйственных нужд используется около 10 %

¹⁾ 10 декабря 1999 г., по данным ООН, родился 6-миллиардный житель Земли



всех земель на планете, так называемые пахотные земли. На большей части выращиваются зерновые культуры. То есть около 15 млн квадратных километров, или $1,5 \cdot 10^9$ га земли отведены для сельского хозяйства. В конце XX в. 1 га земли обеспечивал продовольствием около пяти жителей. Таким образом, сельское хозяйство могло бы обеспечить продовольствием только 7,4 млрд человек. При увеличении численности населения до 11 млрд потребуются большие сельскохозяйственные площади. Кроме того, одним из важных для сельского хозяйства факторов является использование азота: для производства 1 кг протеинов требуется 1 кг азота. Хотя азот и является одним из основных компонентов воздуха, растения не могут брать его оттуда напрямую: требуется внесение в почву специальных азотных удобрений. Внесение азотных удобрений может увеличить продуктивность сельскохозяйственных почв в несколько раз.

Главным компонентом для производства азотных удобрений служит аммиак. Производство удобрений является достаточно энергоемким, и его необходимое развитие приведет к соответствующему росту энергопотребления.

1.7. ФУНКЦИЯ ПРОНИКНОВЕНИЯ НА РЫНОК

Новые технологии и устройства, конкурируя с уже имеющимися на рынке, не могут сразу занять значительную долю рынка из-за влияния большого числа факторов. Рассмотрим вопрос о том, каким образом происходит внедрение инновационных товаров на рынок, т. е. как изменяется спрос на них с течением времени.

Пусть f — это часть максимального уровня внедрения, который может иметь новый товар на рассматриваемом рынке. С течением времени f увеличивается от нуля до значения, равного или меньшего единицы. После достижения уровня, равного единице, данная технология или устройство становятся «старыми» и их нужно заменять более новыми. В ходе замены старого изделия f уменьшается от единицы до нуля.

График f в зависимости от времени, построенный по эмпирическим данным, представляет собой S-образную кривую, представленную на рис. 1.5 (слева). Время внедрения на рынок ΔT , определяется как $\Delta T = (t_h - t_l)$, где t_h — это время, за которое функция f становится равной $0,5 = f_h$, и t_l — это время, за которое функция f изменяется от нуля до $0,1 = t_l$. Величина ΔT может иметь отрицательное значение в том случае, когда данная технология устаревает и её заменяют новой. В этом случае она называется **временем вывода** с рынка. Фишер (Fisher, 1971) и При (Pri, 1973) показали, что зависимость $\ln \frac{f}{1-f}$ от времени представляет собой линейную функцию, возрастающую с течением времени. На рис. 1.5 (справа) показано, как эмпирические данные коррелируют с данными,

полученными по теории Фишера–При. На данном графике представлена кривая внедрения на рынок сталелитейной технологии кислородного дутья в четырех различных странах. Прямые линии на графике изображают функцию, полученную по уравнению

$$\ln \frac{f}{1-f} = at + b, \quad (1)$$

где константы a и b характеризуют особенности рынка и конкретную технологию. Можно ожидать, что темп продвижения технологии на рынок, $\frac{1}{f} \frac{df}{dt}$, будет пропорционален разности $(1-f)$ для участка, соответствующего началу продвижения на рынок:

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dt} = a(1-f). \quad (2)$$

Уравнение (2) полностью удовлетворяет эмпирическим данным графика 1.5 (справа) и данным, полученным из уравнения (1), поскольку последнее является интегралом первого.

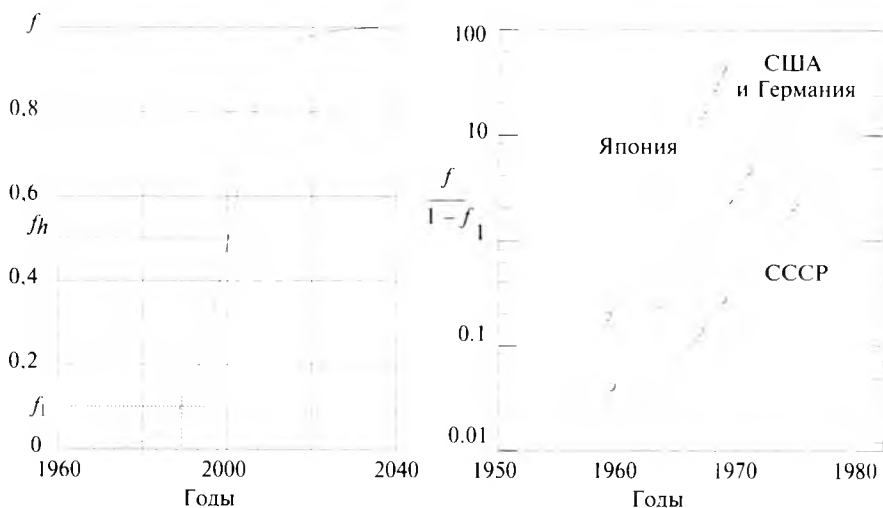


Рис. 1.5. Типичная функция проникновения на рынок (слева). Функция внедрения новой сталелитейной технологии в различных странах (справа) по фактическим данным и по закону Фишера–При

Величины a и b зависят от самой технологии и от рынка, на который она вводится. В общем случае в уравнении Фишера–При можно избавиться от постоянных a и b .



Для $t = t_h, f = 0,5$

$$\ln \frac{f}{1-f} = at_h + b = 0, \text{ или } b = -at_h. \quad (3)$$

Для $t = t_1, f = 0,1$

$$\ln \frac{f}{1-f} = at_1 + b = -2,2 \quad (4)$$

Совместим полученные уравнения:

$$2,2 = a(t_h - t_1) = a\Delta t, \text{ или } a = \frac{2,2}{\Delta t}. \quad (5)$$

Таким образом, формула для функции проникновения новой технологии на рынок может быть записана в следующем виде:

$$\ln \frac{f}{1-f} = 2,2 \frac{(t - t_h)}{\Delta t}. \quad (6)$$

Уравнение (6) представляет собой функцию от безразмерной независимой переменной $(t - t_h)/\Delta t$. Оно дает возможность отобразить данные для зависимостей с различными коэффициентами a и b на одном графике. Пример такого графика показан на рис. 1.6. Видно, что 17 эмпирических точек для различных продуктов и рынков имеют достаточно малый разброс относительно кривой Фишера–При.

На рис. 1.5 показана скорость внедрения метода кислородного дутья на рынках Японии (5 лет), Германии и США (6 лет) и СССР (8 лет). Скорость внедрения в некоторой степени зависит от особенностей страны, определяющих внедрение новых технологий (например, от особенностей технической политики и законодательства в этой области), и от технических возможностей замены старых технологических линий новыми.

Закон продвижения новой продукции на рынок применим также и для энергетических технологий. На рис. 1.7 показано изменение предложения различных источников энергии на рынке США. Из графика видно, как к концу XIX в. человек переходит от использования дров к использованию угля в качестве основного топлива.

Уголь после достижения максимума использования в середине XX в. начинает вытесняться нефтью и природным газом. Как видно, ввод и вывод энергетических продуктов с рынка занимают гораздо большее время, чем для большинства остальных товаров и технологий. В табл. 1.3 показано характерное время продвижения и вывода с рынка различных источников энергии (время вывода имеет обратный знак).

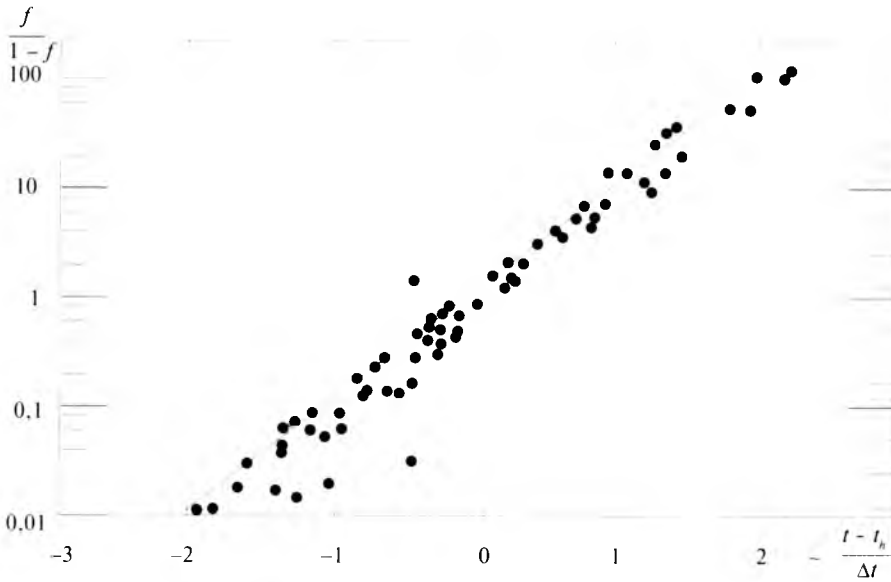


Рис. 1.6. График Фишера–При и эмпирические данные

Таблица 1.3. Время продвижения и вывода с рынка различных источников энергии

Дерево	–38 лет
Уголь	38 лет
Уголь	–50 лет
Нефть	30 лет

Таблица 1.4. Коэффициенты Фишера–При для дерева, угля и газа

Энергоноситель	a	b
Дерево	–0,0585	110,20
Уголь	–0,0439	85,18
Газ	–0,0426	–84,64

Рассмотрим период времени с началом в 1920 г. Дерево, уголь и природный газ характеризуются данными, полностью соответствующими модели Фишера–При. В течение этого периода потребление энергии, производимой гидроэлектростанциями, остается примерно постоянным и составляет около 3,6 % общего



энергопотребления. Регрессионные коэффициенты Фишера–При для древесины, угля и газа имеют значения, приведенные в табл. 1.4. Поскольку для каждого момента времени $\sum f = 1$, часть рынка, занимаемая нефтью, может быть определена путем вычитания из единицы других частей рынка, относящихся к другим источникам энергии. График для нефти построен на рис. 1.7 с использованием именно такого подхода.

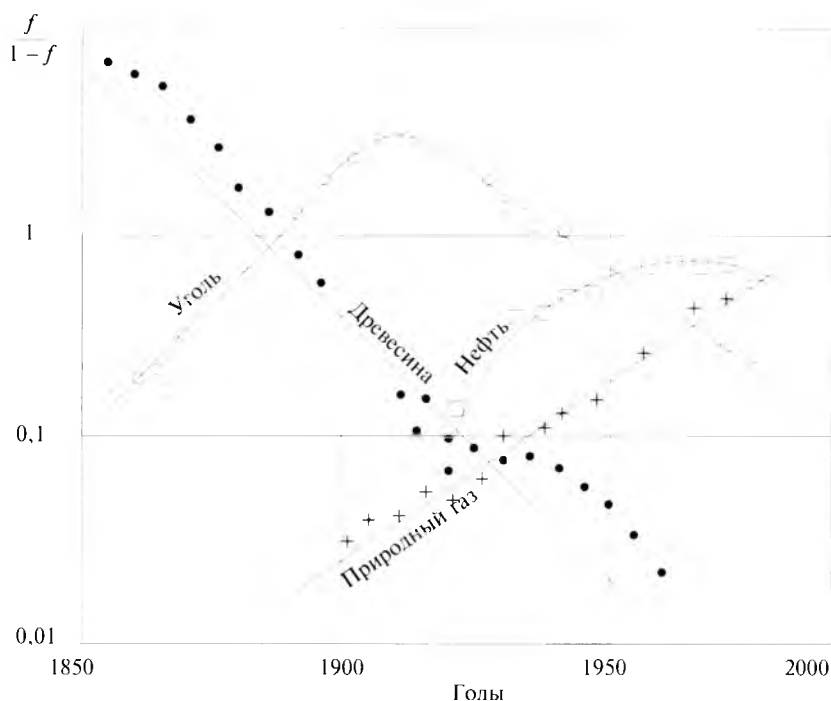


Рис. 1.7. Изменение предложения различных источников энергии на рынке США в течение XIX и XX вв.

Коэффициенты Фишера–При были получены на основе данных за период с 1920 по 1950 гг., остальная информация — путем экстраполяции линейных зависимостей. Расчетная кривая для нефти показывает, что снижение потребления нефти должно было начаться в 1970 г., что и случилось в действительности. Чрезвычайно интересен тот факт, что снижение уровня потребления нефти начиная с 70-х годов могло бы быть предсказано еще в 1950 г., т.е. до создания ОПЕК! Таким образом, можно прийти к выводу, что снижение потребления нефти должно было произойти независимо от действий ОПЕК! Создание ОПЕК повлияло лишь на уровень цен на нефть и другие энергоресурсы!

1.8. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ ПЛАНЕТЫ ЗЕМЛЯ

В §1.5 было показано, что удельное энергопотребление в расчете на одного жителя в XX в. значительно увеличилось. Учитывая рост народонаселения планеты (§ 1.6) стоит задуматься о том, к каким последствиям это может нас привести и смогут ли сохраняться эти тенденции в будущем. Для того чтобы рассмотреть эту проблему, прежде всего, следует оценить, какими энергетическими ресурсами располагает наша планета и как мы должны использовать эти ресурсы сегодня.

На рис. 1.8 показаны доступные на нашей планете источники энергии. Они делятся на возобновляемые и невозобновляемые.



Рис. 1.8. Энергетические ресурсы Земли

Геотермальная энергия достаточно давно стала использоваться в таких странах, как Исландия, Новая Зеландия, США и Россия. Однако, к большому сожалению, её значительный вклад в общую выработку энергии в глобальных масштабах не представляется технически возможным.



Гравитационная энергия — это энергия, которую несут в себе приливы и отливы (см. гл. 16). Установки для её преобразования построены во Франции, России и в других странах. Недостатком этого источника является то, что энергия приливов и отливов эффективно может быть использована лишь в ограниченном количестве географических точек на земном шаре, где высота приливов достигает нескольких метров.

Среди возобновляемых источников энергии (ВИЭ) лидирующее место занимает энергия солнечного излучения. Солнечная энергия доступна повсеместно в достаточно больших суммарных количествах, однако, к сожалению, при относительно небольшой плотности излучения в расчете на единицу площади приемника, что затрудняет ее экономически эффективное практическое использование. Небольшую часть солнечного излучения, поступающего на Землю, поглощают растения для фотосинтеза. Из перегнивших растений в течение миллиардов лет образуются уголь, нефть и газ. Оценки запасов органических топлив (так же как и ядерного топлива) чрезвычайно неопределенны и, безусловно, запасы недооценены в связи с недостаточными геологическими изысканиями. В табл. 1.5 приведены данные о разведанных запасах ископаемого органического топлива, а в табл. 1.6 показаны разведанные запасы материалов, из которых энергия может быть получена путем ядерного деления. В эти оценки не включены запасы бывшего СССР и Китая.

Таблица 1.5. Разведанные запасы ископаемого углеводородного топлива, ЭДж

Метан (гидраты)	Более 100 000 (1998 г.)
Уголь	39 000 (2002 г.)
Нефть	18 900 (2002 г.)
Газ	15 700 (2002 г.)
Сжиженные газы	2 300 (2002 г.)
Горючие сланцы	16 000

Таблица 1.6. Разведанные запасы материалов, которые могут быть использованы в ядерных реакторах деления (без учета запасов бывшего СССР и Китая), ЭДж

^{235}U	2 600
^{238}U	320 000
^{232}Th	11 000

Величины, приведенные в табл. 1.5 и 1.6, возможно, далеки от истины, однако их можно использовать для оценки нижнего предела запасов ископаемого топлива. Специалисты, которые занимались оценкой этих величин, старались быть достаточно консервативными и оперировали только проверенными дан-



ными. В качестве примера можно сказать, что утвержденные запасы природного газа в 1976 г. оценивались в 2200 ЭДж, тогда как в 2002 г. эта оценка возросла более чем в 2 раза и составила 5500 ЭДж.

Метановые клатраты

Clathra — от лат. клеть.

Атомы в молекулах некоторых веществ могут группироваться определенным образом, образуя замкнутые структуры с внутренней полостью. Наиболее распространенной структурой являются так называемые «глобулы» (бакиболы) молекул, содержащих в себе 60 атомов углерода, которые группируются в полые сферы, способные присоединять к себе некоторое количество других веществ. Они были открыты в 1980 г. при изучении различных «полых» молекул. При определенных условиях вода может замерзать, формируя замкнутую решетку, содержащую иногда 20, а чаще 46 молекул. Эта структура является нестабильной, если в поллой центральной части «большей молекулы» не будет присутствовать некоторое количество молекул газа (именно поэтому кристаллы льда легко разрушаются). Бакиболы могут захватывать молекулы таких газов, как метан, этан, пропан, изобутан, *n*-бутан, азот, углекислый газ и сероводород.

Кристалл льда, содержащий в себе 46 молекул воды, способен захватить до 8 «гостевых» молекул газа (соотношение вода : газ равно 5,75 : 1). В природных месторождениях метан является наиболее распространенным газом и представляет наибольший интерес с энергетической точки зрения. Практически 96 % всех имеющихся на Земле бакибул полностью заполнены газом. Эти твердые гидраты называются еще **клатратами**. Разработка способов извлечения газа из клатрат, которые имеют достаточно широкое распространение, вызывает особый интерес для перспективной энергетики.

Плотность клатрат составляет около 900 кг/м³. Метан в них находится под довольно большим давлением (см. задачу 1.27). Большое количество клатратных образований находится на дне Мирового океана. Хотя они и обладают невысокой плотностью, они не всплывают на поверхность, поскольку находятся под морскими донными отложениями и сдерживаются ими.

Клатратные образования формируются при высоком давлении и низких температурах в морских глубинах и находятся в стабильном состоянии при таких условиях. Метан образуется в них в результате анаэробного сбраживания падающих на дно моря остатков органических веществ (см. гл. 13).

На данный момент какой-либо приемлемой технологии извлечения метана из клатратных образований не разработано. Предлагаемые способы ориентированы на дестабилизацию клатратных структур следующими методами:

- 1) увеличением температуры клатратного образования;
- 2) уменьшением давления;
- 3) введением метанола или других клатратных ингибиторов.

Последний процесс вряд ли приемлем с точки зрения сохранения окружающей среды. Существует ряд опасностей, связанных с извлечением метана из донных клатратных образований и другими методами. Наиболее существенной из них является опасность вероятных утечек метана в атмосферу, что приведет к усилению парникового эффекта на Земле.



Информация об утвержденных запасах органических топлив периодически публикуется, например, в журнале *Oil and Gas Journal*.

Реальные запасы нефти, природного газа и угля, безусловно, существенно больше, чем приведено в таблице. Разведочные работы ведутся на всех континентах, что время от времени приводит к открытию новых крупных месторождений.

Отдельной строкой в табл. 1.5 показаны запасы гидратного (связанного) метана (methane clathrate), оценка которых является весьма приближенной. Существует мнение, что реальные запасы такого метана на несколько порядков больше, однако мы пользуемся консервативными оценками.

1.9. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

Распределение использования различных источников энергии, включая возобновляемые, по данным на 2001 г. для всего мира и для США в частности показано на рис. 1.9 и 1.10. Распределение используемых в США источников энергии практически не отличается от среднемирового, что неудивительно, поскольку энергетика США представляет собой значительную часть общемировой энергетики.

На рис. 1.11 показано, что в 1997 г. только 12 % электроэнергии, вырабатываемой в США, приходилось на возобновляемые источники энергии, причем 83 % из них приходилось на традиционные крупные гидроэлектростанции.

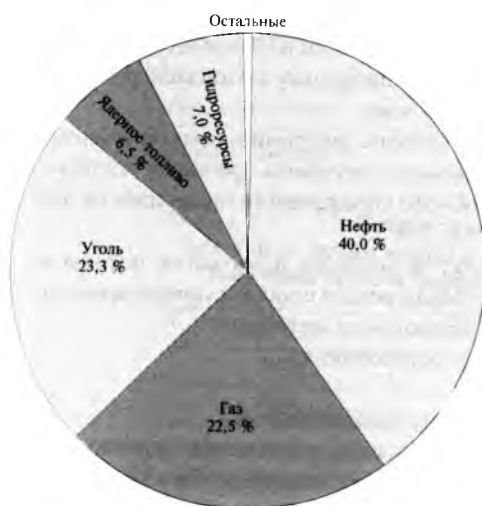


Рис. 1.9. Распределение использования источников энергии в мире



Рис. 1.10. Распределение использования источников энергии в США

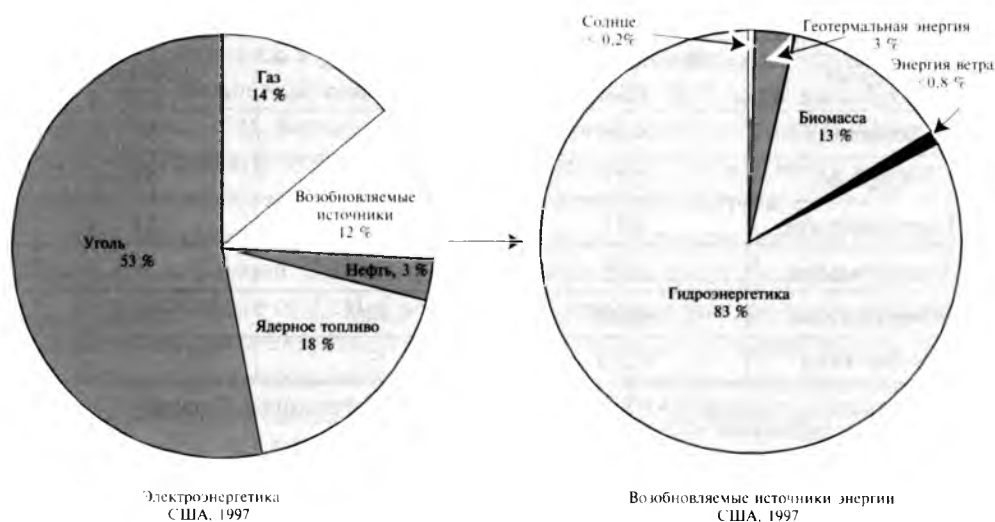


Рис. 1.11. Выработка электроэнергии в США (из SCIENCE. 285, P. 880, 30 JUL, 99)

Из возобновляемых источников энергия ветра и солнца используется меньше, чем геотермальная энергия. Второе место после гидроэнергии среди возобновляемых источников энергии занимает биомасса (13 %)¹.

1) Прим. ред. К 2008 г. ситуация с использованием возобновляемых источников энергии в мире и в США существенно изменилась. Установленная мощность электрогенерирующих установок на ВИЭ (без крупных ГЭС) в 2007 г. достигла 240 ГВт. Это составляет 5 % суммарной мощности всех электрогенерирующих установок, действующих в мире. Вклад ВИЭ в мировое производство электроэнергии достиг 3,4 %. Производство электроэнергии от ВИЭ достигло 1,4 электроэнергии, вырабатываемой всеми АЭС. Суммарная мощность сетевых ветростанций в 2007 г. превысила 100 ГВт, ежегодное наращивание мощностей за последние 5 лет составляло около 30 % в год. Суммарная мощность фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии в 2007 г. достигла 7,7 ГВт, ежегодный рост 50 %, 1,5 млн домов в мире оснащено ФЭП. Суммарная тепловая мощность установок солнечного теплоснабжения в мире достигла 120 ГВт (более 160 млн м² солнечных коллекторов), солнечное горячее водоснабжение имеют более 50 млн домов в мире, ежегодные темпы роста 19 %. Производство биотоплив (этанол и биодизель) в 2007 г. достигло 53 млрд л, что составляет около 4 % от ежегодного мирового потребления бензина. Темпы роста производства биодизеля более 50 % в год. В 30 странах мира действует более 2 млн тепловых насосов, утилизирующих природное и сбросное тепло и обеспечивающих тепло- и холодоснабжение зданий. Доля развивающихся стран в использовании ВИЭ составляет менее 40 %. Более 60 % приходится на развитые страны. В сфере ВИЭ в мире действуют сотни малых, средних и крупных компаний. Капитализация наиболее крупных 140 специализированных компаний в 2007 г. превысила 100 млрд долл. Создано около 2,5 млн рабочих мест. 66 стран имеют специальные программы по развитию ВИЭ, приняли целевые индикаторы их развития на перспективу. Так, парламент ЕС в 2007 г. утвердил показатель вклада ВИЭ в энергобаланс ЕС в 2020 г. — 20 % и к 2040 г. — 40 %! В 60 странах принято специальное законодательство, стимулирующее развитие ВИЭ. Как правило, установлены льготные тарифы выдачи энергии в сеть (feed-in tariffs), в 40 странах приняты пакеты специализированных стандартов в области ВИЭ. Основными стимулирующими развитие ВИЭ мотивами в большинстве стран являются соображения энергетической и экологической безопасности.

1572290



Таблица 1.7. Использование энергии в США, 2001 г.

Энергия	Использование, ЭДж	Мощность, ГВт	КИУМ, %
Тепловая	9,69	600	51,1
Ядерная	2,71	98	87,6
Гидравлическая	0,97	99	31,1
Геотермальная	0,26	—	—
Энергия ветра	0,0208	4,28*)	15,4
Другие виды	0,015	—	—

* Данные взяты из источников AWEA (American Wind Energy Association). Остальные данные — из EIA (Energy Information Administration).

Для всех источников энергии стоимость технологического оборудования, как правило, пропорциональна установленной мощности, в то время как выручка от продажи энергии пропорциональна количеству выработанной энергии. **Коэффициент использования установленной мощности (КИУМ)** энергоустановки представляет собой отношение выработанной за определенный период времени энергии к той энергии, которая могла бы быть получена, если бы электростанция все это время работала непрерывно на номинальном режиме (табл. 1.7).



Рис. 1.12. Потребители энергии в США

Атомные электростанции имеют самый высокий КИУМ, тогда как ветроэлектростанции — самый низкий из всех представленных в таблице. Это связано с нестабильностью скорости ветра. КИУМ для солнечных установок также



невысок, поскольку они не работают в ночное время, и поступление солнечной радиации изменяется в течение дня, а также с изменением погодных условий.

В США жилищный сектор потребляет только 20 % всей вырабатываемой энергии (рис. 1.12). Большая часть этой энергии идет на обогрев жилых помещений. Эти затраты можно значительно уменьшить, если строить хорошо теплоизолированные дома с эффективными системами обогрева.

Тепловые выбросы электростанций можно использовать для нужд теплоснабжения. Так, в Швеции, Дании и в России широко распространено централизованное теплоснабжение от ТЭЦ. Средний КПД тепловых электростанций в Швеции при производстве электроэнергии составляет около 29 %, однако дополнительно 24 % от энергии топлива на этих станциях идет на нагрев воды, поступающей в систему районного отопления. Таким образом, потери местных ТЭЦ составляют только 47 %. В США эффективность тепловых электростанций составляет в среднем всего 32 %, т. е. 68 % энергии выбрасывается в окружающую среду. Централизованное теплоснабжение требует размещения электростанций не вдалеке от густонаселенных районов. Ясно, что использовать АЭС для централизованного теплоснабжения проблематично по причинам безопасности, а крупные электростанции на угле — по экологическим причинам (выбросы последних сильно загрязняют окружающую среду). В то же время энергоустановки на топливных элементах (см. гл. 7) можно устанавливать даже в центре городов, поскольку они практически бесшумны и не дают вредных выбросов в атмосферу.

Транспортный сектор, использующий 25 % энергоресурсов, является также привлекательным для внедрения новых, эффективных технологий. Сегодня уже создаются автомобили на топливных элементах, которые не загрязняют окружающую среду и имеют высокую эффективность. Однако пока их существенным недостатком остается низкий ресурс и довольно высокая стоимость.

1.10. ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ

Как отмечалось выше, в будущем энергопотребление будет только увеличиваться. В настоящее время 85 % всех энергоустановок работают на ископаемом органическом топливе. Было также показано, что запасы ископаемых источников энергии на Земле достаточно велики и в принципе могли бы обеспечить большую часть энергетических нужд человечества и в текущем веке. Так в чем же тогда проблема?

Наиболее доступные месторождения дешевых и легко извлекаемых из земных недр нефти и природного газа в настоящее время уже почти исчерпаны. Увеличение добычи требует все больших затрат, которые будут неуклонно возрастать. Таким образом, одна часть проблем является экономической. Другая часть проблем — политическая. Большая часть энергии, потребляемая развитыми



странами, импортируется из других регионов мира, и поэтому встает вопрос об энергетической безопасности этих стран. Существуют также определенные технологические трудности, связанные с необходимостью разведки и добычи ископаемого топлива в удаленных районах. Однако главной все-таки представляется экологическая проблема. Поскольку ископаемое органическое топливо все еще остается наиболее дешевым источником энергии, то большинство энергетических объектов работает именно на нем. Это приводит к огромным выбросам вредных веществ в атмосферу, и мы быстро приближаемся к ситуации, когда это может вызвать катастрофические последствия.

В результате сжигания углеводородного топлива в атмосфере растет содержание углекислого газа, увеличившееся с 270 промилле в 1800 г. до 365 промилле в настоящее время. Рост концентрации углекислого газа ведет к нарушению радиационного баланса Земли и потеплению климата. Для объективности следует отметить, что некоторые специалисты и ученые считают, что данная проблема не является существенной. Вместе с тем мы наблюдаем, что толщина льда на Северном полюсе только за несколько последних десятилетий уменьшилась на 40 %. В летнее время даже на самом Северном полюсе стали появляться «дыры» во льду, чего не отмечалось ранее.

Исходя из предположения, что увеличение концентрации CO_2 в атмосфере ведет к глобальному потеплению, некоторые «специалисты» предлагают для стабилизации температуры увеличить выбросы диоксида серы в атмосферу, так как этот газ имеет охлаждающий эффект. Ясно, однако, что это приведет к увеличению выпадения кислотных дождей, и данная идея является такой же абсурдной, как и идея нагружать камнями поднимающуюся часть тонущей лодки с целью её балансировки.

Подавляющее большинство специалистов и ученых придерживаются теории, по которой увеличение содержания углекислого газа в атмосфере приводит к повышению средней температуры Земли. Содержание диоксида углерода в атмосфере становится год от года все больше, что усиливает парниковый эффект. Вместе с тем строго доказать, что в конце концов это приводит к увеличению температуры Земли, не очень просто. Существует ряд природных механизмов, которые при увеличении количества парниковых газов в атмосфере могут привести и к понижению температуры. Один из таких механизмов состоит в следующем. В результате парникового эффекта в экваториальных районах возрастет испарение воды с океанской поверхности. Повышение концентрации водяных паров в атмосфере и миграция влаги к полюсам могут вызвать увеличение снежных осадков, что может повлиять на альбедо земной поверхности и привести к снижению поглощения солнечной энергии и охлаждению земной поверхности.

Некоторые ученые и инженеры предлагают регулировать выбросы вредных веществ в атмосферу путем использования технологий, уменьшающих или, по

крайней мере, стабилизирующих вредные выбросы диоксида углерода в атмосферу. Выбросы могут быть сокращены путем уменьшения общего энергопотребления (нереалистичный вариант), путем использования альтернативных источников энергии, а также путем повышения эффективности энергоустановок, обеспечивающим увеличение выработки полезной энергии при снижении выделения углекислого газа.

При сжигании 1 кмоль метана CH_4 наряду с образованием основных продуктов реакции — углекислого газа и воды — выделяется 889,6 МДж тепла. Одновременно образуется 1 кмоль углерода. При сгорании 1 кмоль *n*-гептана C_7H_{16} выделяется 4820 МДж теплоты и 7 кмоль CO_2 , т.е. в этом случае 1 кмоль углекислого газа выделяется при выработке 688,6 МДж энергии. Приведенный пример показывает, что чем больше атомов углерода содержит сжигаемый углеводород, тем большее количество CO_2 будет выделяться в расчете на одинаковое количество получаемой теплоты. Именно поэтому для снижения выбросов CO_2 предпочтительнее использовать метан вместо нефти и нефть вместо угля.

Альтернативные источники энергии в настоящее время пока имеют высокую стоимость и с трудом составляют конкуренцию ископаемым органическим топливам.

Одним из рассматриваемых путей уменьшения экологической опасности является утилизация углекислого газа, так называемое «секвестирование» диоксида углерода. Однако прежде чем думать о создании технологий по утилизации углекислого газа, следует проанализировать, в каком виде может храниться углерод.

В табл. 1.8 показано содержание углерода в различных природных формах.

Таблица 1.8. Запасы углерода на Земле, кг

В океане	$45 \cdot 10^{15}$
Ископаемое топливо	$10 \cdot 10^{15}$
Органическая материя	$2,4 \cdot 10^{15}$
В атмосфере	$0,825 \cdot 10^{15}$

Методы уменьшения уровня выбросов CO_2 могут быть следующими.

1.10.1. Биологический метод снижения выбросов CO_2

В процессе фотосинтеза, происходящем в растениях, CO_2 , находящийся в атмосфере, преобразуется в кислород и углерод. Последний необходим для роста растения. Если впоследствии сжечь это растение, не давая ему перегнить (с бесполезным выделением CO_2 назад в атмосферу), то можно получить полезную энергию и уменьшить содержание углекислого газа



в атмосфере. Однако этот биологический метод секвестрирования углекислого газа в атмосфере может иметь лишь ограниченные масштабы, поскольку скорость биологического разложения углекислого газа с образованием углерода невелика и составляет в масштабах планеты только около $0,002 \cdot 10^{15}$ кг углерода в год.

Атмосферный углерод

Сколько же все-таки углерода содержится в атмосфере?

Площадь поверхности Земли равна $510 \cdot 10^{12}$ м², а высота атмосферы около 8800 м. (см. § 2.20 «Закон Больцмана» в гл. 2). Следовательно, объем атмосферного воздуха, приведенный к атмосферному давлению, $510 \cdot 10^{12} \cdot 8800 = 4,5 \cdot 10^{18}$ м³.

На сегодняшний день концентрация содержащегося в атмосфере CO₂ около $13,5 \cdot 10^{-6}$ кмоль/м³. Таким образом, в атмосфере содержится $13,5 \cdot 10^{-6} \cdot 4,5 \cdot 10^{18} = 61 \cdot 10^{12}$ кмоль углекислого газа, т. е. $61 \cdot 10^{12}$ кмоль углерода. Так как атомная масса углерода составляет 12 дальтон, масса атмосферного углерода равна $0,73 \cdot 10^{15}$ кг. Это сравнимо с данными табл. 1.8.

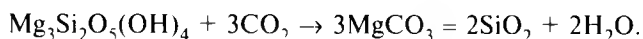
Есть более простой способ определить содержание CO₂ в атмосфере. Давление атмосферного воздуха на уровне моря равно 1 кг/см², или 10^4 кг/м². Следовательно, общая масса атмосферы $510 \cdot 10^{12} \cdot 10^4 = 510 \cdot 10^{16}$ кг. Из неё $360 \cdot 10^{-6}$ кг приходится на диоксид углерода и 12/44 — на углерод. Отсюда масса углерода, содержащегося в атмосфере, равна $510 \cdot 10^{16} \cdot 365 \cdot 10^{-6} \cdot 12/44 = 0,51 \cdot 10^{15}$ кг. Этот результат сравним с предыдущим.

1.10.2. Минеральный метод

Диоксид углерода может выводиться из воздуха путем образования карбонатов (преимущественно магния и кальция). Он извлекается из воздуха в результате реакции с силикатами. Однако этот естественный процесс протекает слишком медленно по сравнению с существующими темпами эмиссии углекислого газа в энергоустановках.

Имеются предложения использовать силикаты магния для поглощения диоксида углерода из зоны горения углеводородного топлива. Огромные запасы оксида магния, обогащенного силикатами, существуют в форме оливинов (хризотитов) и серпентинов.

Для серпентинов соответствующая реакция выглядит следующим образом:



Заметим, что конечные продукты реакции существуют в природе в большом количестве.

Для того чтобы сделать предлагаемый метод технологически и экономически приемлемым, нужны основательные научные разработки в этой сфере.

1.10.3. Метод подземного хранения

Углекислым газом можно заполнять естественные подземные хранилища так же, как это делается для долгосрочного хранения нефти уже более 50 лет. Количество выбрасываемых продуктов сгорания органического топлива в энергетических установках сегодня столь велико, что они могут быть подвергнуты такой утилизации в первую очередь. При этом важной технической задачей является отделение диоксида углерода от остальных продуктов сгорания. Эта задача не имеет простого технологического решения. Один из возможных подходов состоит в следующем. Для сжигания топлива в качестве окислителя вместо воздуха можно использовать чистый кислород, выделяемый из воздуха достаточно хорошо отработанными на сегодня методами. В этом случае продуктами сгорания топлива будут преимущественно водяной пар и CO_2 . При высоком давлении и высокой температуре они направляются в турбину, где расширяются, производя работу. При этом температура продуктов снижается, водяной пар конденсируется, а углекислый газ остается в газообразном состоянии. Отделенный CO_2 можно сжать примерно до 200 атм и направить в подземное хранилище.

Следует отметить, что использование кислорода в качестве окислителя позволяет существенно повысить температуру продуктов сгорания и соответственно КПД энергоустановок. Однако в настоящее время пока не существует турбин, способных работать при температурах больше 3000 °С.

1.10.4. Подводная система утилизации

Правительство Норвегии установило достаточно высокий налог на выбросы углекислого газа. Эти деньги пошли на создание специальной экспериментальной подводной системы его утилизации. В этой системе жидкий диоксид углерода под большим давлением закачивается в море на большую глубину. В жидком состоянии CO_2 может храниться длительное время. Но для того чтобы создать такую систему и сделать её экономически приемлемой, требуется проведение дополнительного большого объема исследований и разработок.

1.11. ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГИЯ

Химические виды топлива, такие как метан и нефть, выделяют энергию за счет того, что молекулы перегруппировываются в конфигурации с меньшей внутренней энергией. При этом выделяется энергия молекулярных связей, измеряемая десятками мегаджоулей на киломоль. Когда перестройке подвергаются компоненты не молекул, а атомов, то выделяется энергия, на несколько



порядков большая (ГДж/кмоль). Это связано с тем, что энергия внутриатомных связей существенно больше, чем молекулярных.

Внутренняя структура атомов может изменяться различными способами:

1. Атомное ядро бомбардируется нейтроном, который им поглощается с образованием нового атома.
2. Структура атома может измениться при спонтанном излучении им электрона (β -излучение) или ядра гелия (α -излучение). При таком радиоактивном распаде, связанном с выделением энергии могут работать, например, радиоизотопные термоэлектрические генераторы (RTG), о которых будет рассказано позже.
3. Атомы с большим атомным числом могут распадаться на несколько атомов с меньшим атомным числом. Этот процесс называется ядерным распадом и может принципиально происходить лишь для веществ с атомным числом Z больше 26.
4. Атомы с малыми атомными числами могут соединиться в один новый более тяжелый атом с выделением энергии. Этот процесс называется ядерным синтезом и может иметь место лишь для атомов с атомным числом меньше 26¹⁾.

Ядерная энергетика заработала себе плохую репутацию после ряда аварий на атомных электростанциях, крупнейшая из которых была в Чернобыле. Но, несмотря на это, атомные электростанции продолжают использовать во многих странах. В начале текущего века установленная мощность АЭС в США составляла 98 ГВт, вслед за ними шли Франция 60 ГВт (1996 г.) и Япония 42 ГВт (1996 г.)

Коэффициент использования установленной мощности атомных электростанций имеет очень высокое значение по сравнению с другими типами станций и составляет, как правило, не менее 70 %. В США на АЭС вырабатывается около 18 % всей электроэнергии, а во Франции — более 76 %, в Японии — 33,4 %.

В 2000 г. Германия приняла решение вывести из эксплуатации 19 атомных электростанций. Решение было связано прежде всего с тем, что данные станции выработали свой ресурс, проработав более 32 лет. Сегодня большое число АЭС в Германии выработали более половины своего ресурса, и их тоже вскоре придется выводить из эксплуатации. Ввод новых ядерных энергоблоков пока не осуществляется в связи с протестным общественным мнением.

Стоимость ядерной электроэнергии достаточно высока. Так, в 1996 г. в США стоимость электроэнергии, получаемой от АЭС, составляла 7 центов за 1 кВт · ч, тогда как стоимость электроэнергии, получаемой от электростанции, работающей на природном газе, была всего 3 цента за 1 кВт · ч. При использовании современ-

¹⁾ Реализация таких превращений была мечтой средневековых алхимиков.

ных реакторов, оснащенных более надежными системами безопасности, стоимость выработки электроэнергии может существенно сократиться. Повышение надежности и безопасности АЭС в сочетании с их несомненным преимуществом — отсутствием выбросов парниковых газов — по-видимому, должно привести к новой волне популярности и активного строительства таких станций в различных странах мира.

Основной проблемой использования ядерных реакторов является не опасность самого процесса эксплуатации, которая в современных реакторах сведена к минимуму, а проблема утилизации долгоживущих радиоактивных продуктов ядерной реакции.

Ядерные реакторы нового поколения должны удовлетворять набору следующих основных требований:

- 1) безопасность эксплуатации (с учетом возможности террористических атак);
- 2) экономичность;
- 3) надежность;
- 4) отсутствие продуктов реакции, пригодных для создания ядерного оружия;
- 5) отсутствие продуктов реакции с длительным периодом полураспада;
- 6) возможность преобразования радиоактивных продуктов реакции с длительным периодом полураспада, получаемых с АЭС, в «короткоживущие» химические элементы.

В настоящее время разработка ядерных реакторов, удовлетворяющих большинству из перечисленных требований, активно ведется. Одной из таких разработок является, например, разработка **реактора с жидкометаллическим теплоносителем**. Данная технология достаточно сложна, но она позволяет получать продукты реакции с низким периодом полураспада (100 лет) по сравнению со старыми типами реакторов (100 000 лет), причем эти продукты гораздо легче утилизировать. Реакторы с жидкометаллическим теплоносителем должны работать при высоких температурах и низком давлении, что в принципе позволяет получать на них термолитический водород (см. гл. 8), который можно использовать как топливо в топливных элементах.

Проблемы утилизации радиоактивных продуктов отсутствуют в термоядерных реакторах синтеза. К сожалению, в настоящее время не существует ни одного работающего прототипа термоядерного реактора, несмотря на десятилетия упорных исследований.

Для того чтобы произвести хотя бы поверхностный анализ ядерных реакций, нам необходимо знать атомные массы частиц, участвующих в них (табл. 1.9). Читателю может показаться, что точность значений представленных величин необоснованно высокая, однако даже такая малая разность между массами играет огромную роль при расчете выделения энергии. Мы покажем это в дальнейших расчетах.



Таблица 1.9. Массы некоторых частиц, представляющих интерес для ядерной энергетики

Частица	Символ	Масса, дальтон*	Масса, кг
Электрон	e	0.00054579903	$9.1093897 \cdot 10^{-31}$
Мюон	μ	0,1134381	$1.883566 \cdot 10^{-28}$
Протон	p	1.007276467	$1.672648 \cdot 10^{-27}$
Нейтрон	n	1.008664909	$1.6749286 \cdot 10^{-27}$
^1_1H		1.007825032	$1.673533967 \cdot 10^{-27}$
^2_1D		2.014101778	$3.344496942 \cdot 10^{-27}$
^3_1T		3.016049278	$5.008271031 \cdot 10^{-27}$
^3_2He		3.016029319	$5.008237888 \cdot 10^{-27}$
^4_2He		4.002603254	$6.64683555 \cdot 10^{-27}$
Альфа	α	4.001506175	$6.644661810 \cdot 10^{-27}$
^5_3Li		5.01254	$8.323524107 \cdot 10^{-27}$
^6_3Li		6.015122794	$9.988353127 \cdot 10^{-27}$
^7_3Li		7.01600455	$1.165035751 \cdot 10^{-26}$
$^{10}_5\text{B}$		10,012937	$1.662688428 \cdot 10^{-26}$
$^{11}_5\text{B}$		11.009305	$1.82814 \cdot 10^{-26}$

* Дальтон все еще не является официальной единицей атомной массы.

Представленные в таблице массы отдельных нуклонов (протонов и альфа-частиц) практически равны массам соответствующих им частиц без учета массы электронов, связанных с ними. С другой стороны, существует достаточно большая разница между массой нуклона и суммой масс составляющих их компонентов (протонов и нейтронов). Так, в случае альфа-частицы, сумма масс двух отдельных протонов и двух нейтронов равна 4,03188278 дальтона, а масса самой частицы равна 4,001506175 дальтона. Разница между массами составляет 0,030376606 дальтона, что в энергетическом эквиваленте соответствует 28 МэВ. Эта энергия является **энергией связи** элементарных частиц в атоме.

1.1.1.1. Реакции деления

На данный момент существует три наиболее популярных элемента, которые широко используются при ядерных реакциях: ^{235}U , ^{239}Pu и ^{233}U . Из них только ^{235}U можно добыть на Земле в достаточном для практического

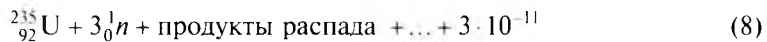


использования количестве. ^{239}Pu и ^{233}U могут быть получены путем трансформации других веществ (^{238}U и ^{232}Th).

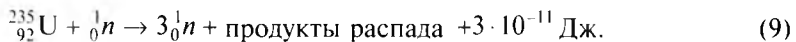
Реакция ядерного деления с последующим выделением тепла имеет место при разрушении атома медленным нейтроном. Столкновение быстрых нейтронов с атомом ^{235}U вызывает их отражение от него, тогда как при его столкновении с нейтроном с низкой энергией происходит следующая реакция:



Получающийся в результате реакции ^{236}U распадается с выделением альфа-частицы (время жизни 7,5 с). Более значительной в отношении выделения энергии является реакция спонтанного распада этого атома:



Таким образом, при соответствующих условиях ^{235}U поглощает нейтрон и получившийся атом распадается на ядра меньшего размера с выделением трех нейтронов и около $3 \cdot 10^{-11}$ Дж энергии:



При распаде 1 кг ^{235}U будет получено около 77 ТДж энергии:

$$\frac{3 \cdot 10^{-11} \text{ Дж/атом} \times 6 \cdot 10^{26} \text{ атомов/кмоль}}{235 \text{ кг/кмоль}} = 77 \text{ ТДж/кг}$$

Данное значение можно сопоставить с энергией, выделяющейся при химической реакции, которая составляет десятки мегаджоулей на килограмм. То есть в данном случае энергии будет выделяться на несколько порядков больше, чем при химической реакции.

Реакция распада урана может иметь цепной характер. Это связано с тем, что в результате распада атома появляется три свободных нейтрона, которые затем могут привести к распаду еще трех атомов урана. Однако при попытках создать такой ядерный реактор ученые столкнулись с целым рядом трудностей:

1. Реакция $^{235}\text{U} + {}^1_0n$ требует наличия тепловых нейтронов. Быстрые нейтроны, как отмечалось выше, не захватываются атомом урана. Таким образом, быстрые нейтроны нужно «затормаживать», пропуская их через специальный материал, тормозящий, но не поглощающий их. Примером таких замедлителей могут служить тяжелая вода и графит.
2. Быстрые нейтроны могут поглощаться примесями в ядерном топливе или в замедлителе (тормозящем веществе). Чаще всего ядерное топливо



представляет собой смесь $^{235}_{92}\text{U}$ и $^{238}_{92}\text{U}$. Последний является балластом, который поглощает быстрые, а не медленные нейтроны. Для уменьшения потерь нейтронов необходимо обогатить топливо, т. е. увеличить соотношение $^{235}_{92}\text{U} / ^{238}_{92}\text{U}$. Это топливо помещается в длинные стержни (ТВЭЛы), которые помещаются в среду замедлителя нейтронов. При такой конфигурации быстрые нейтроны выходят из ТВЭЛов, тормозятся в замедлителе и возвращаются обратно в систему топливных стержней. При этом они не обладают достаточной энергией, чтобы быть поглощенными $^{238}_{92}\text{U}$, но уже могут реагировать с $^{235}_{92}\text{U}$. Значительного обогащения урана не требуется в реакторах, в которых в качестве замедлителя используется тяжелая вода D_2O . Примером такого реактора является реактор CANDU (Canadian Deuterium Uranium), где в качестве топлива используется необогащенный уран, в качестве замедлителя и охладителя — тяжелая вода.

Ясно, что для обеспечения стабильной работы реактора необходимо, чтобы каждая предыдущая реакция деления инициировала строго одну последующую реакцию, в противном случае скорость реакции будет либо экспоненциально расти, либо снижаться. Для поддержания такого равновесия используются специальные регулирующие системы. При определенных условиях процесс ядерного деления, к счастью, может быть и саморегулируемым, поскольку с ростом скорости реакции растет температура системы, а это приводит к увеличению энергии (разгону) нейтронов.

Изотопы урана могут иметь атомную массу в диапазоне от 227 до 240, однако в природных условиях уран встречается только в виде изотопов (табл. 1.10):

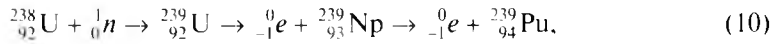
Таблица 1.10. Изотопы урана

Изотоп	Распространенность, %	Время жизни, годы
$^{238}_{92}\text{U}$	99,283	$4,5 \cdot 10^9$
$^{235}_{92}\text{U}$	0,711	$7,1 \cdot 10^8$
$^{234}_{92}\text{U}$	0,005	$2,5 \cdot 10^5$

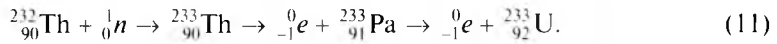
Оценки показывают, что в западных странах запасы оксида урана U_3O_8 составляют около $6 \cdot 10^9$ кг, из которых только $34 \cdot 10^6$ кг могут быть использованы для ядерного деления, что соответствует энергии 2600 ЭДж. Эту цифру можно сравнить с общими энергетическими запасами угольного топлива 40 000 ЭДж.

Относительно скромные запасы урана для реакторов деления могут быть увеличены при использовании так называемых реакторов-размножителей (бридерных реакторов, или реакторов на быстрых нейтронах), в которых ядерное топливное сырье может быть трансформировано в полноценное ядерное топливо.

Рассмотрим, к примеру, $^{238}_{92}\text{U}$, который при столкновении поглощает быстрые нейтроны:



или $^{232}_{90}\text{Th}$:



Путем получения плутония в бродерных реакторах общий энергетический потенциал уранового топлива увеличивается до 320 000 ЭДж. А с учетом возможности использования тория этот потенциал может быть дополнительно существенно увеличен.

1.11.2. Ядерный синтез

Основными недостатками реакторов ядерного деления являются небезопасность эксплуатации, радиоактивные отходы, недостаток ядерного топлива.

Использование ядерных синтез-реакторов позволяет преодолеть указанные недостатки. Наиболее простой реакцией ядерного синтеза является реакция соединения дейтерия и трития



Для определения количества выделяемой энергии подсчитаем потерю массы компонентов реакции. Масса ${}^3_1\text{T}$ составляет $5,00827 \cdot 10^{-27}$ кг. Масса дейтерия равна $3,3434 \cdot 10^{-27}$ кг, поэтому суммарная масса веществ левой части уравнения $8,3526 \cdot 10^{-27}$ кг. Масса компонентов правой части равна $8,3214 \cdot 10^{-27}$ кг. Она состоит из массы альфа-частицы (иона гелия) и массы нейтрона $3,12 \cdot 10^{-29}$ кг. При умножении массы дейтерия и трития на квадрат скорости света c^2 мы получим общее количество энергии пары веществ $2,8 \cdot 10^{-12}$ Дж. Экспериментальное значение этой величины слегка больше теоретического ($2,81 \cdot 10^{-12}$ Дж). Это небольшое отличие связано с тем, что в расчетах мы использовали массы атомов, а не ионов. В результате данной реакции с 1 кг смеси тритий-дейтерий можно получить 337 ТДж энергии, или 562 ТДж с 1 кг трития.

Энергия, выделяющаяся в ходе реакции, переносится альфа-частицами и нейтронами. Преобразование энергии, связанной с потоком нейтронов, в электрическую может быть осуществлено лишь в тепловом цикле с эффективностью около 40 %. Энергия, связанная с заряженными альфа-частицами в принципе может быть напрямую преобразована в электроэнергию с эффективностью около 90 %. Следует отметить, что поток тяжелых нейтронов вызывает проблемы радиоактивности и деструкции конструкционных материалов. Следовательно,



важно понять, в каком соотношении энергия разделяется между альфа-частицами и нейтронами. Это соотношение можно определить, приравняв между собой кинетические моменты двух типов частиц:

$$m_{\alpha}v_{\alpha} = m_n v_n \quad (13)$$

и подставив это соотношение в уравнение энергии

$$\frac{1}{2} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} m_n v_n^2 = W = W_{\alpha} + W_n. \quad (14)$$

Здесь m_{α} — масса альфа-частицы; m_n — масса нейтрона; v_{α} — скорость альфа-частицы; v_n — скорость нейтрона; W — общее количество энергии пары атомов. Совместно решая эти уравнения, получаем

$$W_{\alpha} = \frac{W}{m_{\alpha} m_n + 1} \quad (15)$$

и

$$W_n = \frac{W}{m_n m_{\alpha} + 1}. \quad (16)$$

Из (16) можно вычислить, что нейтроны переносят около 14 МэВ энергии, тогда как более массивные альфа-частицы берут на себя только 3,5 МэВ.

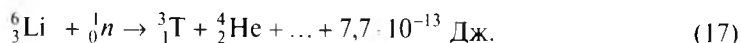
Реакция $T + D$ является одной из самых популярных в ядерном синтезе, так как она легче всего может быть инициирована. Из-за низкого атомного числа компонентов ядерного топлива реакция дает наименьшие радиационные потери, которые пропорциональны Z^2 . Однако эта реакция имеет и некоторые существенные недостатки.

1. При данной реакции синтеза появление одного свободного нейтрона соответствует высвобождению $2,8 \cdot 10^{-12}$ Дж, тогда как при ядерном распаде на 1 нейтрон приходится энергия порядка 10^{-11} Дж. То есть бомбардирующее воздействие нейтронов на окружающие материалы становится на порядок более мощным. Это приводит к большей наведенной радиоактивности, появлению большего количества дислокаций в кристаллической решетке, образованию водородных полостей и последующему разрушению всего материала.
2. Поскольку, как отмечалось выше, большая часть выделяющейся энергии передается нейтронам, снижаются потенциальные возможности высокоэффективного её преобразования.
3. Хотя дейтерий и не является радиоактивным элементом, тритий имеет значительное время жизни и сохраняет радиоактивность в течение 12 лет. Тритий



имеет свойство «прилипать» к окружающим материалам, замещая обычный водород в молекулах воды.

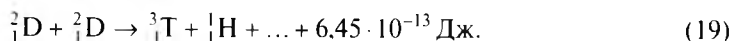
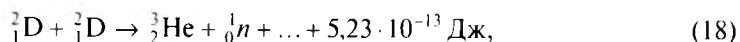
4. В природе не существует естественных запасов трития, он должен быть получен из лития:



Преобразование одного атома лития соответствует $2,8 \cdot 10^{-12} + 7,7 \cdot 10^{-13} = 3,57 \cdot 10^{-12}$ Дж. На 1 кг лития выход энергии составляет 350 ТДж.

Мировые запасы лития на данный момент точно не известны. По консервативным оценкам они составляют порядка 10^{10} кг. Однако большую часть из них составляет ${}^7\text{Li}$. Необходимый для реакции (17) изотоп ${}^6\text{Li}$ составляет всего 7,4 % общей массы. Следовательно, мы можем рассчитывать лишь на $740 \cdot 10^6$ кг или 260000 ЭДж энергии.

Для того чтобы облегчить инициирование процесса, реализуются следующие две реакции, протекающие примерно с равной вероятностью:



Получающийся в реакции (19) тритий будет реагировать с дейтерием согласно процессу (12). Средний выход энергии по реакции $\text{D} + \text{D}$ составляет

$$\frac{(5,23 + 6,45 + 28,0) \cdot 10^{-13}}{5} = 7,94 \cdot 10^{-13} \text{ Дж на атом D.} \quad (20)$$

Реакция $\text{D} + \text{D}$ является относительно «грязной», поскольку связана с выделением быстрых нейтронов и радиоактивного газа (трития). Однако в случае этой реакции не требуется дополнительное топливо для получения трития, такое как литий. Здесь используется только дейтерий, который находится на Земле практически в неограниченном количестве. В обычной воде на каждые 6700 молекул H_2O приходится одна молекула D_2O . Из этого легко можно подсчитать, как много дейтерия имеется на Земле.

Океаны занимают приблизительно 2/3 площади поверхности Земли, которая равна $5,1 \cdot 10^{14} \text{ м}^2$. Принимая среднюю глубину океанского дна 3000 м, получим, что общий объем воды на земле равен 10^{18} м^3 , что соответствует 10^{21} кг. Из них 1/9 приходится на водород и 2/6700 на дейтерий. Это соответствует $3,3 \cdot 10^{16}$ кг, или около 10^{31} Дж. Такие запасы энергии мы можем считать практически неограниченными.

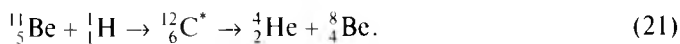


Следующей по сложности активации является реакция ${}^2\text{D} + {}^3\text{He}$, которая происходит достаточно чисто: без выделения радиоактивных веществ и нейтронов. Еще одной чистой реакцией считается реакция ${}^3\text{H} + {}^3\text{He}$.

Особенностью этой реакции является то, что ${}^3\text{He}$ не существует в природе в естественном виде и его нужно получать с использованием «грязной» технологии путем синтеза Li и H. Однако есть предположения, что на Луне находятся миллиарды тонн этого вещества.

Тритий поступает на поверхность Луны с солнечным ветром в течение миллиардов лет. На Земле же ${}^3\text{H}$ задерживается в атмосфере и в конечном итоге испаряется назад в космическое пространство.

Рассмотрим интересную реакцию с участием ${}^{11}\text{B}$ — распространенного изотопа бора:



Здесь ${}^{12}_6\text{C}^*$ — это известный в ядерной физике нестабильный изотоп углерода, который спонтанно делится на альфа-частицу; ${}^8_4\text{Be}$ — крайне нестабильный изотоп с временем жизни $2 \cdot 10^{-16}$ с, являющийся источником альфа-частиц:



Общая реакция



или



Реакция является **тройной альфа-реакцией**, и она может лечь в основу создания столкновительного синтез-реактора. Такой реактор до сих пор еще не создан. Если бы он заработал, то мы имели бы экологически чистый ядерный реактор, использующий топливо, которое в изобилии находится на Земле. При этом минимальная мощность у таких реакторов может быть не слишком большой, как, например, у Токамака, который, для того чтобы стабильно работать, по оценкам, должен иметь мощность не менее 10 ГВт.

Нужно также отметить, что ${}^{10}\text{B}$ дает тройную альфа-реакцию при взаимодействии с дейтерием:



Оба рассматривавшихся выше изотопа бора широко распространены в природе, кроме того, они стабильны и нерадиоактивны. Бор, который находится на Земле, на 20 % состоит из ${}^{10}\text{B}$ и на 80 % из ${}^{11}\text{B}$.

Тройная альфа-реакция также может играть важную роль в реакции холодного ядерного синтеза (если такой процесс может существовать в принципе, см. ниже).

В табл. 1.11 приведены данные о доле энергии, которая передается нейтронам на различных этапах ядерных реакций.

Хотя на данный момент и не существует действующих прототипов реакторов ядерного синтеза, они могут стать основным источником энергии лет через 50. Если это произойдет, то они будут удовлетворять основным потребностям человечества в энергии и позволят избежать будущего энергетического коллапса, связанного с истощением традиционных ископаемых источников энергии.

Таблица 1.11. Энергия нейтронов

Реакция	Доля энергии, приходящаяся на нейтроны, %
$\Delta + T$	65–75
$\Delta + T$	65–75
$\Delta + \Delta$	20–45
$B + H$	Менее 0,1

1.11.3. Холодный ядерный синтез¹⁾

На момент написания данной книги проблема холодного ядерного синтеза остается нерешенной. Гипотезу о возможности реализации холодного термоядерного синтеза пока никто не смог ни уверенно подтвердить экспериментально, ни опровергнуть.

Источником энергии при попытках реализации холодного термоядерного синтеза предполагается дейтерий. Как уже было сказано в п. 1.11.2, ион дейтерия может спонтанно вступать во взаимодействие с другим ионом дейтерия следующими способами:



Эти реакции приблизительно равновероятны, и в них выделяется значительное количество энергии. Проблема состоит в том, что вероятность осуществления этих реакций при нормальных условиях чрезвычайно мала. Как шутят ученые: одна реакция в галактике за сто лет.

¹⁾ Прим. ред. Значительная часть данного пункта была сокращена, поскольку детальный анализ экспериментов, не получивших независимого подтверждения, вряд ли заслуживает внимания читателя.



Ясно, что «заставить» ионы ^2D провзаимодействовать чрезвычайно сложно: они оба являются положительно заряженными и отталкиваются один от другого. Для преодоления сил отталкивания ионам нужно придать значительную кинетическую энергию, например, нагрев их до сверхвысокой температуры, как это предполагается при обычном термоядерном синтезе.

Довольно ловкий трюк был предложен Альваресом (профессор Калифорнийского университета в Беркли и нобелевский лауреат). Сечение столкновения рассматриваемых частиц может быть увеличено примерно в 85 раз, если заместить орбитальный электрон атома дейтерия мюоном, который тяжелее электрона в 207 раз. Атом дейтерия с мюоном имеет существенно меньший размер по сравнению с размером атома дейтерия с электроном (примерно в 300 раз), в результате атомы могут ближе подходить один к другому, что увеличивает вероятность их слияния. Принципиальная возможность реализации такого синтеза была продемонстрирована в лабораторных условиях. Однако абсурдность данного предложения состоит в том, что на получение мюонов требуется затратить энергии больше, чем ее можно получить в последующей реакции синтеза.

В литературе описан ряд экспериментов, якобы демонстрирующих возможность реализации «холодного термояда». Для экспериментов использовались различного типа электролитические ячейки с тяжелой водой в качестве электролита, кавитационные ячейки, в которых реакция синтеза «инициировалась» в схлопывающихся кавитационных пузырьках, возникающих в результате пропускания через жидкость мощной ультразвуковой волны. Ряд «экспериментаторов» был уличен в научной недобросовестности.

Важно отметить, что большинство из проводившихся экспериментов не нашли независимого подтверждения. Интерес к сенсационным попыткам реализации «холодного термояда» в последние годы существенно снизился. Хотя в некоторых научных центрах исследования в этой области продолжают.

Возможно, существование холодного ядерного синтеза когда-то будет все-таки доказано. Эта идея слишком хороша для человечества, чтобы быть правдой, и в то же время слишком плоха, с точки зрения классических ядерных специалистов, чтобы действительно стать реальной.

1.12. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭНЕРГЕТИКИ

Использование некоторых альтернативных источников, например термоядерной энергии, невозможно без осуществления дальнейших серьезных научных разработок. Другие требуют дополнительных технологических усовершенствований (волновые энергоустановки и др.). Для остальных, достигших уже довольно высокого уровня технологической готовности, нужно только создание

благоприятных экономических условий для их более широкого внедрения, (льготы, увеличение цены на нефть и др.). К этой группе относятся, например, производство синтетического топлива из угля и использование горючих сланцев.

Сам по себе поиск новых источников энергии отнюдь не самая сложная задача. Гораздо более сложной проблемой является поиск *экономически привлекательных* источников энергии. Поэтому очень важно уметь оценивать стоимость энергии, производимой различными способами.

Зачастую государство принимает участие в финансировании новых перспективных проектов, особенно на начальных стадиях, характеризующихся высоким экономическим риском финансовых вложений. Политическое решение, финансировать или не финансировать тот или иной энергетический проект, очень важно для каждой страны. Например, многообещающей в отношении перспективного энергоснабжения Земли является программа разработки орбитальных солнечных электростанций (ОСЭ). Однако для реализации этой программы, по предварительным оценкам, требуется затратить около 80 млрд долл., что непосильно ни для одной крупной частной компании в мире. Таким образом, программа ОСЭ может быть осуществлена только с финансовой помощью государства или на основе международной кооперации.

Проще дело обстоит с освоением уже готовых к внедрению энергетических технологий и установок. Как правило, решение о создании энергоустановки принимается на основе расчета ожидаемой стоимости энергии, которую можно получить с помощью этой установки. При этом необходимо учитывать стоимость заемных средств, привлекаемых для реализации проекта.

Предположим, что мы берем кредит в банке и будем возвращать его посредством регулярных и одинаковых N платежей. Расчет выполним для займа величиной 1 долл. Пусть x — ставка процента (или ссудный процент) за период между возвратными платежами (предположим, ежемесячными), а p — размер ежемесячных возвратных выплат в расчете на 1 долл. займа. В этом случае к концу первого месяца наш долг банку составит

$$1 + x - p, \quad (29)$$

в конце второго месяца

$$(1 + x - p)(1 + x) - p = (1 + x)^2 - p(1 + 1 + x), \quad (30)$$

а к концу третьего месяца

$$\left[(1 + x)^2 - p(1 + 1 + x) \right] (1 + x) - p = (1 + x)^3 - p \left[1 + (1 + x) + (1 + x)^2 \right]. \quad (31)$$

К концу N -го месяца кредит должен быть полностью выплачен и, следовательно, наш долг станет равным нулю:



$$(1+x)^N - p \left[1 + (1+x) + (1+x)^2 + \dots + (1+x)^{N-1} \right] = 0, \quad (32)$$

откуда

$$p = \frac{1}{(1+x)^1 + (1+x)^{-2} + \dots + (1+x)^{-N}} = \left[\sum_{\gamma=1}^N z^{\gamma} \right]^{-1}, \quad (33)$$

где

$$z \equiv (1+x)^{-1}. \quad (34)$$

Если принять во внимание, что

$$\sum_{\gamma=1}^N z^{\gamma} = \frac{1 - z^{N+1}}{1 - z} - 1, \quad (35)$$

то

$$p = \frac{1 - z}{z - z^{N+1}} = \frac{x}{1 - (1+x)^{-N}}. \quad (36)$$

Соотношение (36) показывает зависимость размера ежемесячных возвратных платежей от процентной ставки банковского кредита и количества планируемых месячных выплат.

В качестве примера рассмотрим небольшую дизельную электростанцию, удельные затраты на которую составляют 1000 долл. в расчете на 1 кВт установленной мощности. Коэффициент использования установленной мощности такой энергоустановки составляет, как правило, около 50 %, т. е. с каждого киловатта установленной мощности ежегодно можно получить 4380 кВт·ч электроэнергии. Условно примем, что ежегодные отчисления на налоговые и страховые выплаты составляют 50 долл. в год на 1 кВт установленной мощности. Затраты на топливо, обслуживание и оплату персонала примем равными 436 долл. на 1 кВт установленной мощности в год. Ставка кредита составляет 12 % в год, и заем берется на срок 10 лет. Давайте подсчитаем стоимость генерируемой такой установкой электроэнергии.

За год на 1 заемный долл. мы должны выплатить банку

$$(1+x)^{12} = 1,12, \text{ откуда } x = 0,009489. \quad (37)$$

Число месячных платежей

$$N = 10 \text{ лет} \cdot 12 \text{ мес/год} = 120. \quad (38)$$

Ежемесячные выплаты

$$p = \frac{0,009489}{1 - (1 + 0,009489)^{-120}} = 0,013995 \text{ долл.} \quad (39)$$



А за год мы должны будем заплатить

$$P = 12p = 0,167937 \text{ долл.} \quad (40)$$

Из этой суммы 0,1 долл. пойдет на погашение беспроцентного кредита, а 0,067937 долл. — на процентные платежи.

Представленные выше расчеты относились к сумме кредита, равной 1 долл. При удельной стоимости установки 1000 долл. за 1 кВт установленной мощности ежегодные выплаты по кредиту достигнут 167,94 в расчете на 1 кВт установленной мощности. К этому значению нужно прибавить размер страховых и налоговых выплат 50 долл. Тогда годовые выплаты составят 217,94 долл./кВт, т. е. ежегодные затраты будут равны 21,79 % от общей суммы.

Поскольку на каждый 1 кВт установленной мощности в год будет произведено 4380 кВт · ч электроэнергии, то вклад капитальных затрат в ее стоимость составит

$$\frac{217,94}{4380} = 0,0497 \text{ долл./}(\text{кВт} \cdot \text{ч}). \quad (41)$$

Удельные затраты на топливо, обслуживание и зарплату персонала —

$$\frac{436}{4380} = 0,0995 \text{ долл./}(\text{кВт} \cdot \text{ч}). \quad (42)$$

То есть с учетом всех затрат полная стоимость производства 1 кВт · ч электроэнергии составит 0,1492 долл./(\text{кВт} \cdot \text{ч}), или 149,2 долл./(\text{МВт} \cdot \text{ч}), или 41,4 долл./ГДж.

Строго говоря, по прошествии 10 лет, когда кредит будет полностью выплачен, энергоустановка должна перейти в полную собственность заемщика. Однако в случае дизельной энергоустановки, ресурс которой немногим превышает 10 лет, скорее всего, ее собственнику придется задуматься о приобретении новой установки.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1.1. Предположим, что начиная с 1985 г. единственными первичными источниками энергии являются:

- 1) уголь (прямое сжигание);
- 2) нефть;
- 3) природный газ;
- 4) жидкое синтетическое топливо (из угля).

Пусть источники 1, 2 и 4 подчиняются следующему закону продвижения на рынок:

$$\ln \frac{f}{1-f} = at + b,$$



где f — это часть энергетического рынка, снабжаемая представленным видом топлива, а t — конкретный год (например, 1988). Коэффициенты a и b примем (на основе реальных исторических изменений в данной области, происходивших с 1975 г.) равными:

Топливо	α	β
Уголь	-0,0475	92,14
Нефть	-0,0436	86,22

Цель данного упражнения состоит в том, чтобы оценить влияние, которое может оказать на рынок использование технологии получения жидкого топлива из угля.

В предположении, что свободной переменной величиной в рассматриваемом примере является часть рынка, связанная с потреблением природного газа f_{ng} , которое будем считать не подчиняющимся вышеописанному правилу проникновения товара на рынок, следует определить:

в каком году f_{ng} будет иметь пиковое значение?

чему равно пиковое значение f_{ng} ?

В расчетах можно принять, что f_{syn} (часть рынка, занимаемая синтетическим топливом) в 1990 г. составляла 0,01, а в 2000 г. — 0,0625. Прокомментируйте полученные результаты.

1.2. Скорость годового прироста энергопотребления в мире в период между 1950 и 1973 гг. составляла 3,5 %. Сколько лет нам потребуется для того, чтобы израсходовать все доступные запасы топлива, если годовая скорость прироста энергопотребления останется и в будущем на том же уровне 3,5 %. Предположите, что глобальных энергетических ресурсов при сохранении существующего уровня потребления (без учета его роста) хватило бы: а) на 1000 лет, б) на 10 000 лет.

1.3. Автомобиль движется по горизонтальной дороге с постоянной скоростью 80 км/ч. При этом машина потребляет 0,1 л бензина на 1 км пути. Трение качения автомобильных колес пропорционально скорости движения и при 80 км/ч создает силу сопротивления 222 Н. Сила аэродинамического сопротивления автомобиля пропорциональна квадрату его скорости с коэффициентом 0,99, если скорость измеряется в метрах в секунду, а сила — в ньютонах.

Чему равна эффективность использования топлива? Какое расстояние может проехать автомобиль в расчете на 1 л бензина при скорости движения 50 км/ч, если эффективность использования топлива считать постоянной, не зависящей от скорости? Плотность бензина принять равной 800 кг/м³, теплоту сгорания — 49 МДж/кг.

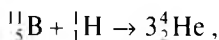


1.4. Температура Венеры очень высокая, в частности, из-за того, что расстояние между ней и Солнцем составляет всего 0,7 астрономических единиц (1 а. е. равно 150 млн км — среднему расстоянию между Солнцем и Землей). Представим теперь, что нам необходимо переместить её на расстояние 0,95 а. е. от Солнца. Для реализации этой идеи предположим возможность использования специальных ракетных двигателей, которые преобразуют часть массы планеты в энергию со 100 %-ной эффективностью. Пусть вся эта энергия идет на перемещение планеты. Какую часть массы планеты нужно преобразовать в энергию для выполнения этого проекта? Учтите, что в ходе перемещения меняется как кинетическая, так и потенциальная энергия планеты.

1.5. Рассмотрим залив, отделенный от моря узким проливом. Пролив перегородивается дамбой, и создается отделенное от моря озеро. Под действием солнечного излучения вода в озере за некоторое время испаряется, и уровень моря становится на h метров выше, чем уровень воды в озере. Свяжем теперь море с озером специальным трубопроводом, в котором установим гидротурбину. Расход воды через трубопровод будем поддерживать таким, чтобы сохранять постоянным перепад уровней воды. Предположим, что эффективность преобразования гидравлической энергии в электроэнергию составляет 95 %. Примем также, что теплотери, обусловленные теплопроводностью и излучением, отсутствуют. Альбеда озера равно 20 % (т. е. 20 % солнечного излучения отражается от поверхности, оставшаяся часть излучения поглощается водой в озере). Удельная теплота испарения воды при стандартных условиях 40,6 МДж/кмоль. Среднесуточная плотность солнечного излучения 250 Вт/м².

Какую среднюю электрическую мощность может вырабатывать гидроустановка, если площадь поверхности озера равна 100 км²? Какова эффективность всего процесса? Представьте ваши результаты в зависимости от h . Есть ли какие-либо пределы для эффективности предлагаемого способа преобразования энергии? Объясните свой ответ.

1.6. Рассмотрим реакцию термоядерного синтеза



которая является очень привлекательной, поскольку её продукт представляет собой нерадиоактивный изотоп, а исходные материалы достаточно широко распространены в природе.

Какое количество энергии можно было бы получить из 1 кг бора? Используйте данные из задачи 1.11.

1.7. Известно, что эффективность фотосинтеза составляет менее 1 %. Для упрощения примем, что она равна 1 %. Кроме того, предположим, что только 10 %



(в энергетическом эквиваленте) всей имеющейся на Земле биомассы можно использовать как пищу.

Какую долю земной суши нужно использовать для выращивания биомассы, чтобы накормить население в 6 млрд человек?

1.8. При каждом распаде ядер ^{235}U в среднем выделяется около 165 МэВ энергии и 2,5 нейтрона. Чему равна масса продуктов деления?

1.9. Достаточно обоснованной является теория, говорящая о том, что в древние времена в атмосфере не содержалось свободного кислорода. Предположим, что весь кислород, сегодня имеющийся в земной атмосфере, образовался в результате фотосинтеза. Сколько при этом могло быть получено углерода и сколько его в различных соединениях находится в земле (потерями можно пренебречь)? Сравните полученные данные с предполагаемыми запасами ископаемого органического топлива. Обсудите результаты.

1.10. Чему равна суммарная масса углерода, содержащегося в атмосфере? На сегодняшний день концентрация CO_2 в атмосфере составляет около 330 промилле, однако она достаточно быстро растет!

Какой будет концентрация CO_2 в атмосфере, если мы сожжем все имеющиеся запасы ископаемого топлива? Используйте данные § 1.8.

1.11. Как уже было сказано, дейтерий является веществом, которое в изобилии находится на Земле. Большая его часть содержится в водах мирового океана. Теоретически дейтерий может вступать сам с собой в три различных реакции:



Посчитайте энергетический выход для каждой реакции. Предположив равенство кинетических моментов у продуктов реакции, определите, как энергия распределяется между ними. Чему равна энергия фотона в реакции (3)?

Ниже представлены некоторые величины, используемые в ядерной физике.

Для конвертирования дальтонов в килограммы необходимо разделить соответствующую величину на $6,02213670 \cdot 10^{26}$.

Частица	Масса, дальтон	Частица	Масса, дальтон
Электрон	0.00054579903	Альфа	4.001506175
Мюон	0,1134381	${}^5_3\text{Li}$	5,01254
Протон	1.007276467	${}^6_3\text{Li}$	6,015122794
Нейтрон	1.008664909	${}^7_3\text{Li}$	7,01600455
${}^1_1\text{H}$	1.007825032	${}^{10}_5\text{B}$	10,012937
${}^2_1\text{D}$	2,014101778	${}^{11}_5\text{B}$	11,009305
${}^3_1\text{T}$	3,016049278		
${}^3_2\text{He}$	3,016029319		
${}^4_2\text{He}$	4,002603254		

Константа	
χ	$2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
η	$6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$

1.12. Компьютерная Z-RAM память (Random access memory) на основе эффекта Зинга (Zing Effect) впервые появилась на рынке в 1988 г., в 1990 г. объем продаж составил 6,3 % всего рынка RAM. В 1994 г. оборот достиг 712 млн долл. из объема продаж модулей памяти на общую сумму 4,75 млрд долл. В 1997 г. объем продаж всех типов RAM памяти составлял уже 6 млрд долл.

Помогите компании, внедряющей Z-RAM-память, подсчитать планируемый объем продаж своей памяти в 2000 г. При расчетах предположите, что годовой темп прироста объемов продаж в период с 1990 по 2000 г. постоянный (продажи ежегодно увеличиваются на одинаковый процент).

1.13. Автомобиль массой 1500 кг двигался по прямой трассе в безветренный день. После того как он разогнался до скорости 128,7 км/ч, была включена нейтральная передача, и он стал двигаться по инерции. При этом его скорость измерялась каждые 10 с (см. таблицу ниже).

Используя представленные данные, получите зависимость силы сопротивления от скорости.

Подсчитайте, какую мощность должен развивать двигатель для того, чтобы обеспечить движение автомобиля с постоянной скоростью 80 км/ч.



Время движения, с	Скорость, км/ч	Время движения, с	Скорость, км/ч
0	128,7	100	30,6
10	110,8	110	25,9
20	96,2	120	20,4
30	84	130	16,2
40	73	140	12,2
50	64,2	150	9,2
60	56,4	160	5,1
70	48	170	2
80	41,8	180	0
90	35,8		

1.14. В 1995 г. в Калифорнии была установлена предельная норма выбросов CO_2 для минивэнов (микроавтобус с числом пассажирских мест меньше восьми) 200 г/км.

Какой максимальный удельный расход топлива (л/100 км) должен иметь минивэн с 1995 г., чтобы удовлетворять соответствующей норме. Предположите, что бензин по составу эквивалентен пентану C_5H_{12} и имеет плотность 626 кг/м³. Атомная масса водорода равна единице, углерода — 12 и кислорода — 16.

1.15. В Северной Калифорнии температура горных пород на некоторой глубине достигает 600 °С. Для использования этого геотермального ресурса была пробурена скважина и на ее конце создана каверна шарообразной формы диаметром 10 м. В эту полость закачивается вода при начальной температуре 30 °С, где нагревается до температуры 200 °С, оставаясь в жидком состоянии (при соответствующем высоком давлении), а затем ее поднимают на поверхность и подают в паровую турбину.

В предположении, что температура стенок каверны равна 200 °С, а температура горных пород составляет 600 °С на расстоянии 100 м от стенок полости, оцените расход воды и мощность турбины. Теплопроводность горной породы 2 Вт/(м · К). Теплоемкость воды равна 4,2 МДж/(м³ · К), а удельный тепловой поток (Вт/м²) равен произведению теплопроводности грунта на градиент температуры.

1.16. Следующие величины можно найти в любом школьном учебнике физики:

- солнечная постоянная C (плотность потока солнечного излучения), на земной орбите — 1360 Вт/м²;
- астрономическая единица составляет 150 млн км;
- угловой диаметр Солнца равен 0,5°.



Предположив, что Солнце является абсолютно черным телом, определите его температуру.

1.17. Используя результат задачи 1.16, определите объемную плотность мощности Солнца (число ватт, генерируемых в 1 м^3 объема Солнца) и сравните ее с удельной тепловой мощностью, выделяемой средним человеком.

1.18. В связи с прогрессирующим ростом вредных выбросов часто рассматривается вопрос об ограничении использования автомобилей. Но когда мы говорим о вредных выбросах, важно учитывать не только выбросы, которые получаются при сжигании топлива в автомобиле, но и выбросы в процессе производства самого топлива. С этой точки зрения бензин является одним из самых «грязных» топлив. Выбросы CO_2 на нефтеперерабатывающих заводах почти в 5 раз превышают автомобильные выбросы в расчете на 1 л топлива. Применение на автомобилях топливных элементов (см. гл. 7), работающих на чистом водороде, позволяет полностью исключить вредные выбросы CO_2 в атмосферу. Однако встает вопрос о том, насколько вредным является производство самого водорода. Это будет зависеть от того, какая технология используется для получения водорода (см. гл. 8). Наиболее дешевый способ получения водорода — риформинг природного газа, однако этот процесс сопровождается достаточно большим количеством вредных выбросов. Самым чистым способом получения водорода является электролиз воды, однако и в этом случае определенное количество выбросов имеет место при производстве электроэнергии, подводимой к электролизеру. А это также зависит от способа получения электроэнергии: от ТЭЦ на ископаемом топливе, когда вредных выбросов больше всего, или от ГЭС, у которой нет вредных выбросов.

Конечно, гораздо лучше использовать такие устройства, которые не дают вредных выбросов, тем более что такие технологии уже существуют, но на сегодняшний день стоимость их практического применения все еще высока.

Давайте отрешимся от экономических аспектов, предположив, что данные технологии являются широко доступными. Рассмотрим автомобиль на топливных элементах, работающих на чистом водороде, который хранится в виде гидрида (см. гл. 9). Представим, что водород производится электролизом воды с использованием электроэнергии от солнечных фотоэлектрических преобразователей (см. гл. 12). Ясно, что при таком подходе мы не будем иметь никаких выбросов CO_2 .

Примем, что машина проходит в среднем 1000 км в месяц, а расход бензина составляет 10 л на 100 км. Автомобиль на топливных элементах будет более эффективным: его пробег при расходе энергетически эквивалентного количества топлива будет примерно в 3 раза больше.



Какое количество водорода в день (в килограммах) потребуется автомобилю на топливных элементах?

Какую площадь должны занимать солнечные фотоэлектрические преобразователи энергии?

Данные по эффективности фотоэлектрических преобразователей и эффективности электролизера можно найти в соответствующих главах книги.

1.19. Спортивные физиологи пользуются известным практическим правилом: любой здоровый человек во время бега тратит около 1 ккал на 1 км с 1 кг массы тела. Интересно отметить, что это правило не зависит от того, насколько натренированным является человек. Однако натренированный атлет пробегает километр за гораздо меньшее время, чем простой бегун. Из этого следует, что атлет развивает большую мощность при тех же затратах энергии.

Эффективность преобразования человеком пищи в механическую энергию удивительно высока и равна примерно 25 %!

Хороший атлет пробегает 1 милю за 4 мин и марафонскую дистанцию (42,8 км) немногим более чем за 2 ч.

1. Определите развиваемую атлетом мощность на этих двух дистанциях. Повторите вычисления для случая, когда человек пробегает первую дистанцию за 8 мин, а вторую за 5 ч. Масса бегуна равна 70 кг.
2. Испарение пота является одним из основных механизмов охлаждения тела человека. Действует ли этот механизм для собак? Для лошадей?
3. Условно примем, что тепло, выделяющееся при беге, сбрасывается в окружающую среду только путем испарения пота. Какое количество пота должно испариться с тела спортсмена при беге на две представленные дистанции? Скрытая теплота испарения воды 44,1 МДж/кмоль.

1.20. Одной из главных экологических проблем является эмиссия парниковых газов, среди которых главным является CO_2 .

На электростанциях обычно используется сжигание природного газа или угля. Природный газ состоит главным образом из метана CH_4 , а уголь для этой задачи будем считать имеющим химическую формулу $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$. Высшая теплотворная способность метана 55,6 МДж/кг, а $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 47,2 МДж/кг.

Какой из видов топлива является более экологически чистым с точки зрения выбросов CO_2 ? Каково соотношение выбросов CO_2 в двух вариантах электростанций одинаковой мощности?

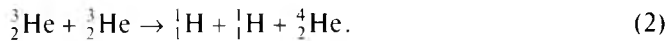
1.21. Пусть некая планета имеет среднюю плотность 2500 кг/м³ и радиус 4000 км. Её атмосфера состоит на 30 % из аммиака, на 50 % из диоксида углерода и на 20 % из азота. (Заметим, что плотность Земли равна 5519 кг/м³.) Чему равно ускорение свободного падения на поверхности данной планеты?

1.22. На расстоянии 100 млн км от звезды плотность мощности её излучения 2 кВт/м². Чему равна мощность излучения, которое доходит до планеты из задачи 1.21, если расстояние от нее до звезды равно 200 млн км. Для сравнения суммарное излучение, поступающее на Землю, составляет 173 000 ТВт.

1.23. Гелий ${}^3_2\text{He}$ предположительно может быть использован в гипотетической реакции холодного ядерного синтеза. В результате этой реакции не образуется ни радиоактивных веществ, ни потока нейтронов. При этом возможно существование следующих двух реакций:



и



1. Для каждой из вышеописанных реакций подсчитайте выход энергии (кВт · ч) с 1 кг ${}^3_2\text{He}$. На Земле ${}^3_2\text{He}$ составляет 0,00013 % всей массы гелия, который можно извлечь химическими методами. Производство гелия в США в настоящее время составляет около 12 000 т в год.

2. Если весь производимый в США гелий использовать для получения ${}^3_2\text{He}$, чему будет равно годовое производство этого ядерного топлива?

Существуют предположения, что достаточные запасы ${}^3_2\text{He}$ находятся на Луне. Проведем приближенный экономический анализ энергоустановки, работающей на этом топливе. Одной из привлекательных реакций ядерного синтеза является та, в которой в качестве продуктов реакции получают заряженные частицы (протоны и альфа-частицы). Энергию заряженных частиц можно более эффективно преобразовать в электрическую энергию, чем энергию нейтронов, которую сначала нужно преобразовывать в тепловую и лишь потом в механическую энергию. Поэтому наши оценки будут несколько заниженными, если мы примем эффективность преобразования энергии ядерного синтеза в электроэнергию равной 30 %.

3. Сколько электроэнергии (кВт · ч) можно получить с 1 кг ${}^3_2\text{He}$? Для расчетов выберите наиболее экономичную из двух представленных выше реакций синтеза.

Примем, что коэффициент использования установленной мощности энергоустановки 70 % (т. е. ее средняя мощность равна 70 % мощности, которая вырабатывалась бы при постоянной работе в номинальном режиме). Стоимость установленной мощности реактора для ядерного синтеза примем равной 2000 долл./кВт. Для его сооружения была взята ссуда в банке под 10 % годовых. Стоимость обслуживания реактора примем 30 долл./кВт в год.

4. Чему равна стоимость 1 кВт · ч производимой электроэнергии, если считать, что топливо бесплатно?



5. Какова должна быть максимальная стоимость 1 кг ${}^3_2\text{He}$, чтобы стоимость производимой электроэнергии не превышала 5 центов за 1 кВт · ч.

1.24. За период с 1955 по 1995 г. средняя температура Мирового океана увеличилась на 0,06 °С.

Подсчитайте, насколько увеличилась тепловая энергия Мирового океана. Какая доля энергии солнечного излучения, поступившей на Землю за эти 40 лет, была дополнительно поглощена Мировым океаном?

1.25. Все более реальной кажется ситуация, когда в связи с климатическими изменениями начнут таять полярные льды. Количество льда в Антарктике настолько большое, что если эти льды растают, такие крупные города, как Нью-Йорк и Лос-Анджелес, полностью уйдут под воду.

Оцените, на сколько увеличится уровень Мирового океана, если растают льды только на Северном полюсе.

1.26. Заправка 50-литрового бака легкового автомобиля бензином в настоящее время занимает всего 5 мин. Какое количество энергии (в виде бензина) и с какой скоростью поступает в бак автомобиля?

Если предположить, что эффективность бензинового автомобиля 15 %, а эффективность электромобиля 60 %, оцените, какую мощность должна иметь зарядная система электромобиля, чтобы зарядить аккумуляторы за 5 мин до энергетического уровня бензинового автомобиля с полным 50-литровым баком?

1.27. Наиболее удобными для использования, как правило, являются газообразные виды топлива. В частности, это относится и к водороду. Технологии хранения газов в больших объемах (см. гл. 9) становятся одной из актуальных задач современной энергетики. Для кратковременного хранения смеси дейтерия с тритием предлагается использовать стеклянные микробаллоны. Такие микроемкости использовались, в частности, в экспериментах по лазерному инициированию термоядерного синтеза. Наполнение микробаллонов осуществляется при повышенной температуре, когда стекло становится пористым и водород легко проходит внутрь микробаллонов. При охлаждении поры закрываются и некоторое количество водорода «запирается» во внутренней полости.

Клатраты (см. выше) являются природными накопителями метана. Несмотря на невозможность реализации, рассмотрим идею использования клатратного механизма для транспортировки газа.

Метановые клатраты состоят из 46 связанных между собой молекул H_2O , захватывающих восемь молекул CH_4 .



Чему равна весовая концентрация метана, содержащегося в клатрате? Весовая концентрация — это отношение массы накопленного газа к общей массе газа и контейнера.

Рассмотрим герметичный контейнер внутренним объемом 1 м^3 , который заполнен вышеописанными клатратами, имеющими плотность 900 кг/м^3 . Примем, что при увеличении температуры до 298 К клатраты «растают» и накопленный метан выйдет из них. Допустим также (хотя это и не соответствует действительности), что метан нерастворим в воде.

Каково будет давление метана в контейнере?

1.28. Радиоизотопный термоэлектрический генератор (РТГ) вырабатывает мощность 500 Вт при напряжении постоянного тока 30 В . Эффективность генератора (отношение генерируемой электрической мощности к тепловой мощности) равна $12,6 \%$. Температура горячей стороны термоэлектрического генератора (нагревателя) 1200 К . Температура холодной стороны (холодильника) 450 К . Источником теплоты является плутоний-241. Этот радиоактивный изотоп имеет период полураспада $13,2$ года. При распаде он излучает α - и β -частицы энергией $5,165 \text{ МэВ}$. В термоэлектрическом генераторе используется 85% тепловой энергии, вырабатываемой полонием. Остальная энергия теряется.

Сколько килограммов плутония требуется для нормальной работы РТГ? Заметим, что радиоактивные вещества распадаются со скоростью, пропорциональной количеству вещества:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N.$$

1.29. В США от сжигания угля получают приблизительно 150 ГВт тепловой мощности, от сжигания нефтепродуктов 40 ГВт и от сжигания природного газа 70 ГВт .

Примем следующее: значения теплоты сгорания для угля, состоящего преимущественно из $\text{C}_{20}\text{H}_{44}$, — 40 МДж/кг ; для нефтепродуктов, состоящих из $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, — 45 МДж/кг ; для природного газа (CH_4) — 55 МДж/кг .

Сколько килограммов углерода ежедневно используется при сжигании угля? Аналогичным образом можете определить, сколько углерода ежедневно используется при сжигании нефтепродуктов и природного газа.

2.1. ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Любой газ представляет собой набор частиц (молекул), которые в первом приближении взаимодействуют только через упругие столкновения — другими словами, через столкновения, при которых сохраняется как энергия, так и количество движения. Если молекулы представить в качестве безразмерных, т. е. точечных объектов, то их тепловая энергия определяется энергией поступательного движения в трех направлениях, поскольку каждая такая молекула имеет только три степени свободы. Однако даже простые одноатомные молекулы, например, такие как гелий, имеют конечный размер, поэтому у них возникает дополнительная степень свободы, связанная с вращательным движением. Многоатомные молекулы, кроме того, могут испытывать колебательные движения, что также приводит к возникновению дополнительных степеней свободы.

В некоторый момент времени одни молекулы имеют большую кинетическую энергию, другие маленькую. Однако усредненная за достаточно большой период времени средняя кинетическая энергия для каждой молекулы имеет одно и то же значение $\langle W_{\text{mol}} \rangle$. Это интуитивное заключение называется принципом равного распределения энергии по степеням свободы. Не столь очевидно утверждение, что указанный принцип справедлив для ансамбля молекул, имеющих различную массу, поскольку более тяжелые молекулы будут иметь среднюю скорость меньшую, чем более легкие. Тем не менее средняя энергия разных молекул будет одинаковой. Согласно этому принципу, энергия, приходящаяся на различные степени свободы, одинакова. Мгновенные значения скорости имеют максвелловское распределение (см. § 2.18).

2.2. ТЕМПЕРАТУРА

Необходимо различать две составляющие средней энергии молекул: $\langle W_{\text{mol. linear}} \rangle$ и $\langle W_{\text{mol. spin \& vibr}} \rangle$,

$$\langle W_{\text{mol}} \rangle = \langle W_{\text{mol. linear}} \rangle + \langle W_{\text{mol. spin \& vibr}} \rangle. \quad (1)$$

Давление газа на стенку есть результат столкновения с ней молекул. Очевидно, что только поступательное движение молекул может быть ответственным за давление, вращательное и колебательное движение — нет.

Температура есть мера $\langle W_{\text{mol. linear}} \rangle$. Она определяется как

$$T = \frac{2}{3k} \langle W_{\text{mol. linear}} \rangle. \quad (2)$$

Множитель «1/3» в константе пропорциональности «2/3k» вытекает из наличия трех степеней свободы; k — константа Больцмана, и она, естественно, имеет размерность энергии, отнесенной к температуре (в системе СИ $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

В единицах температуры средняя энергия поступательного движения молекулы газа в трехмерном случае

$$\langle W_{\text{mol. linear}} \rangle = 3 \frac{k}{2} T, \quad (3)$$

и на одну степень свободы приходится

$$\langle W_{\text{mol. linear per deg. of freed.}} \rangle = \frac{k}{2} T. \quad (4)$$

Так как на каждую степень свободы (связанную с поступательным, вращательным и колебательным движением) приходится одна и та же энергия, полная средняя энергия молекулы

$$\langle W_{\text{mol}} \rangle = \frac{\nu}{2} k T \quad (5)$$

где ν — число степеней свободы.

2.3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Очевидно, что между температурой и давлением должно существовать простое соотношение. Рассмотрим одномерное движение в направлении, перпендикулярном поверхности. При столкновении молекула передает стенке импульс, равный $2mv$ (коэффициент 2 учитывает то обстоятельство, что при отражении от стенки абсолютное значение скорости сохраняется, а знак меняется на противоположный). Поток молекул (т. е. число молекул, в единицу времени проходящих через единичную площадь) равен $1/2nv$, где n — концентрация моле-



кул (т. е. число молекул в единичном объеме). Здесь коэффициент $1/2$ учитывает тот факт, что половина молекул движется в одном направлении, в то время как другая половина — в противоположном (предполагается, что движение массы газа как целого отсутствует). Изменение импульса в единицу времени, отнесенное к единице площади, т. е. давление, оказываемое газом, выражается как

$$p = nmv^2. \quad (6)$$

Так как кинетическая энергия молекул, движущихся в выделенном направлении, равна $1/2mv^2$ и, в тоже время, она может быть представлена как $1/2kT$, то

$$p = nkT. \quad (7)$$

Таким образом, давление пропорционально концентрации газа и его температуре. Это так называемое уравнение состояния идеального газа применимо к идеальным газам, в которых молекулы не притягиваются одна к другой и не отталкиваются. Поведение реальных газов может не соответствовать этому закону из-за наличия слабого вандерваальсового взаимодействия между молекулами и из-за конечного размера молекул, в результате чего объем, доступный для молекул газа, меньше, чем объем сосуда, в котором находится газ. Чем выше концентрация молекул, тем больше ошибка, связанная с применением закона идеального газа. Во многих случаях эта ошибка мала. Так, применение закона идеального газа при расчете объема воздуха при температуре 300 К и давлении 100 кПа приведет к ошибке не более 0,07 %.

Удобно выражать число молекул, используя единицу киломоль, 1 кмоль соответствует $6,022 \cdot 10^{26}$ молекул. Эта величина называется числом Авогадро¹⁾ N_0 .

Заметим, что $n = \mu N_0 / V$, где μ — число киломолей, а V — объем сосуда. Тогда

$$p = \mu \frac{N_0 k T}{V} = \mu \frac{RT}{V}. \quad (8)$$

Это другая форма записи уравнения состояния идеального газа, здесь R — газовая постоянная,

$$R \equiv kN_0 = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 6,022 \cdot 10^{26} = 8314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{кмоль}). \quad (9)$$

2.4. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Полная внутренняя энергия U газа есть сумма энергии всех молекул,

$$U \equiv \sum_i W_{\text{mol}_i} = \mu N_0 \langle W_{\text{mol}} \rangle = \mu N_0 \frac{v}{2} kT = \mu \frac{v}{2} RT. \quad (10)$$

¹⁾ Если в качестве числа Авогадро принять число молекул в моле (вместо моля, как принято в системе СИ), то оно будет равно $6,022 \cdot 10^{23}$.

Таким образом, внутренняя энергия U некоторого количества μ газа зависит только от температуры T и от числа ν степеней свободы, которое имеют составляющие его молекулы.

2.5. УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

При изменении температуры некоторого фиксированного количества газа будет меняться его внутренняя энергия. Если при этом объем газа остается постоянным (например, газ помещен в сосуд с жесткими стенками), то изменение его внутренней энергии при нагревании на 1 К (отнесенное к 1 кмолью газа) называется удельной теплоемкостью при постоянном объеме c_v ,

$$c_v = \frac{1}{\mu} \frac{dU}{dT} = \frac{\nu}{2} R. \quad (11)$$

Теплота, переданная газу, будет равномерно распределяться между различными степенями свободы. Следовательно, чем больше степеней свободы, тем больше энергии требуется затратить для того, чтобы нагреть газ. Именно поэтому удельная теплоемкость газа пропорциональна величине ν .

Из уравнения (11) следует, что при нагревании μ молей газа, его внутренняя энергия меняется на

$$\Delta U = \mu \int_{T_0}^T c_v dT. \quad (12)$$

Отметим, что величина c_v осталась под знаком интеграла для того, чтобы при необходимости можно было учесть ее зависимость от температуры, хотя существование такой зависимости не следует из наших рассуждений.

2.6. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Подведем некоторое количество Q теплоты к газу, находящемуся в цилиндре с адиабатическими стенками и поршнем внутри, который может перемещаться без трения. Наличие адиабатических стенок означает, что теплообмен между газом внутри цилиндра и внешней средой отсутствует. При движении поршень может совершать работу W , связанную с поднятием некоторого веса. Если поршень неподвижен, то работа не совершается. Вообще говоря, $W \neq Q$. Фактически из закона сохранения энергии следует, что $W \leq Q$. Что же происходит с избытком энергии $Q - W$?

Закон сохранения энергии требует, чтобы внутренняя энергия газа увеличилась на

$$\Delta U = Q - W. \quad (13)$$



В дифференциальной форме уравнение (13) может быть переписано как

$$dU = dQ - dW. \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) являются математическими выражениями первого закона термодинамики, который по существу эквивалентен закону сохранения энергии. Во всех интересующих нас в этой главе случаях внутренняя энергия есть энергия, связанная с энергией хаотического движения молекул, т. е. тепловая энергия. В более сложных системах увеличение внутренней энергии может быть связано с такими механизмами, как возбуждение атомов и молекул, их ионизация и т. д.

Если нагрев происходит при постоянном объеме, то газ не совершает работы ($dW = 0$) и, следовательно, $dU = dQ$. Тогда удельная теплоемкость при постоянном объеме равна dU/dT (на 1 кмоль):

$$\mu c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT}. \quad (15)$$

2.7. РАБОТА

Выше мы говорили о том, что газ, находящийся в цилиндрическом сосуде с поршнем, может совершать работу. Какова эта работа?

Сила, действующая на поршень со стороны газа, равна pA , где A — площадь поверхности поршня. Если поршень переместился на расстояние dx , то газ совершил работу

$$dW = pA dx \quad (16)$$

Объем, занятый газом, изменился на:

$$dV = A dx. \quad (17)$$

Таким образом,

$$dW = p dV \quad (18)$$

и

$$W = \int p dV. \quad (19)$$

2.8. УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Величина c_p есть количество тепла, которое необходимо передать 1 кмолью газа, для того чтобы нагреть его на 1 К при условии, что объем газа не изменяется. Для системы, представленной на рис. 2.1, это означает, что

поршень остается неподвижным. С другой стороны, если давление в системе остается постоянным, то для увеличения температуры газа на 1 К необходимо подвести большое количество тепла. Избыточное тепло необходимо потому, что тепло идет не только на увеличение внутренней энергии газа, но и на совершение работы по перемещению поршня. Эта работа (в расчете на единицу изменения температуры) равна $p dV/dT$, или

$$p \frac{dV}{dT} = p \frac{d}{dT} \frac{RT}{p} = R, \quad (20)$$

поскольку p остается постоянным. Отсюда следует, что теплоемкость при постоянном давлении

$$c_p = c_v + R = \frac{v}{2} R + R = \left(1 + \frac{v}{2}\right) R \text{ Дж/(К·кмоль)}. \quad (21)$$

Соотношение между двумя удельными теплоемкостями

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v} = \frac{R(1 + v/2)}{Rv/2} = 1 + \frac{2}{v}. \quad (22)$$



Рис. 2.1. Цилиндр с поршнем, перемещающимся без трения

2.9. АДИАБАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Для замкнутой системы, которую мы рассматривали до сих пор, мы вывели соотношение между внутренней энергией U , работой W и количеством тепла Q . Наиболее простой системой является система, в которой сосуд с газом так хорошо теплоизолирован от внешней среды, что тепло ниоткуда не поступает и никуда не уходит. В такой адиабатической системе $\Delta Q = 0$. При перемещении поршня вниз работа, которую он совершает, полностью идет на увеличение внутренней энергии газа: $\Delta U = W$. Сжатие газа можно проводить настолько медленно, что в любой заданный момент времени давление, оказываемое поршнем, будет превышать давление газа на бесконечно малую величину. В этом случае процесс сжатия представляет собой последовательность квазиравновесных состояний и давление одинаково по



всему объему газа. Такая ситуация реализуется, например, когда поршень связан с шатуном механической тепловой машины. Возможно также быстрое (скачкообразное) сжатие, когда зафиксированный в некотором положении и нагруженный большим весом поршень внезапно освобождается. Тогда давление газа непосредственно под поршнем быстро возрастает, но требуется определенное время для того, чтобы изменение давления распространилось по всему объему газа. Возникает неравновесная ситуация. Первый случай — медленное сжатие — является более общим и более важным. Тем не менее мы сначала рассмотрим вариант быстрого сжатия, потому что медленное сжатие можно трактовать как бесконечную последовательность бесконечно малых быстрых сжатий.

2.9.1. Быстрое сжатие

Начнем с качественного описания процесса быстрого (скачкообразного) сжатия, а затем рассмотрим пример.

Предположим, что система, состоящая из цилиндра и поршня, находится в равновесии. Поршень, площадь поверхности которого равна A , расположен на высоте h_0 от дна цилиндра, а объем, занимаемый газом, $V_0 = h_0 A$. Пусть сила¹⁾, действующая на поршень, равна F_0 , так что давление газа $p_0 = F_0 / A$. Поршень жестко закреплен на месте и не может перемещаться. На него ставится дополнительный груз, что приводит к увеличению силы до значения F_1 . В какой-то момент поршень освобождается, что приводит к созданию давления на газ $p_1 = F_1 / A$, но газ еще находится при более низком давлении p_0 . Поршень начнет быстро опускаться и через некоторое время остановится на высоте h_1 , при этом давление газа будет равно p_1 . Над газом будет совершена работа $W_{0 \rightarrow 1} = F_1(h_0 - h_1)$, и благодаря адиабатическим условиям эта работа полностью перейдет во внутреннюю энергию газа, которая увеличится на $\Delta U = \mu c_v (T_1 - T_0)$. Сжатие приведет к уменьшению объема газа и увеличению его давления и температуры.

Если затем сила, действующая на поршень, примет прежнее значение, $F_2 = F_0$, то поршень поднимется вверх и окажется, что он находится на высоте $h_2 > h_0$. Температура газа при этом упадет от значения T_1 , которое газ имел после сжатия, до значения $T_2 > T_0$. Система не вернется в исходное состояние по той причине, что сжатие газа происходило под действием силы F_1 , а расширение — против меньшей силы F_0 . Таким образом, совершенная при расширении работа была меньше на величину $(W_{0 \rightarrow 1} - W_{1 \rightarrow 2})$. В этом специфическом цикле энергия была подведена извне. Следовательно, по определению, этот процесс необратим.

¹⁾ Сила, действующая на поршень, является суммой двух сил: силы, обусловленной атмосферным давлением, и силы, равной весу поршня.

Пример

Рассмотрим адиабатическую систему цилиндр–поршень, изображенную на рис. 2.1. Пусть в ней находится $\mu = 40,09 \cdot 10^{-6}$ кмоль газа с $\gamma = 1,4$ (γ не зависит от температуры). Температура газа $T_0 = 300$ К. Поперечное сечение цилиндра $A = 0,001$ м².

Поршень может перемещаться без трения, и на него действует сила $F_0 = 1000$ Н. Следовательно, поршень создает давление $p_0 = F_0/A = 1000/0,001 = 10^6$ Па.

Объем, который занимает газ,

$$V_0 = \frac{\mu R T_0}{p_0} = \frac{40,09 \cdot 10^{-6} \cdot 8314 \cdot 300}{10^6} = 0,0001 \text{ м}^3. \quad (23)$$

Поршень находится на высоте $h_0 = V_0/A = 0,0001/0,001 = 0,1$ м над дном цилиндра.

В равновесии давление газа равно давлению, которое на него оказывает поршень.

Удельная теплоемкость газа при постоянном объеме

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1} = 20,785 \text{ Дж/(К} \cdot \text{кмоль)}. \quad (24)$$

Внутренняя энергия газа

$$U_0 = \mu c_v T_0 = 40,09 \cdot 10^{-6} \cdot 20,785 \cdot 300 = 250 \text{ Дж}, \quad (25)$$

а произведение

$$p_0 V_0^\gamma = 10^6 \cdot 0,0001^{1,4} = 2,51. \quad (26)$$

Таким образом, фиксированные характеристики системы равны:

площадь $A = 0,001$ м²,

количество газа $\mu = 40,09 \cdot 10^{-6}$ кмоль,

гамма $\gamma = 1,4$,

удельная теплоемкость газа при постоянном объеме $c_v = 20,785$ Дж/(К · кмоль).

Начальные значения параметров:

сила $F_0 = 1000$ Н,

объем $V_0 = 0,0001$ м³,

давление $p_0 = 10^6$ Па,

температура $T_0 = 300$ К,

начальная энергия $U_0 = 250$ Дж,

высота $h_0 = 0,1$ м,

$p_0 V_0^\gamma = 2,51$.

Данные по всем стадиям процесса, рассмотренного в этом примере (приведены в табл. 2.1).

Что произойдет, если сила, действующая на поршень, резко (скачкообразно) увеличится и станет равной 10 000 Н? Поршень опустится и остановится на высоте h_1 . (В действительности поршень сначала проскочит эту высоту и некоторое время будет совершать колебания около нее, перемещаясь вверх и вниз до тех пор, пока внутренние потери в газе не приведут к затуханию этих колебаний.) В положении равновесия давление газа станет равным:

$$p_1 = \frac{F_1}{A} = \frac{10\,000}{0,001} = 10^7 \text{ Па}. \quad (27)$$



Продолж. примера

При перемещении с высоты h_0 на высоту h_1 поршень совершит работу $W_{0 \rightarrow 1}$

$$W_{0 \rightarrow 1} = F_1 (h_0 - h_1). \quad (28)$$

Так как система является адиабатической, внутренняя энергия газа должна увеличиться на

$$\Delta U_0 = \mu c_v (T_1 - T_0) = F_1 (h_0 - h_1), \quad (29)$$

где T_1 — температура газа после сжатия,

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{\mu R} = \frac{p_1 A h_1}{\mu R} = \frac{F_1}{\mu R} h_1. \quad (30)$$

Подставляя выражение для T_1 из (30) в уравнение (29), получаем

$$F_1 (h_0 - h_1) = \frac{c_v}{R} F_1 h_1 - \mu c_v T_0. \quad (31)$$

Решая (31) относительно h_1 , имеем

$$h_1 = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \left(h_0 + \mu c_v \frac{T_0}{F_1} \right) \quad (32)$$

Подставляя значения величин в (32) получаем, что $h_1 = 0,0357$ м.
Объем газа после сжатия

$$V_1 = A h_1 = 0,001 \cdot 0,0357 = 35,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3. \quad (33)$$

Температура газа

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{\mu R} = \frac{10^7 \cdot 35,7 \cdot 10^{-6}}{40,09 \cdot 10^{-6} \cdot 8314} = 1071,4 \text{ К}. \quad (34)$$

и произведение

$$p_1 V_1^\gamma = 10^7 (35,7 \cdot 10^{-6})^{1,4} = 5,94. \quad (35)$$

Таким образом, после сжатия мы имеем:

сила $F_1 = 10000$ Н,
объем $V_1 = 35,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$,
давление $p_1 = 10^7$ Па,
температура $T_1 = 1071,4$ К,
высота $h_1 = 0,0357$ м,
 $p_1 V_1^\gamma = 5,94$.

Энергия, переданная поршнем газу,

$$W_{0 \rightarrow 1} = F_1 (h_0 - h_1) = 10000 (0,1 - 0,0357) = 643 \text{ Дж}. \quad (36)$$

В этом примере мгновенно приложенная сила $10\,000$ Н (увеличение на 9000 Н) привела к возникновению сильно неравновесной ситуации. В момент, когда была приложена дополнительная сила, поршень производил давление 10^7 Па, в то вре-

Оконч. примера

мя как встречное давление газа составляло только 10^6 Па. Поршень очень быстро опустился в новое положение равновесия. Попытаемся обратить ситуацию, стартуя от полученных выше значений параметров, которые указаны также во второй строке табл. 2.1 (быстрое сжатие). Мы мгновенно уменьшаем усилие на 9000 Н (оставляя 1000 Н, которые имели первоначально). Вычисления, полностью аналогичные проделанным ранее, приводят нас к новым значениям искомых величин:

сила $F_2 = 1000$ Н,
 объем $V_2 = 268 \cdot 10^{-6}$ м³,
 давление $p_2 = 10^6$ Па,
 температура $T_2 = 795,6$ К,
 высота $h_2 = 0,265$ м,
 $p_2 V_2^\gamma = 9,98$.

Сила, действующая на поршень, равна первоначальному значению 1000 Н, но состояние газа далеко от того состояния, в котором он находился в начале эксперимента. Этого, как говорилось выше, следовало ожидать. Мы сжимали газ, прикладывая силу в 10 000 Н, а поршень поднимался вверх, преодолевая силу в 1000 Н. Несмотря на то что конечная высота больше, чем исходная, некоторая доля работы не восполнена. Дело в том, что внутренняя энергия газа теперь равна $U_2 = \mu c_v T_2 = 663$ Дж, что на 413 Дж больше, чем начальное значение $U_0 = \mu c_v T_0 = 250$ Дж. Полученная разность значений внутренней энергии, естественно, равна разности между значениями произведенной над газом работы $W_{0 \rightarrow 1}$ и работы, совершенной газом $W_{1 \rightarrow 2}$.

2.9.2. Медленное сжатие

Можно ли адиабатически сжать газ таким образом, чтобы при расширении он вернулся точно в исходное состояние? Иными словами, может ли адиабатическое сжатие быть обратимым? Да, может, при условии, что сила прикладывается постепенно. Сжатие (или расширение) должно происходить в результате некоторого числа шагов, на каждом из которых газ остается в квазиравновесном состоянии. Симуляцию такого процесса можно продемонстрировать численно достаточно простым способом, используя итерационный алгоритм.

Стартуя с условий, которые мы имели в начале эксперимента, примем небольшое приращение силы ΔF так, что $F_i = F_{i-1} + \Delta F$. Вычислим величину

$$h_i = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \left(h_{i-1} + \mu c_v \frac{T_{i-1}}{F_i} \right). \quad (37)$$

Вычислим T_i из выражения

$$T_i = \frac{F_i h_i}{\mu R}. \quad (38)$$

Будем повторять процедуру до тех пор, пока F_i не станет равным $F_{\text{кон}}$. Здесь $F_{\text{кон}}$ — конечное значение силы (в нашем примере 10 000 Н).



Таблица 2.1. Значения переменных на различных стадиях эксперимента

Стадия	Подстрочный индекс	Объем, л	Давление, МПа	Температура, К	Высота, см	pV^γ	Сила, Н
Начало	0	100	1	300	10	2,51	1 000
Быстрое сжатие	1	35,7	10	1071	3,57	5,94	10 000
Быстрое расширение	2	265	1	796	26,5	9,98	1000
Медленное сжатие	обр	19,3	10	579	1,93	2,51	10 000

При достаточно малых значениях ΔF получим, что $h_{\text{кон}} = 0,0193$ м и $T_{\text{кон}} = 579,2$ К. Кроме того, при расширении, осуществляемом таким же образом, мы вернемся к исходным значениям h , V и T . Итак, процесс обратим. Отметим, что конечное значение величины pV^γ совпадает с ее начальным значением. В действительности pV^γ остается неизменным на всех шагах вычислений. Это не случайное совпадение. Позже в этой главе мы покажем, что для адиабатического обратимого процесса величина pV^γ является константой. Далее мы также покажем, что этот так называемый политропический закон¹⁾ применим ко всем адиабатическим процессам. Использование политропического закона позволяет рассчитать обратимый адиабатический процесс достаточно простым способом, не прибегая к итерационной процедуре, которую мы использовали выше.

Результаты, полученные для обратимого адиабатического сжатия, приведены ниже:

объем $V_{\text{обр}} = 19,3 \cdot 10^{-6}$ м³,
 давление $p_{\text{обр}} = 10^7$ Па,
 температура $T_{\text{обр}} = 579,2$ К,
 высота $h_{\text{обр}} = 0,0193$ м,
 $(pV^\gamma)_{\text{обр}} = 2,51$,
 $F_{\text{обр}} = 10\,000$ Н.

2.9.3. p, V -диаграммы

Легко представить процесс сжатия, нарисовав зависимость давления газа от его объема, как это сделано на рис. 2.2.

¹⁾ **Прим. ред.** Уравнение $pV^\gamma = \text{const}$ называется уравнением адиабаты. Адиабатический процесс является частным случаем политропических процессов. Политропическим процессом называется процесс изменения состояния, при котором теплоемкость газа остается постоянной и равной dQ/dT . Уравнение политропы имеет вид $pV^n = \text{const}$, где $n = (c - c_p)/(c - c_v)$. При $dQ/dT = 0$ $n = c_p/c_v \equiv \gamma$.

Так как процесс обратимого сжатия есть результат большого числа последовательных равновесных шагов, то мы можем вычислить значения давления и объема после каждого из этих шагов. На рис. 2.2 этот процесс представлен гладкой кривой. Отметим, что площадь затененной области под кривой соответствует работе, произведенной в процессе сжатия. Сжатие начинается с давления 1 МПа (при этом объем газа равен 100 литрам) и заканчивается при давлении 10 МПа (соответствующий объем 19,3 л).

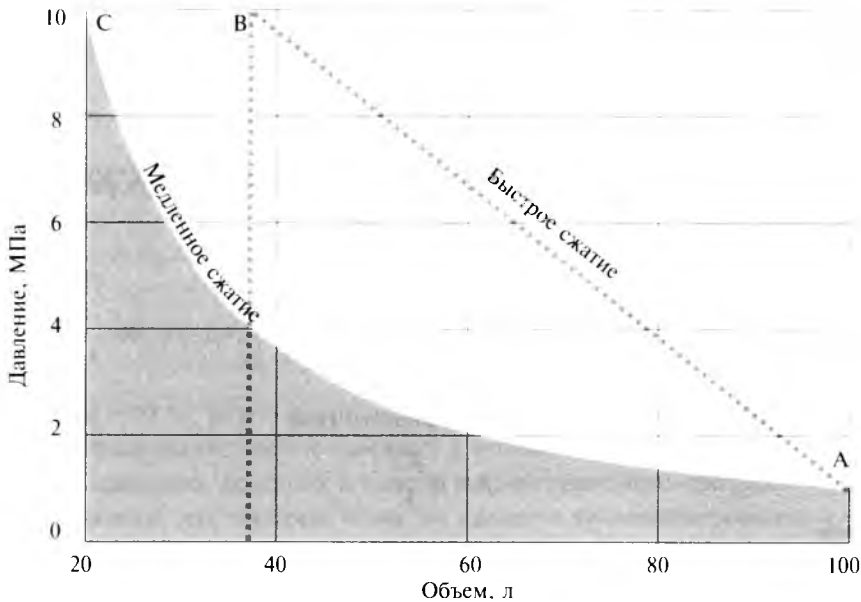


Рис. 2.2. При обратимом адиабатическом сжатии переход из начального состояния А в конечное состояние С является плавным и предсказуемым. При быстром сжатии невозможно точно описать траекторию изменения

Пусть при быстром сжатии начальное состояние газа А совпадает с его начальным состоянием в предыдущем случае, а конечное состояние В характеризуется тем же давлением (10 МПа), которое имел газ в результате медленного сжатия. В силу того, что в результате быстрого сжатия газ имеет более высокую температуру, он занимает больший объем (35,7 л вместо 19,3 л). При этом путь из начального в конечное состояние не определен, на рисунке он условно обозначен штриховой линией. В процессе быстрого сжатия давление и температура не могут быть однозначно указаны, поскольку они неодинаковы по объему газа. По мере того как поршень опускается, газ не успевает прийти в однородное состояние.



Термины «медленное» и «быстрое» сжатие являются в какой-то мере условными. В большинстве машин скорость процессов велика, тем не менее процессы сжатия или расширения с небольшой ошибкой можно считать достаточно медленными, чтобы предполагать однородное по объему распределение внутренних параметров.

2.9.4. Политропический закон

Предположим, что система, обсуждавшаяся выше и состоящая из цилиндра и поршня, теплоизолирована так, что между газом и окружающей средой нет обмена теплотой. В этом случае мы имеем адиабатические условия и можем записать, что

$$dQ = 0. \quad (39)$$

Рассмотрим бесконечно малый шаг в процессе сжатия. Тогда работу можно представить в виде

$$dW = p dV. \quad (40)$$

Из первого закона термодинамики имеем

$$dQ = dU + dW = 0. \quad (41)$$

Используя уравнение состояния идеального газа

$$p = \mu \frac{RT}{V}, \quad (42)$$

получаем

$$dW = \mu RT \frac{dV}{V}, \quad (43)$$

$$dU = \mu c_v dT, \quad (44)$$

$$\mu c_v \frac{dT}{T} + \mu R \frac{dV}{V} = 0, \quad (45)$$

$$c_v \ln T + R \ln V = \text{const}. \quad (46)$$

Поскольку $R = c_p - c_v$, имеем:

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const}, \quad (47)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (48)$$

Так как $pV = \mu RT$, то

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (49)$$

Это так называемый политропический закон¹⁾, который описывает процесс обратимого адиабатического сжатия и расширения.

2.10. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Выше мы обсуждали исключительно важный для термодинамики адиабатический процесс. Перейдем к рассмотрению другого, не менее важного, изотермического процесса.

При любых условиях работа, совершаемая при расширении газа от объема V_0 до объема V_1 (см. § 2.7), равна

$$W_{0,1} = \int_{V_0}^{V_1} p dV. \quad (50)$$

В изотермических условиях

$$pV = p_0V_0; \quad p = p_0 \frac{V_0}{V}; \quad (51)$$

$$W_{0,1} = p_0V_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = p_0V_0 \ln \frac{V_1}{V_0} = p_0V_0 \ln \frac{p_0}{p_1} = \mu RT \ln \frac{p_0}{p_1}. \quad (52)$$

Получим этот же результат, используя более детальную процедуру в надежде на то, что такое рассмотрение приведет к более ясному пониманию фундаментальных механизмов, лежащих в основе рассматриваемого процесса.

Предположим, что цилиндр более не является теплоизолированным от внешней среды и находится в тепловом контакте с резервуаром, поддерживаемым при постоянной температуре, равной 300 К. Поршень, который может двигаться без трения, находится в положении равновесия, определяемом весом самого поршня и давлением газа, равным p_0 . Нас интересует, какое количество энергии выделится при расширении газа, если конечное давление будет равно p_1 . Для осуществления этого процесса необходимо уменьшить вес поршня. Предположим, что атмосферное давление отсутствует.

Пусть в начальном состоянии поршень имел массу 10 кг и мы моментально уменьшили ее на 9 кг. Поршень взлетит вверх, поднимая массу в 1 кг. Так как трение отсутствует, то поршень будет осциллировать около положения равновесия до тех пор, пока колебания не затухнут за счет внутренней диссипации в газе. Газ, охлаждающийся при расширении, будет нагреваться за счет теплоты, поступающей от резервуара, с которым вся система находится в тепловом контакте. Предположим, что после того как установится новое положение равновесия, поршень массой 1 кг окажется на высоте 1 м.

¹⁾ **Прим. ред.** Как уже указывалось в примечании к п. 2.9.2, приведенное уравнение является уравнением адиабаты. Там же приведено уравнение политропы.



Совершенная при этом работа $W = mgh = 1 \cdot 9,8 \cdot 1 = 9,8$ Дж. Несмотря на то что конечная температура равна начальной, рассматриваемый процесс не является изотермическим, поскольку в процессе расширения температура газа сначала уменьшилась, а затем поднялась до первоначального значения. В изотермическом процессе температура должна быть неизменной в течение всего процесса.

Давайте повторим эксперимент, только на этот раз оставим на поршне массу 2 кг. После того как поршень поднимется и колебания в конце концов затухнут, уменьшим массу поршня еще на 1 кг. Процесс повторится. Конечное состояние то же самое, что и в первом эксперименте, но совершенная работа теперь равна $2 \cdot 9,8 \cdot 0,444 + 1 \cdot 9,8 \cdot 0,556 = 14,2$ Дж, поскольку на первом шаге поршень остановится на отметке 0,444 м (см. задачу 2.3). Причина, по которой во втором случае совершенная работа больше, достаточно очевидна: хотя в итоге только 1 кг поднят на высоту 1 м, целых 2 кг были подняты на промежуточную высоту.

Максимальная работа будет совершена при бесконечном числе шагов, на каждом из которых масса уменьшается на бесконечно малую величину. При соблюдении этого условия процесс расширения является изотермическим, поскольку теплота от резервуара поступает в газ при каждом бесконечно малом охлаждении последнего, тем самым поддерживая температуру газа на постоянном уровне 300 К. Какова максимальная совершенная при этом работа?

Обозначим коэффициент декомпрессии (понижение давления) через r ,

$$r \equiv \frac{p_0}{p_f}. \quad (53)$$

Пусть давление в процессе декомпрессии меняется по закону геометрической прогрессии с постоянным шагом, а число шагов равно n . Тогда

$$r^{1/n} = \frac{p_{i+1}}{p_i}. \quad (54)$$

Работа, совершаемая на i -м шаге

$$W_i = (h_i - h_{i-1}) F_i, \quad (55)$$

где F_i — вес, поднятый на i -м шаге,

$$F_i = p_i A, \quad (56)$$

A — площадь поверхности поршня.

Высота, на которую поднимется поршень на i -м шаге,

$$h_i = \frac{V_i}{A}, \quad (57)$$

следовательно,

$$W_i = \frac{V_i - V_{i-1}}{A} p_i A = V_i p_i - V_{i-1} p_i = V_0 p_0 - V_{i-1} p_i, \quad (58)$$

поскольку после каждого шага температура принимает начальное значение T_0 и в результате $pV = p_0 V$, то

$$W_i = V_0 p_0 \left(1 - \frac{p_i}{p_{i-1}} \right) = V_0 p_0 (1 - r^{-1/n}). \quad (59)$$

Полная работа

$$W = V_0 p_0 \sum_{i=1}^n (1 - r^{-1/n}) = V_0 p_0 n (1 - r^{-1/n}), \quad (60)$$

$$W = V_0 p_0 \ln r. \quad (61)$$

Это выражение совпадает с выведенным ранее. Таким образом, газ совершает максимальную работу при изотермическом расширении.

2.11. ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ

Состояние заданного количества идеального газа полностью определяется любыми двумя из трех переменных: давлением, объемом, температурой. Третья переменная может быть вычислена, если заданы две другие переменные (при условии, что известно количество газа, выраженное в киломолях), из уравнения состояния идеального газа.

Если газ переходит из одного состояния в другое, то можно вычислить изменение его внутренней энергии. Для того чтобы это сделать, достаточно знать количество газа, его удельную теплоемкость при постоянном объеме, а также начальную и конечную температуры. При этом неважно, как менялась температура в процессе перехода газа из одного состояния в другое.

С другой стороны, для того чтобы вычислить работу, совершенную при переходе из одного состояния в другое, важно точно знать, по какому пути был совершен рассматриваемый переход. Знания только начального и конечного состояний в этом случае недостаточно. В эксперименте, описанном выше, работа, совершенная при переходе в конечное состояние, зависела от того, каким образом протекал процесс. Никто не может сказать, какую работу надо совершить для того, чтобы перейти из одного состояния в другое, опираясь только на знание этих состояний. Если Вы увидели кого-то на вершине горы, то Вы не можете знать, каких усилий стоило это восхождение. Можно выбрать легкую, вымощенную дорогу, а можно пойти длинным усыянным камнями путем. Другими словами, работа не является функцией состояния газа.



2.12. ЭНТАЛЬПИЯ

До сих пор мы имели дело только с замкнутыми системами, в которых рассматривалась некая фиксированная масса газа. Многие устройства, например, такие как турбина, являются открытыми системами, через которые проходит поток газа. Вместо того, чтобы фиксировать свое внимание на заданной массе газа, мы должны рассматривать заданный объем, через который проходит поток газа, претерпевающий некоторые термодинамические изменения. Для того чтобы вычислить изменение энергии, происходящее в такой открытой системе, мы должны вычислить энергию, приносимую в нее потоком, и энергию, уносимую из нее.

Для того чтобы создать поток в открытой системе, изображенной на рис. 2.3, представим себе некий (воображаемый) поршень, создающий давление p и проталкивающий объем газа V через наше устройство. Поршень создает силу pA и, толкая газ, перемещается на расстояние L , совершая при этом работу $pAL = pV$. Энергия, вводимая в устройство, равна $p_{\text{вх}} V_{\text{вх}}$. На выходе из устройства газ уносит энергию, равную $p_{\text{вых}} V_{\text{вых}}$. Тогда энергия, накопленная в устройстве, равна $p_{\text{вх}} V_{\text{вх}} - p_{\text{вых}} V_{\text{вых}}$. Если при этом газ изменил свою внутреннюю энергию, то полная работа, совершенная устройством, выражается как

$$W = \Delta(pV) + \Delta U = \Delta(pV + U) \equiv \Delta H. \quad (62)$$

Предполагается, что устройство является адиабатическим (т. е. нет теплообмена с внешней средой через стенки устройства).

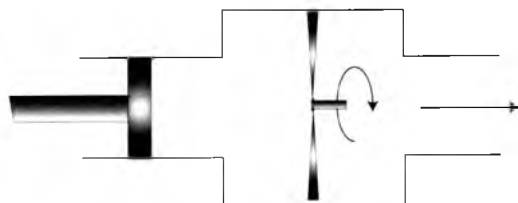


Рис. 2.3. Открытая система, в которой поток газа совершает работу

Сумма $pV + U$ часто используется в термодинамике, и определяемая с ее помощью величина называется энтальпией

$$H \equiv U + pV. \quad (63)$$

Величины H , U и pV , будучи энергетическими характеристиками, являются относительными, т. е. они могут быть отсчитаны от некоего произвольного уровня. Их абсолютные значения не столь важны. Наибольший интерес представляет изменение этих величин:



$$\Delta H = \Delta U = \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p. \quad (64)$$

При постоянном давлении ΔH есть просто $\Delta U + p\Delta V$ и, следовательно, равно теплу ΔQ , которое вводится в систему,

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta Q. \quad (65)$$

По этой причине энтальпию иногда называют теплосодержанием. Эта величина, как правило, используется в химии, потому что зачастую реакции протекают в открытых сосудах, т. е. при постоянном давлении.

Из уравнения (12) следует (в расчете на 1 кмоль)

$$\Delta U = \int_{T_0}^T c_v dT. \quad (66)$$

Используя уравнение состояния для идеального газа (также на 1 кмоль) и уравнение (64) получаем

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(RT) = \int_{T_0}^T c_v dT + R \int_{T_0}^T dT = \int_{T_0}^T (c_v + R) dT = \int_{T_0}^T c_p dT. \quad (67)$$

Сопоставьте уравнения (66) и (67).

2.13. СТЕПЕНИ СВОБОДЫ

В формулы, которые мы получили для удельных теплоемкостей и для величины γ входит величина ν , равная числу степеней свободы молекулы. Из наших рассуждений следует, что ν является целым числом и не должна зависеть от температуры. Что показывают экспериментальные данные?

Рассмотрим одноатомные газы. Атомы, из которых они состоят, имеют три поступательные степени свободы. В этом случае величина γ точно равна $1 + 2/3 = 1,667$ (см. уравнение (22)). Как следует из данных, приведенных в табл. 2.2, значение γ для гелия, аргона и криптона приблизительно (но не точно) равно ожидаемому значению. Поскольку реальные атомы перечисленных газов не являются точечными объектами, т. е. имеют некоторый объем, то у них должен быть спин и по крайней мере одна дополнительная степень свободы должна быть приписана вращению вокруг собственной оси. В этом случае степеней свободы должно быть не меньше четырех и, следовательно, $\gamma = 1 + 2/4 = 1,5$, что заметно меньше наблюдаемых значений.

Рассмотрим двухатомную молекулу водорода H_2 . Она должна иметь три поступательные и две вращательные степени свободы. Кроме того, она может совершать колебательные движения, которые дают еще две степени свободы (одна — для кинетической энергии колебаний, другая — для потенциальной). Таким



образом, полное число степеней свободы должно быть, по меньшей мере, равно семи и соответственно $\gamma = 1 + 2/7 = 1,286$. При температуре 2300 К γ для водорода равна 1,3, что соответствует значению $\nu = 6,67$. Как можно видеть из рис. 2.4, только при более высокой температуре число степеней свободы может достигнуть семи. При очень низких температурах значение ν стремится к трем и молекулярный водород ведет себя, как точечная одноатомная молекула.

Между этими крайними температурами ν плавно меняется, принимая дробные, не целые, значения. Ясно, что молекула может иметь только целое число степеней свободы, но газ, состоящий из большого количества молекул, характеризуется средним значением ν , которое может быть дробным числом. При любой заданной температуре у некоторых молекул возбуждается меньшее число степеней свободы, в то время как у других — большее. Иными словами, принцип равного распределения энергии между степенями свободы (который требует равного распределения энергии между всеми степенями свободы всех молекул) нарушается. Таким образом, для реальных газов удельные теплоемкости и их отношение γ зависят от температуры, хотя и не слишком сильно.

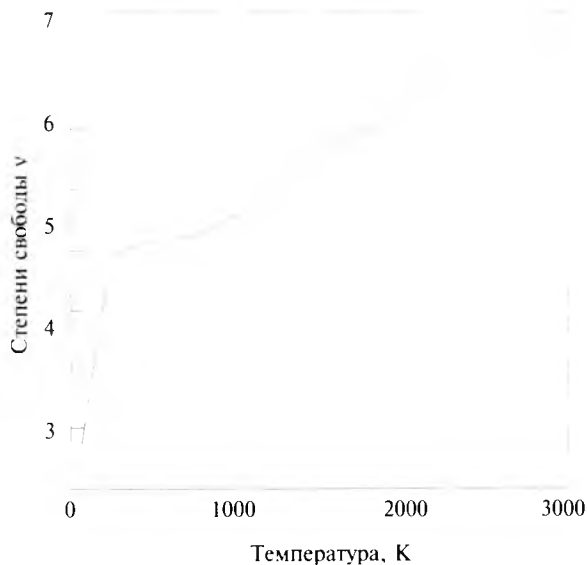


Рис. 2.4. Зависимость числа степеней свободы молекулярного водорода от температуры

Для оценок можно достаточно предположить, что величины, о которых идет речь, являются константами. При проведении более точных расчетов необходимо обратиться к табличным данным (см., например, перечень экспериментальных данных по c_p и γ для H_2 , O_2 и H_2O , приведенных в табл. 7.5).



Некоторые общие положения, которые необходимо запомнить, состоят в следующем: переход к более сложным молекулам и более высоким температурам приводит к увеличению числа степеней свободы и, следовательно, к большим значениям удельных теплоемкостей и меньшим значениям величины γ .

Таблица 2.2. Отношение удельных теплоемкостей для некоторых одноатомных газов

Газ	Температура, К	γ
Гелий	93	1,660
Аргон	298	1,668
Криптон	298	1,68

2.14. ЭНТРОПИЯ¹⁾

Различные виды энергии можно условно расположить в порядке их «ценности». Электрическая энергия должна быть наиболее «ценной» — она может легко переходить в любой другой вид энергии. То же самое справедливо и для механической энергии, поскольку она может (по крайней мере, теоретически) переходить в электрическую энергию и обратно без потерь. Тепловая энергия должна быть расположена в самом низу, так как известно, что она не может быть полностью переведена ни в электрическую, ни в механическую форму энергии (за исключением случая, когда холодильник находится при температуре абсолютного нуля). Химическая энергия имеет «ценность» ниже, чем электрическая энергия, но выше, чем тепловая.

Кроме того, понятно, что чем выше температура, тем выше соответствующая «ценность» тепловой энергии, поскольку она может быть более эффективно преобразована в другой вид энергии.

Давайте попробуем подвести под эти расплывчатые утверждения количественную базу.

Рассмотрим два больших адиабатических тепловых резервуара: один (в дальнейшем будем называть его источником) при температуре T_H и другой (теплоприемник) при более низкой температуре T_C . Резервуары связаны тонким металлическим стержнем, осуществляющим тепловой контакт между ними. Далее предположим, что за время эксперимента количество тепла, перешедшего от источника к теплоприемнику, мало по сравнению с количеством тепла, запа-

¹⁾ **Прим. ред.** Этот параграф, касающийся такого важного в термодинамике понятия, каковым является энтропия, в книге изложен весьма упрощенно. Для более детального ознакомления можно рекомендовать соответствующие разделы книги А.К. Кикоина и И.К. Кикоина «Молекулярная физика». М.: Наука, 1976.



сенного в резервуарах. Из этого предположения следует, что температуры резервуаров останутся неизменными.

Предположим также, что стержень, осуществляющий тепловой контакт между резервуарами, теплоизолирован от внешней среды. Следовательно, количество тепла, потерянного одним резервуаром, точно равно количеству тепла, приобретенного другим резервуаром. Тем не менее тепло теряет часть своей «ценности», потому что новая температура меньше прежней¹⁾. Таким образом, «ценность» тепла теряется при теплопередаче.

Запишем отношение Q/T для обоих резервуаров, где Q количество тепла, которым они обменялись. Ясно, что $Q/T_H < Q/T_C$. Мы можем рассматривать это отношение как меру «ценности» (или отсутствия «ценности») тепла. Это отношение называют энтропией

$$S \equiv \frac{Q}{T}. \quad (68)$$

Важно понимать, что в рассмотренном примере тепловая энергия сохранилась, но ее «ценность» была частично утеряна. Она исчезла из экспериментальной системы не для того, чтобы появиться в другом месте — она была потеряна в принципе. Закон сохранения энтропии не существует. В любой замкнутой системе энтропия в лучшем случае не меняется, но если она меняется, то только в сторону увеличения²⁾. Это утверждение носит название второго закона термодинамики.

Нужно понимать, что энтропия является как мерой качества тепловой энергии, так и мерой беспорядка системы (хаоса). Чем выше температура, связанная с количеством тепла Q , тем ниже соответствующая энтропия Q/T . С другой стороны, чем выше температура газа, тем выше беспорядочность движения молекул его составляющих, следовательно, выше энтропия. Чтобы разрешить этот кажущийся парадокс, рассмотрим количество тепла Q_{in} , переданное при температуре T_{in} некоторому объему газа неадиабатическим путем. При этом в газ будет вложена как энергия, так и энтропия. Ясно, что увеличение энергии приведет к росту температуры газа и, в то же время, к увеличению энтропии газа, поскольку, хотя энтропия не сохраняется, она согласно второму закону термодинамики не может просто исчезнуть. Отсюда следует, что с увеличением температуры газа увеличивается также и его энтропия.

¹⁾ Прим. ред. Снижение «ценности» связано, в частности, с тем, что тепло становится менее доступным для его преобразования в механическую работу.

²⁾ Однако произвольная система не всегда стремится в сторону максимума беспорядка. Системы могут спонтанно создавать сложные структуры, такие, например, как жизненные формы, возникающие из некой первозданной среды.



2.14.1. Изменение энтропии

Возвращаясь к вопросу о функциях состояния, важно отметить, что энтропия является функцией состояния. Для того чтобы определить изменение энтропии в любом процессе, достаточно определить энтропию конечного и начального состояний и вычислить их разницу.

В результате ряда процессов система может пройти полный цикл изменений (давления, объема, температуры) таким образом, что, когда цикл завершится, система вернется в исходное состояние. Для того чтобы процесс был обратимым, суммарное тепло и полная работа, полученные в круговом цикле за счет обмена с окружающей средой, должны быть равны нулю. Для любых обратимых процессов¹⁾ изменение энтропии вещества в результате перехода из состояния «1» в состояние «2»

$$\Delta S = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T}. \quad (69)$$

Здесь S — энтропия, а ΔS — ее изменение.

Для адиабатического процесса $dQ = 0$. Следовательно,

$$S = \text{const}. \quad (70)$$

Для изотермического процесса $\Delta S = Q/T$, так как T является константой. Заметим, что согласно первому закону термодинамики $\Delta U = Q - W$, но при изотермическом процессе $\Delta U = 0$, следовательно, $Q = W$. Так как при этом $W = p_0 V_0 \ln p_1 / p_2$, то

$$\Delta S = \frac{V_0 p_0}{T} \ln \frac{p_1}{p_2} = \mu R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (71)$$

Для изобарического процесса

$$\Delta S = \mu \int_{1 \rightarrow 2} c_p \frac{dT}{T}, \quad (72)$$

и если c_p является постоянной величиной, то

$$\Delta S = \mu c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (73)$$

Для изохорического процесса

$$\Delta S = \mu \int_{1 \rightarrow 2} c_v \frac{dT}{T}, \quad (74)$$

¹⁾ **Прим. ред.** Если круговой процесс является обратимым, то круговой $\int dQ/T = 0$. Отсюда следует, что при всяком обратимом не круговом процессе изменение энтропии не зависит от пути, по которому происходит процесс.



и если c_p является постоянной величиной, то

$$\Delta S = \mu c_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (75)$$

Изменение энтропии количества вещества μ в киломолях в результате изобарического фазового перехода

$$\Delta S = \mu \frac{Q_L}{T}, \quad (76)$$

где Q_L — скрытая теплота фазового перехода (на 1 кмоль), а T — температура, при которой он происходит.

Все полученные результаты собраны в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Изменение энтропии

Процесс	ΔS	Уравнение
Адиабатический	0	(70)
Изотермический	$\mu R \ln \frac{p_1}{p_2}$	(71)
Изобарический	$\mu \int_{\langle 1 \rangle}^{\langle 2 \rangle} c_p \frac{dT}{T}$	(72)
Изобарический (c_p — константа)	$\mu c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	(73)
Изохорический	$\mu \int_{\langle 1 \rangle}^{\langle 2 \rangle} c_v \frac{dT}{T}$	(74)
Изохорический (c_v — константа)	$\mu c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$	(75)
Фазовый переход	$\mu \frac{Q_L}{T}$	(76)

2.15. ОБРАТИМОСТЬ

В мысленном эксперименте, о котором шла речь в § 2.14, невозможно сделать обратимым тепловой поток без кардинальных изменений соответствующих температур T_H и T_C . Это необратимый процесс.

Для иллюстрации необратимости давайте проанализируем другой случай.

Опять рассмотрим адиабатический цилиндр с поршнем без трения. Пусть в нем находится 10 м^3 идеального одноатомного газа ($\gamma = 1.67$) при давлении 100 кПа и температуре 300 К. Проследим поведение газа в процессе сжатия и последующего расширения с помощью p , V - и T , V -диаграмм, представленных на рис. 2.5. Начальное состояние на обеих диаграммах отмечено цифрой 1.

При движении поршня, приводящем к уменьшению объема газа до 2 м^3 , давление газа будет меняться по адиабате так, что произведение pV^γ будет оставаться неизменным. При достижении состояния 2 давление возрастет до 1470 кПа, а температура поднимется до 882 К. Работа, совершенная в процессе сжатия, равна $\int p dV$ и пропорциональна площади под кривой, соединяющей точки 1 и 2.

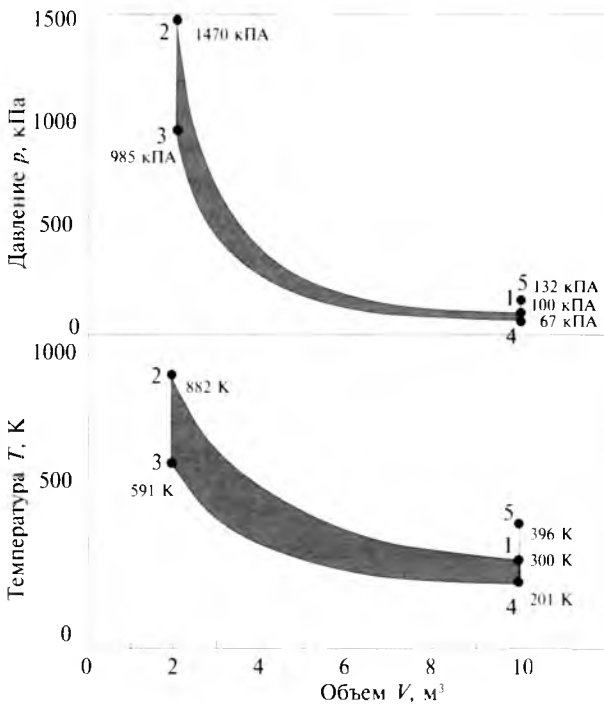


Рис. 2.5. Диаграммы p, V и T, V для эксперимента, описанного в тексте

Если поршень вернется в исходное состояние, то газ расширится и охладится, возвращаясь в начальное состояние (точка 1). Процесс полностью обратим. Теперь предположим, что внутри цилиндра находится твердое тело, теплоемкость которого равна теплоемкости газа. Если мы быстро сожмем газ, а затем немедленно его расширим, так что для обмена теплом между газом и твердым телом недостаточно времени, то твердое тело будет оставаться в исходном состоянии при температуре 300 К. Процесс по-прежнему является обратимым.

Однако если сжать газ и подождать, пока между газом и телом установится тепловое равновесие, то половина тепла перейдет в твердое тело и газ охладится до температуры $(882 + 300) = 591 \text{ К}$, а его давление согласно уравнению идеального газа упадет до 985 кПа. Обозначим это состояние точкой 3.



Пусть теперь газ быстро расширится до объема 10 м^3 . При этом он охладится до температуры 201 К , а его давление упадет до 67 кПа (точка 4). Непосредственно после расширения температура твердого тела будет равна 591 К . По истечении некоторого времени часть тепла перейдет от твердого тела к газу, температура которого станет равной 396 К , а давление поднимется до 132 кПа (точка 5). Таким образом, газ прошел полный цикл, но не вернулся в начальное состояние. Его температура, а следовательно, и внутренняя энергия теперь выше, чем в исходном состоянии. Увеличение внутренней энергии должно быть равно работе, произведенной над газом (т. е. оно должно быть пропорционально площади, затененной на верхней диаграмме рис. 2.5, которая, в свою очередь, равна площади под кривой, характеризующей переход из состояния 1 в состояние 2, минус площадь под кривой, характеризующей переход из состояния 3 в состояние 4). Процесс необратим.

Что происходит в случае, когда сжатие и расширение производятся бесконечно медленно? Является ли при этом процесс обратимым? Рассмотрев задачу 2.2, вы увидите, что в этом случае процесс действительно обратим.

2.15.1. Причины необратимости

Среди различных явлений, приводящих к необратимости термодинамических процессов, можно выделить следующие:

2.15.1.1. Трение

Из всех причин, приводящих к необратимости, трение является наиболее очевидной причиной. Например, в случае с системой цилиндр — поршень, если некоторая доля энергии теряется в процессе сжатия за счет трения, то она не восполняется в процессе расширения. Более того, дополнительные потери имеют место при расширении.

2.5.1.2. Теплопередача за счет градиента температур

Рассмотрим металлическую стенку, отделяющую источник тепла — скажем, пламя — от входа тепловой машины. Пусть все тепло Q , взятое от источника, передается через стенку без потерь. Для передачи тепла необходимо наличие градиента температур поперек стенки. Пусть температура поверхности стенки, обращенной к источнику тепла, равна T_1 , а противоположной — T_2 . При этом T_1 , естественно, должна быть больше, чем T_2 . Изменение энтропии равно разности значений Q/T_2 и Q/T_1 . Таким образом, в процессе теплопередачи энтропия возрастает — тепло «обесценивается» с точки зрения возможности совершения работы.

В гл. 3 будет показано, что максимальная эффективность тепловой машины $\eta = (T_H - T_C)/T_H$. Если машина будет работать без промежуточной стенки, то ее эффективность может достигать $\eta = (T_1 - T_C)/T_1$, которая больше, чем $\eta = (T_2 - T_C)/T_2$, соответствующая максимальной эффективности работы тепловой машины, отделенной от источника тепла промежуточной стенкой.

2.15.1.3. Недемпфируемое сжатие и расширение газа

В § 2.9, посвященном адиабатическим процессам, мы рассмотрели пример с быстрым расширением газа и показали, что такое расширение приводит к необратимости.

2.16. НЕГЭНТРОПИЯ (ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ЭНТРОПИЯ)

Еще раз подчеркнем, что энергия не может быть уничтожена. Закон сохранения энергии — один из законов природы. При использовании энергии мы как бы понижаем ее статус, поскольку в конечном счете вся используемая энергия переходит в тепло и, по-видимому, излучается в окружающее пространство в виде длинноволнового инфракрасного излучения.

Рассмотрим один пример. Пусть некая машина производит работу, отбирая теплоту с поверхности океанской воды, температура которой равна 300 К, и передавая некоторое количество теплоты холодной воде у дна океана, температура которой равна 275 К. Вся работа, произведенная машиной, идет на адиабатическое сжатие 10 000 кмоль газа от давления 10^5 до давления 10^7 Па (т. е. от 1 до 100 атм). Если начальная температура газа была 300 К, то какова будет его конечная температура?

Пусть p_0 и p_H — начальное и конечное давление соответственно, а T_0 и T_H — соответствующие температуры. Тогда

$$\frac{T_H}{T_0} = \left(\frac{p_H}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}. \quad (77)$$

Примем $\gamma = 1,4$, что соответствует пяти степеням свободы. Соответствующая удельная теплоемкость при постоянном объеме равна $20,8 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

При адиабатическом сжатии 100:1 отношение температур составит 3,7 и конечная температура будет равна $T_H = 3,7 \cdot 300 = 1110 \text{ К}$. После сжатия объем будет

$$V_H = \mu \frac{RT_H}{p_H} = 10\,000 \frac{8314 \cdot 1110}{10^7} = 9230 \text{ м}^3. \quad (78)$$

Работа, которую необходимо провести для такого сжатия,

$$W = 20,8 \cdot 10^3 \cdot 10\,000 \cdot (1110 - 300) = 168 \text{ ГДж}. \quad (79)$$

Охладим газ до температуры, равной температуре океанской воды на поверхности, т. е. до 300 К. Все тепло (168 ГДж) вернется воде. Если резервуар с газом вытянуть на берег, мы не заберем у океана никакой энергии, хотя мы будем иметь 10 000 кмоль газа при давлении



$$p = \mu \frac{RT}{V} = 10\,000 \frac{8314 \cdot 300}{9230} = 2,7 \text{ МПа.} \quad (80)$$

Внутренняя энергия сжатого газа не больше, чем внутренняя энергия такого же количества газа при той же температуре, но при гораздо более низком давлении, поскольку внутренняя энергия не зависит от давления. Давайте теперь произведем расширение газа до давления 10^5 Па, используя турбину, обладающую 100 %-ной эффективностью. Работа турбины будет совершена за счет внутренней энергии газа, и, следовательно, газ должен охладиться. Отношение температур составит 2,56 [см. уравнение (77)]. Таким образом, газ на выходе из турбины будет иметь температуру 117 К.

Энергия, выработанная турбиной,

$$W = 20,8 \cdot 10\,000 (300 - 117) = 38 \text{ ГДж.} \quad (81)$$

Мы «сгенерировали» 38 ГДж энергии, которую, безусловно, взяли не из океана. Откуда мы ее получили? Она была выработана самим газом, внутренняя энергия которого уменьшилась при охлаждении до 117 К. Фактически, она происходит из окружающего воздуха, который охлаждается в результате выброса из турбины. Работа, произведенная турбиной, будет в итоге преобразована в сбросное тепло, а нагрев окружающей среды за счет него будет точно таким же, как и охлаждение. Таким образом, в целом энергия сохраняется, но мы смогли выполнить полезную работу (полученную на выходе из генератора), в результате того, что заимствовали что-то из океана. Что же это?

Мы произвели разупорядочивание в океане путем смешения холодной придонной воды с теплой поверхностной — мы увеличили энтропию океана. Резервуар с газом забрал некоторое количество негэнтропии. Здесь мы использовали семантически более приемлемую концепцию отрицательной энтропии, некоторое количество которой может быть израсходовано. Марчетти (1976), который придумал термин «негэнтропия», предложил описанную выше схему как метод «обеспечения энергией без расходования энергии». Это именно то, что делается во всех случаях, когда энергия используется. Хотя система технически осуществима, она с коммерческой точки зрения непривлекательна, потому что емкость резервуара для негэнтропии слишком мала по сравнению с серьезными материальными затратами на его изготовление. Основной вывод, который должен быть извлечен из этого примера, состоит в том, что расходуемой является негэнтропия, а не энергия.

2.17. КАК ОТОБРАЖАТЬ СТАТИСТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Согласно справочнику население США распределено по возрастным категориям следующим образом (табл. 2.4):

Таблица 2.4. Распределение населения США по возрастным категориям

Возрастной интервал, годы	Численность, млн
До 5	15,2
5–13	32,2
14–17	16,8
18–20	12,8
21–44	72,0
45–64	43,8
65 и старше	23,5

Таблица 2.5. Распределение населения США по возрастным категориям

Возрастной интервал, годы	Средний возраст, годы	Возрастной интервал, годы	Численность, млн	Удельная численность, чел./год
0–5	2,5	5	15,3	3,07
5–13	9,5	9	32,2	3,58
14–17	16	4	16,8	4,20
18–20	19,5	3	12,8	4,26
21–44	33,0	24	72,0	3,00
45–64	55,0	20	43,8	2,19
Старше 65	—	—	23,5	—

В поисках более удачного и выразительного способа графического представления приведенных выше данных можно построить гистограмму, приведенную на рис. 2.6. Однако в силу несопоставимости выбранных временных интервалов гистограмма не является наглядной. Лучше использовать одинаковый временной интервал, при этом чем он меньше, тем лучше. В предельном случае наилучшим способом будет построение зависимости $\partial N / \partial A$ от A , где N — число людей, A — их возраст. Для того чтобы сделать это, сформируем другую таблицу на основе данных, приведенных в табл. 2.4.

Данные из последней колонки табл. 2.5 нанесены на рисунке 2.7. Соединим экспериментальные точки непрерывной кривой. Площадь под построенной кривой пропорциональна численности населения в стране.

Аналогично, для того чтобы распределение по энергиям, например, молекул газа, представленное в графической форме, было достаточно информативным,



целесообразно построить зависимость $\partial N/\partial W$ от W или от v (т. е. либо от энергии, либо от скорости), а не строить зависимость N от W , как иногда это пытаются делать.

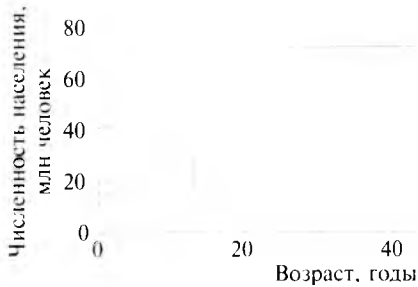


Рис. 2.6. Неудачный способ отображения зависимости численности населения от возраста. Площадь под кривой не имеет размерности числа людей

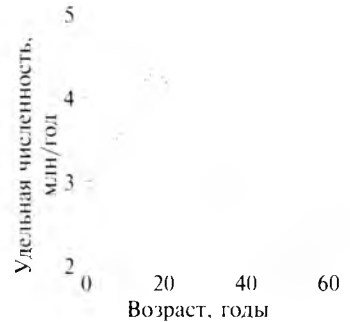


Рис. 2.7. Зависимость удельной численности населения от возраста

2.18. МАКСВЕЛЛОВСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Какое число молекул имеет скорости меньше заданной величины $|v|$, если молекулы равномерно распределены по скоростям? Для того чтобы ответить на этот вопрос, давайте вспомним, что в любой момент времени каждая молекула имеет координаты x , y , z и три компоненты скорости: v_x , v_y , v_z . Если речь идет об энергии газа, то точное положение молекул, его составляющих, не имеет значения, но скорости молекул важны. Хотя индивидуальные скорости молекул меняются во времени, в газе с постоянной температурой состояния газа в различные моменты времени статистически эквивалентны. Иными словами, мгновенная картина распределения скоростей в любой момент времени пригодна для адекватного описания статистического поведения газа.

Давайте графически отобразим скорости молекул в ортогональной системе координат v_x , v_y и v_z — иными словами, в пространстве скоростей. В качестве альтернативы мы можем изобразить импульсы молекул mv_x , mv_y и mv_z в пространстве импульсов. Поскольку мы предположили, что молекулы имеют равномерное распределение по скоростям (или по импульсам), то пространство скоростей (или импульсов) равномерно заселено. Тогда число молекул, имеющих скорости меньше некоторого значения $|v|$, пропорционально объему сферы радиусом v (или p) в рассматриваемом пространстве. Отсюда следует, что число молекул со скоростями меньше $|v|$ (или с импульсами меньше $|p|$) должно быть пропорционально v^3 (или p^3). Тогда число молекул со скоростями в интервале между v и $v + dv$ (или импульсами между p и $p + dp$) должно быть пропорционально

$\partial v^3/\partial v$, т. е. v^2 (или p^2). В реальных системах равномерное распределение по скоростям практически исключено. В обычных газах распределение, подтверждающееся экспериментальными наблюдениями, таково, что вероятность f найти молекулу, обладающую энергией W , равна:

$$f = \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (82)$$

В этом случае число молекул со скоростями в интервале между v и $v + dv$ равно

$$\frac{\partial N}{\partial v} = \Lambda v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (83)$$

или

$$\frac{\partial N}{\partial W} = \frac{2^{1/2}}{m^{3/2}} \Lambda W^{1/2} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (84)$$

где Λ — константа, а $W = mv^2/2$.

Это так называемое максвелловское распределение.

Очевидно, что

$$N = \int_0^\infty \frac{\partial N}{\partial v} dv = \Lambda \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv, \quad (85)$$

где N (полное число молекул) не зависит от температуры.

Интегрируя, получаем

$$\int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \frac{\pi^{1/2}}{4} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}. \quad (86)$$

Тогда

$$N = \Lambda \frac{\pi^{1/2}}{4} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}; \quad \Lambda = 4N\pi^{-1/2} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}, \quad (87)$$

$$\frac{\partial N}{\partial v} = 4N\pi^{-1/2} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (88)$$

и

$$\frac{\partial N}{\partial W} = 4N\pi^{-1/2} \frac{W^{1/2}}{(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (89)$$

Форма зависимости $\partial N/\partial v$ от v , конечно, меняется с изменением температуры. Это изменение можно видеть из рис. 2.8, где T_0 — произвольная реперная температура. Однако площадь под кривой, будучи мерой полного числа молекул в газе, не зависит от температуры.



Пик зависимости $\partial N/\partial v$ равен

$$\frac{\partial N}{\partial v} = \frac{2N}{e} \left(\frac{2m}{\pi kT} \right)^{1/2}, \quad (90)$$

и он имеет место при $v = (2kT/m)^{1/2}$, что эквивалентно $W = kT$.

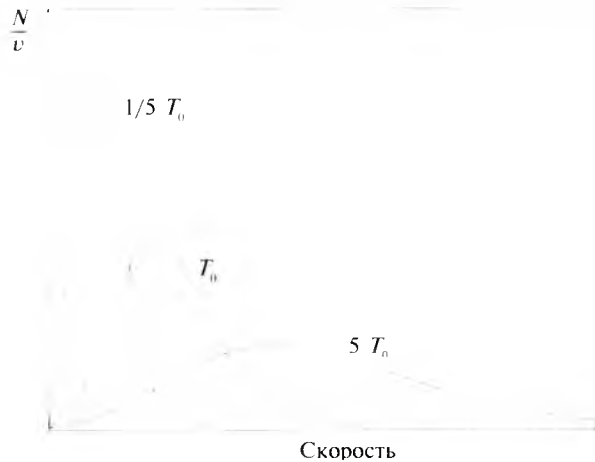


Рис. 2.8. Максвелловское распределение по скоростям для трех различных значений температуры

Когда T стремится к нулю, $\partial N/\partial v_{\max}$ стремится к бесконечности, что имеет место при $v = 0$. Распределение принимает вид дельта-функции при $T = 0$.

Это означает, что согласно описанной классической теории при температуре, равной абсолютному нулю, все молекулы имеют нулевую скорость и нулевую энергию.

2.19. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРМИ–ДИРАКА

Распределение электронов в металлах не является максвелловским распределением. Электроны подчиняются принципу запрета Паули, согласно которому в заданной системе не может быть двух электронов, имеющих одинаковые квантовые числа, и, следовательно, все электроны не могут иметь нулевую энергию при абсолютном нуле. Точнее, при абсолютном нуле электроны должны быть равномерно распределены по энергиям вплоть до некоего заданного уровня энергии. Электрон не может иметь энергию, превышающую этот энергетический уровень, называемый уровнем Ферми. В этом случае вероятность нахождения электрона на некоем данном энергетическом уровне равна:

$$f = 1 \text{ при } W < W_F \text{ и } f = 0 \text{ при } W > W_F \quad (91)$$

Как и раньше, число разрешенных состояний с импульсом, меньшим $|p|$ (обращаем внимание на изменение терминологии), пропорционально объему сферы с радиусом $|p|$ в пространстве импульсов:

$$N(\text{с импульсом, меньшим } |p|) = \frac{2}{h^3} \left(\frac{4}{3} \pi p^3 \right).$$

Здесь величина $2/h^3$ является коэффициентом пропорциональности. Не вдаваясь в детали, отметим, что множитель 2 является следствием наличия у электрона двух возможных состояний, отличающихся спиновым числом, а размерность соответствует тому, что N — число электронов в 1 м^3 .

Так как $p = mv$, то $p^2 = 2mW$ и

$$N(\text{с импульсом, меньшим } |p|) = \frac{2}{h^3} \frac{4}{3} \pi (2mW)^{3/2}. \quad (92)$$

Тогда

$$\frac{\partial N}{\partial W} = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} m^{3/2} W^{1/2}. \quad (93)$$

При температуре больше нуля вероятность того, что некое данное энергетическое состояние занято, выражается как

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W - \mu}{kT}\right)}. \quad (94)$$

Величина μ называется химическим потенциалом. При $T = 0$, $\mu = W_F$ и вероятность $f = 1$ при $W < W_F$ и $f = 0$ при $W > W_F$, как это и требуется. При $T \neq 0$ величина μ немного меньше W_F .

Используя функцию (94), можно найти плотность состояний

$$\frac{\partial N}{\partial W} = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} m^{3/2} \frac{W^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{W - \mu}{kT}\right)} \quad (95)$$

и

$$N = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} m^{3/2} \int_0^\infty \frac{W^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{W - \mu}{kT}\right)} dW. \quad (96)$$

Так как N не зависит от T , то интеграл также должен не зависеть от T . Из этого следует, что химический потенциал μ должен зависеть от T неким определенным образом.

Для $kT \ll \mu$

$$\int_0^\infty \frac{W^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{W - \mu}{kT}\right)} dW \approx \frac{2}{3} \mu^{3/2} = \frac{2}{3} W_F^{3/2}, \quad (97)$$

т. е. интеграл не зависит от T , а $\mu = W_F$.



При более высоких температурах, для того чтобы быть уверенным в инвариантности интеграла, необходимо, чтобы μ зависело от T приблизительно, как в выражении

$$\mu = W_F - \frac{(\pi k T)^2}{12 W_F}. \quad (98)$$

Разница между μ и W_F незначительна. Для уровней Ферми с энергией от 5 эВ при температуре порядка 2000 К она составляет только 0,1 %. Поэтому для большинства приложений химический потенциал может быть принят равным энергии уровня Ферми. Одно исключение из этого правила имеет место при рассмотрении термоэлектрического эффекта. На рис. 2.9 показаны зависимости плотности состояний $\partial N / \partial W$ от W для трех значений температуры. Отметим, что химический потенциал, который совпадает с уровнем Ферми при $T = 0$, при более высоких температурах сдвинут в сторону более низких значений.

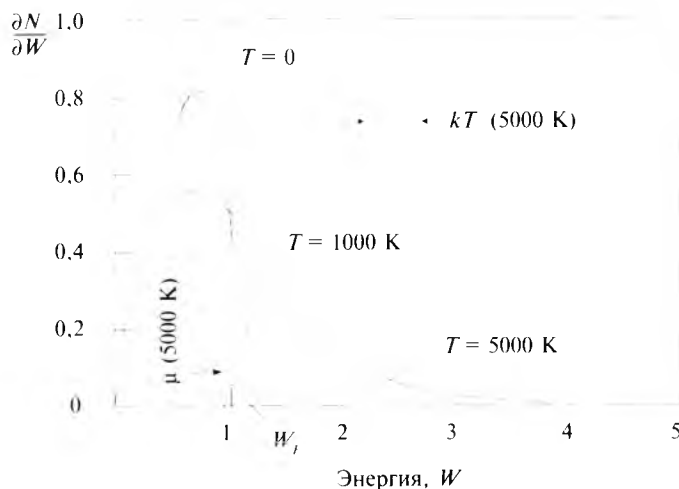


Рис. 2.9. Распределение электронов по энергиям в металле при трех различных температурах

2.20. ЗАКОН БОЛЬЦМАНА

Весьма важным законом, вытекающим из статистической механики, является закон Больцмана, который описывает концентрацию частиц в газе как функцию их потенциальной энергии и температуры. Этот закон используется в различных главах этой книги.



Пусть на каждый атом действует потенциальная сила F , направленная вдоль оси x . Тогда nF представляет собой полную силу, действующую на 1 м^3 газа. Если мы ограничим себя рассмотрением прямоугольного параллелепипеда с площадью основания A и высотой dx , то сила будет равна $nFAdx$ и соответственно давление на основание будет равно $nFdx$. В равновесии это давление должно быть уравновешено давлением газа $kTdn$.

$$F dx = kT \frac{dn}{n}. \quad (99)$$

Потенциальная энергия

$$W_{\text{пот}} = -kT \ln n, \quad (100)$$

Отсюда мы получаем уравнение Больцмана

$$n \sim \exp\left(-\frac{mg\Delta h}{kT}\right). \quad (101)$$

Пример

Атмосферное давление

Каждая молекула воздуха, находясь на высоте Δh над поверхностью Земли, обладает потенциальной энергией, равной $mg\Delta h$.

Согласно закону Больцмана концентрация молекул должна меняться с высотой как

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mg\Delta h}{kT}\right). \quad (102)$$

Заметим, что kT/mg имеет размерность длины. Это так называемая шкала высот H .

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{H}\right), \quad (103)$$

и если T не зависит от высоты, то

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{H}\right). \quad (104)$$

В приближении изотермической атмосферы давление воздуха падает экспоненциально с увеличением высоты.

Принимая среднее значение массы молекул воздуха равным 29 дальтонам и зная, что для перевода дальтонов в килограммы достаточно разделить на число Авогадро, мы находим, что масса репрезентативной молекулы воздуха равна $48 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. Следовательно, шкала высот земной атмосферы (в изотермическом приближении при температуре 300 К) составляет

$$H = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{48 \cdot 10^{-27} \cdot 9.8} = 8800 \text{ м}. \quad (105)$$



ПРИЛОЖЕНИЕ

Обозначения

Мы будем использовать нижеприведенные условные обозначения для представления термодинамических величин:

G — свободная энергия,
 H — энтальпия,
 Q — тепло,
 S — энтропия,
 U — внутренняя энергия.

1. Прописные буквы обозначают количество величины, ассоциированное с произвольным количеством вещества или энергии.
2. Строчные буквы обозначают количество величины, нормированное на единицу. Подстрочные индексы обозначают рассматриваемый вид (например, свободная энергия 1 кмоль H_2 обозначается как g_{H_2}):

g — свободная энергия 1 кг вещества;
 $\bar{g}$ — свободная энергия 1 кмоль;
 g^* — свободная энергия 1 кг при атмосферном давлении;
 $\bar{g}^*$ — свободная энергия 1 кмоль при давлении 1 атм;
 $\bar{g}_f$ — свободная энергия образования 1 кмоль;
 $\bar{g}_f^0$ — свободная энергия образования 1 кмоль при температуре 298 К и давлении 1 атм, т. е. стандартная свободная энергия формирования.

Для более детального ознакомления с некоторыми темами, рассмотренными в этой главе, рекомендуем прочесть:

Cengel, E. A., and M.A. Boles, Thermodynamics, an engineering approach, McGraw-Hill, 1994.

ЗАДАЧИ

2.1. Водяной пар с расходом 10 кг/с ($\gamma = 1,29$) при давлении 2 МПа поступает на вход адиабатической турбины (эффективность турбины 100 %). Пар на выходе из турбины имеет давление 0,2 МПа и температуру 400 К.

1. Какова температура на входе в турбину?
2. Какова мощность турбины?

2.2. Покажите, что в эксперименте с системой цилиндр–поршень, описанной в § 2.15 (случай, когда внутри цилиндра находится твердое тело), процесс является обратимым при условии, что сжатие выполняется бесконечно медленно. Сделайте это численно. Составьте компьютерную программу, в которой сжатие и



расширение моделируются с достаточно малым шагом, так что на каждом шаге достигается температурное равновесие между газом и твердым телом, находящимся в цилиндре.

2.3. Обратимся к эксперименту, описанному в § 2.10. Покажите, что работа по подъему массы в 1 кг, выполненная в два этапа (сначала 2 кг, затем 1 кг) равна 14,2 Дж. Покажите, что масса в 2 кг поднимется на 0,444 м. Предполагается, что изменение происходит достаточно медленно, так что газ, охлаждаясь в процессе расширения, тем не менее после каждого шага имеет начальное значение температуры.

2.4. Рассмотрим объем $V_0 = 10 \text{ м}^3$ газа ($\gamma = 1,6$) при давлении $p_0 = 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T_0 = 300 \text{ К}$.

1. Какое количество газа в киломолях мы рассматриваем?

2. Изотермически сожмем газ до давления $p_f = 1 \text{ МПа}$.

2.1. Каков новый объем газа?

2.2. Сколько энергии было затрачено на сжатие?

3. Вернемся к исходным параметрам газа V_0 , p_0 , T_0 и вместо изотермического произведем адиабатическое сжатие до давления p_2 . При этом газ нагреется до температуры T_2 . Затем охладим газ изохорически (т. е. без изменения его объема) до температуры $T_3 = 300 \text{ К}$ и давления $p_3 = 1 \text{ МПа}$. Таким образом газ придет в состояние, которое было после изотермического сжатия.

3.1. Каково давление газа p_2 ?

3.2. Какова температура T_2 газа после адиабатического сжатия?

3.3. Какая работа была совершена в процессе адиабатического сжатия?

3.4. Вычтите тепло, отобранное у газа в процессе изохорического охлаждения, из работы, совершенной в процессе адиабатического сжатия, для того чтобы получить полезную работу, совершенную в процессе, описанном в п. 3.3.

2.5. При расширении газ совершает работу

$$W = \int_{V_0}^{V_1} p dV.$$

Если расширение происходит адиабатически, то можно применить политропический закон, и тогда интеграл равен

$$W = \frac{p_0 V_0^\gamma}{\gamma - 1} (V_1^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}).$$

Покажите, используя определения c_p и γ , что эта работа равна энергии, необходимой для нагрева газа от температуры T_0 до температуры T_1 при условии, что объем газа не меняется.



2.6. Ориентация доменов в немагнитном ферромагнитном материале носит беспорядочный характер. При намагничивании ориентация доменов упорядочивается. Это означает, что в намагнитном состоянии полная энтропия меньше, чем в размагнитном.

У ряда материалов (например, гадолиния Gd) этот эффект сильно выражен. При температуре 290 К поликристаллический гадолиний (атомная масса 157,25, плотность 7900 кг/м³) имеет полную энтропию 67,6 кДж · К⁻¹ · кмоль⁻¹ в немагнитном состоянии и 65,6 кДж · К⁻¹ · кмоль⁻¹, когда он находится в магнитном поле 7,5 Тл.

Предположим, что 10 кг гадолиния расположены внутри адиабатического контейнера в вакууме при температуре 290 К. Для простоты предположим, что теплоемкостью контейнера можно пренебречь. Теплоемкость гадолиния при температуре 290 К равна 38,4 кДж · К⁻¹ · кмоль⁻¹.

Оцените температуру гадолиния после того, как его поместят в магнитное поле 7,5 Тл.

2.7. Французский инженер Guy Negre предложил проект «экотакси» — транспортного средства с низким содержанием вредных выбросов, к созданию которого должны были приступить в Мехико с начала 2001 г. В качестве аккумулирующей энергию системы предлагалось использовать баллоны с сжатым воздухом, который служил рабочим телом двигателя (это могла быть турбина или, как предлагалось для автомобиля, поршневая машина).

Рассмотрим некоторые вопросы, возникающие в связи с данным проектом. Давайте остановимся на эффективности энергоаккумулирующей системы. Для сравнения напомним, что свинцовая батарея имеет эффективность на уровне 70 %, а маховое колесо — более чем 90 %. Современные баллоны для сжатого газа рассчитаны на 500 атм.

1. Вычислите энергию, необходимую для изотермического сжатия 1 кмоль воздуха ($\gamma = 1,4$) от 1 до 500 атм при температуре 300 К.
2. Того же результата можно достигнуть путем адиабатического сжатия воздуха и последующего охлаждения его до температуры 300 К. Вычислите энергию, необходимую для осуществления этого процесса.
3. Сжатый воздух (при температуре 300 К) направляется в турбину (в предложенной французским инженером схеме — в поршневой двигатель). Предположим, что турбина представляет собой идеальную адиабатическую машину и вырабатывает механическую энергию в количестве, равном изменению энthalпии газа при расширении. Какое количество энергии будет выработано 1 кмолем газа при расширении в указанных выше условиях.

Для решения поставленной задачи используйте описанную ниже схему.



3.1. Запишите уравнение для изменения энтальпии газа, проходящего через турбину, как функцию от температуры на входе в турбину (300 К) и неизвестной температуры на ее выходе.

3.2. Используйте политропический закон для нахождения температуры на выходе из турбины как функции отношения давлений на входе и выходе из турбины. Предполагается, что давление на выходе из турбины равно 1 атм.

Если вы все сделаете правильно, то увидите, что температура на выходе из турбины окажется ниже температуры ожигения газов, из которых состоит воздух. Это обстоятельство, безусловно, является препятствием для работы турбины, но мы пренебрежем им.

3.3. После того как вы определили температуру газа на выходе из турбины, вычислите механическую энергию, выработанную турбиной.

4. Что можно сказать по поводу эффективности использования сжатого воздуха в энергоаккумулирующей системе, т. е. каково отношение возвращенной энергии к энергии, потраченной на получение сжатого воздуха?

2.8. Цилиндр, изображенный на рис. 2.1 и имеющий начальный объем 1 л, заполнен газом, находящимся при температуре 300 К и давлении 10^5 Па. Цилиндр имеет идеальную теплоизоляцию и расположен на уровне моря. Поршень может двигаться без трения. Теплоемкостью поршня, цилиндра и резистора в 1 Ом, расположенного внутри цилиндра, можно пренебречь. В начале эксперимента поршень закреплен на месте так, что он не может двигаться.

Постоянный ток 10 А пропускается через резистор в течение 1 с, что приводит к повышению давления до $1,5 \cdot 10^5$ Па. После этого поршень освобождается и поднимается вверх.

Какую работу совершит поршень?

ГЛАВА 3

МЕХАНИЧЕСКИЕ ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

3.1. ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ

Наличие разности температур является основным условием для обеспечения работы тепловых двигателей. Поэтому тепловые двигатели должны иметь нагреватель (источник теплоты) и холодильник (утилизатор теплоты). Источником теплоты может быть солнечное излучение, геотермальные воды, градиент температур в океане, энергия ядерного распада или энергия сгорания ископаемого топлива. В промышленно развитых странах около 90 % вырабатываемой энергии получают в результате сжигания различных видов топлива, большую часть которого составляет ископаемое углеводородное топливо.

При полном сгорании углерода в атмосфере кислорода образуется диоксид углерода, который при нормальных земных условиях находится в газообразном состоянии. Однако большая часть имеющегося на Земле топлива содержит в себе не только углерод, но и водород, при сжигании которого образуется вода. Вода выводится из работающего двигателя либо в виде жидкости, либо в виде пара. В первом случае теплота конденсации воды утилизируется в двигателе. Этим объясняется тот факт, что водородсодержащие топлива характеризуются двумя различными величинами: **высшей теплотой сгорания**, которая относится к случаю образования воды в жидкой фазе, и **низшей теплотой сгорания**, соответствующей водяному пару.

Высшая теплота сгорания водорода 143 МДж/кг, тогда как его низшая теплота сгорания всего 125 МДж/кг. Для сравнения теплота сгорания углерода равна 32,8 МДж/кг. Приближенная формула для определения высшей теплоты сгорания углеводорода типа C_nH_m выглядит следующим образом:

$$\Delta H = \frac{12n \cdot 32,8 + 143n}{12n + m} \quad (1)$$

В этом случае после реакции вода находится в жидком состоянии.



Таблица 3.1. Высшая теплота сгорания, определенная по формуле (1), и экспериментальные результаты

Газ	ΔH , МДж/кг, теоретическая	ΔH , МДж/кг, экспериментальная	Ошибка, %
CH_4	60,4	55,6	8,3
C_2H_6	54,8	52,0	5,3
C_3H_8	52,8	50,4	4,6
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	49,9	47,4	5,0
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	49,2	47,2	4,0

В табл. 3.1 для сравнения приведены данные о высшей теплоте сгорания, полученной путем расчета по упрощенной формуле, и результаты экспериментальных измерений. Формула (1) дает несколько завышенные результаты из-за того, что она не учитывает энергию углерод-водородных и углерод-углеродных связей. Однако эта формула достаточно точно отражает зависимость теплоты сгорания от молекулярной массы.

Углеводороды высших порядков, в молекулах которых содержится большое количество атомов углерода, имеют меньшую теплоту сгорания. Так, у метана, первого простейшего углеводорода, теплота сгорания составляет 55,6 МДж/кг. С увеличением числа содержащихся в молекуле атомов углерода теплота сгорания уменьшается до 47 МДж/кг. Эта зависимость иллюстрируется рис 3.1. Аналогичная зависимость наблюдается и у других групп углеводородов. В табл. 3.2 эта зависимость показана на примере группы $\text{C}_n\text{H}_{2n+a}$.

Спирты получают из молекул углеводородов замещением атома водорода радикалом ОН (рис. 3.2). При этом газообразные углеводороды можно преобразовывать в спирты, при нормальных условиях находящиеся в жидком состоянии. Это обстоятельство особенно важно для транспорта. Для получения жидкого топлива для транспорта целесообразно исходные газообразные продукты подвергнуть частичному окислению, несмотря на то, что при этом имеет место некоторое снижение теплоты сгорания:

CH_4 (55,6 МДж/кг) — продукт CH_3OH (22,7 МДж/кг),

C_2H_6 (52,0 МДж/кг) — продукт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (29,7 МДж/кг).

Из 1 кмоль метана (16 кг) получается 1 кмоль метанола (32 кг). Следовательно, 1 кг метана может быть преобразован в 2 кг метанола с эффективностью

$$\eta = \frac{2 \cdot 22,7}{55,6} = 0,82. \quad (2)$$

Таблица 3.2. Высшая теплота сгорания углеводородов группы C_nH_{2n+a} , МДж/кг

n	a						
	2	0	-2	-4	-6	-8	-10
0	143						
1	55,6						
2	52,0						
3	50,5						
4	50,2						
5	49,1						
6	48,5						
7	48,2						
8	47,9						
10	47,4	47,3	46,2	45,3	44,4	42,9	41,18
16	47,4						
20	47,2						

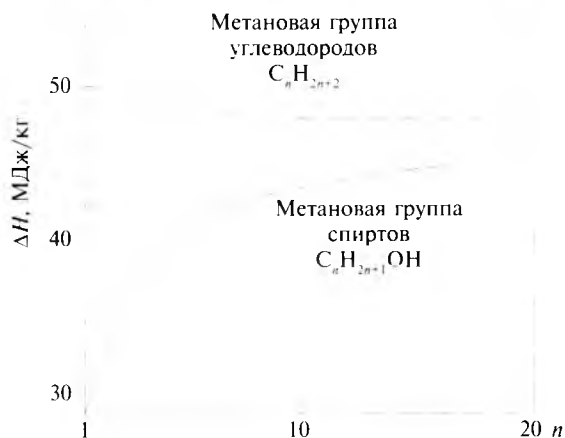


Рис. 3.1. Теплота сгорания углеводородов и спиртов

В табл. 3.3 приведены *теоретические* значения эффективности преобразования углеводородов в соответствующие спирты.

Таблица 3.3. Эффективность преобразования углеводородов в спирты

Метана в метанол	0,82
Этана в этанол	0,88
Пропана в пропанол	0,91

Кроме углеводородов и спиртов в данной главе будут рассмотрены и некоторые другие виды топлива.

Топливо можно получить, например, из биомассы (см. гл. 11). Однако такое топливо содержит в своей структуре атомы кислорода, что приводит к тому, что его теплота сгорания оказывается меньше, чем у углеводородов. Целлюлоза, например, имеет теплоту сгорания всего 17,4 МДж/кг.

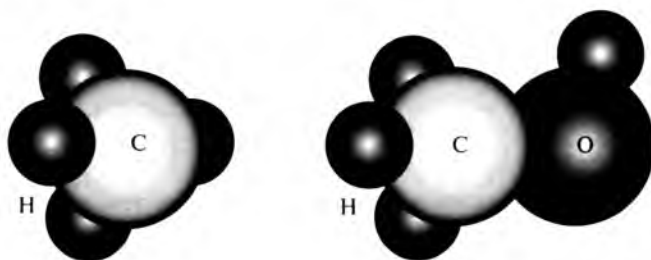


Рис. 3.2. Получение спирта путем замещения атома водорода в молекуле углеводорода на гидроксильный радикал. На рисунке изображены структуры молекулы метана и соответствующей ей молекулы метанола

3.2. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛА КАРНО

Механическая и электрическая энергия относятся к так называемым «благородным» формам энергии, с которыми не ассоциируется такое понятие, как энтропия. Следовательно, имеется теоретическая возможность преобразовывать одну форму такой энергии в другую без потерь. Другими словами, при этом преобразовании не происходит выделения теплоты. Современные преобразователи (электрогенераторы) имеют КПД более 99 %.

Тепловые двигатели обеспечивают преобразование тепловой энергии в более «благородную» форму энергии — механическую или электрическую. А этот процесс невозможно осуществить без частичного отвода тепла (за исключением гипотетических двигателей, в которых температура холодильника равна 0 К). Таким образом, теоретически эффективность тепловых двигателей должна быть меньше единицы.

На рис. 3.3 показан цикл работы теплового двигателя. К двигателю подводится теплота Q_{in} , которая частично преобразуется в полезную работу W , а ос-



тавшаяся тепловая энергия Q_{out} отводится из двигателя. Эффективность такого двигателя определяется как отношение полезной работы к подводимой тепловой энергии:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{in}}} = \frac{Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}}. \quad (3)$$

Энтропия системы должна возрасти или в идеальном случае остаться неизменной. Наибольшая эффективность процесса (**эффективность цикла Карно**) будет иметь место тогда, когда энтропия на выходе Q_{out}/T_C будет равна энтропии на входе Q_{in}/T_H . Соответственно

$$\frac{Q_{\text{in}}}{T_H} = \frac{Q_{\text{out}}}{T_C}; \quad (4)$$

$$Q_{\text{out}} = \frac{T_C}{T_H} Q_{\text{in}}; \quad (5)$$

$$N_{\text{Carnot}} = \frac{T_H - T_C}{T_H}. \quad (6)$$

Таким образом, эффективность цикла Карно зависит только от минимальной и максимальной температуры, в диапазоне которых работает тепловой двигатель.

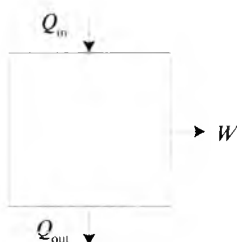


Рис. 3.3. Цикл работы теплового двигателя

При стационарных условиях

$$Q_{\text{out}} = \frac{Q_{\text{in}} - W}{W} = \frac{Q_{\text{in}}}{W} - 1 = \frac{1}{\eta} - 1. \quad (7)$$

Уменьшение коэффициента полезного действия двигателя η ведет к росту отношения в выражении (7). КПД современных паротурбинных энергоустановок, работающих на ископаемом углеводородном топливе, достигает 40 %. То есть при получении 1 Дж полезной энергии «выбрасывается» 1,5 Дж тепловой энергии. КПД традиционных атомных электростанций ниже 28 %, что связано с ограничением по температуре T_H . При такой эффективности



сбросное тепло в 2,6 раза превышает вырабатываемую энергию. В результате градирни атомных электростанций, с помощью которых сбросное тепло отводится в окружающую среду, имеют гораздо большие размеры, чем у обычных тепловых электростанций.

У автомобильных двигателей еще меньше КПД ($\eta \approx 0,2$) и, следовательно, больше количество сбросной теплоты, что для некоторых типов двигателей создает серьезные технические проблемы. Следует отметить, что двигатели Отто и дизельные двигатели не требуют использования специального теплообменного оборудования для отвода тепла (тепло сбрасывается с продуктами сгорания), а имеющийся в автомобиле радиатор обеспечивает лишь охлаждение самого двигателя.

3.3. ТИПЫ ДВИГАТЕЛЕЙ

Работа всех механических тепловых двигателей включает четыре основных процесса (стадии):

- 1) компрессия (сжатие);
- 2) подвод тепла;
- 3) расширение;
- 4) отвод тепла.

На рис. 3.4 показаны эти четыре процесса, происходящие в двигателе, работающем по замкнутому циклу **Ренкина**. В этом случае процесс расширения происходит в турбине или в специальных поршневых механизмах, применявшихся на первых железнодорожных локомотивах.

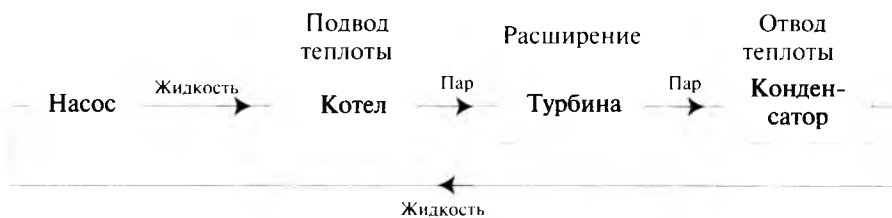


Рис. 3.4. Четыре стадии цикла Ренкина. При замкнутом цикле сконденсированное рабочее тело снова подается на вход

Паровые двигатели начала XX в. имели эффективность менее 10 %. В результате количество отводимого тепла было огромным: около 9 Дж на каждый джоуль полезной работы [см. уравнение (7)].

Для того чтобы не использовать громоздкие конденсаторы, на таких локомотивах применялся сброс пара непосредственно в окружающий воздух (рис. 3.5).



В машинах открытого цикла используемая вода не возвращается обратно в цикл. Поэтому в паровозах требовался большой запас воды, который периодически пополнялся на железнодорожных станциях. Размер водяного бака ограничивался лишь размерами самого локомотива.



Рис. 3.5. В открытом цикле Ренкина отработанный пар отводится в окружающую среду. При этом требуется большой запас подводимой в систему воды

Теплота должна быть подведена в цикл от внешнего источника. Так, например, в цикле Ренкина используется **внешнее сжигание топлива**.

Другим примером двигателей открытого цикла является турбина, работающая по циклу Брайтона с **внутренним сжиганием топлива**, которая нашла широкое применение в авиации (рис. 3.6).

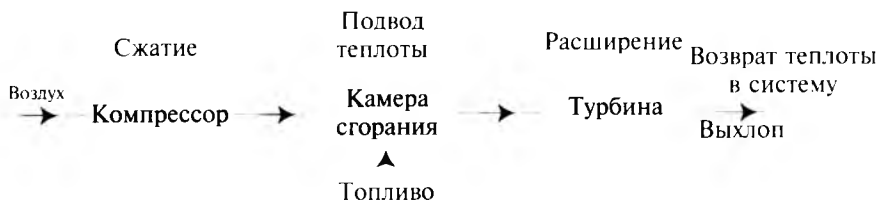


Рис. 3.6. Цикл Брайтона, используемый в турбореактивных двигателях с открытым циклом

Примеры двигателей, работающих по замкнутому циклу:

паровой двигатель, работающий по циклу Ренкина,
двигатель Стирлинга.

Примеры двигателей с открытым циклом:

двигатель Отто (с искровым зажиганием),
двигатель Дизеля (с поджигом топлива за счет компрессии),
двигатель с открытым циклом Брайтона.

Для цикла Ренкина характерно то, что рабочее тело претерпевает изменение агрегатного состояния (пар–жидкость). При этом рабочие тела могут быть различными. Для работы при очень низких температурах (например, когда температура нагрева составляет всего 25 °С, как при использовании океанской тепловой



энергии) в качестве рабочего тела может применяться аммиак. Для работы при умеренных температурах, например в случае использования солнечных нагревателей, можно применять фреоны. В паровых машинах, работающих по циклу Ренкина на традиционных электростанциях, где сжигается ископаемое топливо, рабочим телом служит вода, хотя, возможно, эффективнее было бы использовать более опасную ртуть.

Паровые двигатели не применяются в автомобилях из-за того, что они нуждаются в громоздком конденсаторе или в баке с водой. Брайтоновские турбины открытого цикла выводят тепло вместе с рабочим телом и не требуют дополнительных устройств для отвода тепла, в результате чего их применяют в авиации. Двигатели, использующие в качестве рабочего тела газ, имеют несколько модификаций (табл. 3.4). Важнейшей особенностью газовых двигателей является то, что для получения высоких значений КПД требуется обеспечить высокие степени сжатия рабочего тела.

В газовых турбинах могут быть два типа компрессоров: осевые и радиальные (центробежные). Степень центробежного компрессора может обеспечить степень сжатия около 3:1. Поэтому для получения степени сжатия 9:1 потребуется использовать две ступени. Недостатком такого типа компрессоров является относительно невысокая эффективность, которая снижается с увеличением числа последовательно установленных ступеней. Это связано с тем, что в радиальных компрессорах требуется изменять направление потока газа при перепуске из одной ступени в другую, что сопряжено с высокими газодинамическими потерями: значительная часть энергии входящего потока теряется при вихреобразовании.

Осевые компрессоры имеют небольшую степень повышения давления в ступени (около 1,2:1). Однако этот недостаток компенсируется последовательной установкой нескольких ступеней с малыми газодинамическими потерями. Так, авиационный газотурбинный двигатель «Tyne» производства компании Rolls-Royce имеет суммарную степень повышения давления 13,5:1. Компрессор этого двигателя состоит из 15 ступеней, средняя степень повышения в каждой из которых 1,189:1. В случае осевого компрессора потери при переходе потока между ступенями минимальны, поскольку выходящий из одной ступени поток сразу же поступает в последующую без изменения направления. Одним из недостатков использования осевых турбин является снижение их эффективности при уменьшении габаритных размеров турбины, что обусловлено увеличением потерь, связанных с перетеканием потока через радиальный зазор между лопатками и корпусом турбины. По этой причине в газотурбинных двигателях небольшой мощности, работающих по циклу Брайтона, используют, как правило, радиальные компрессоры.



Таблица 3.4. Природа четырех основных стадий в различных типах двигателей

Цикл	Сжатие	Подвод теплоты	Расширение	Отвод теплоты
Карно	Адиабата	Изотерма	Адиабата	Изотерма
Отто	Адиабата	Изохора	Адиабата	Изохора
Дизеля	Адиабата	Изобара	Адиабата	Изохора
Брайтона	Адиабата	Изобара	Адиабата	Изобара
Стирлинга	Изотерма	Изохора	Изотерма	Изохора
Эрикссона	Изотерма	Изобара	Изотерма	Изобара

Газовые турбины в перспективе можно будет эффективно применять совместно с твердооксидными топливными элементами: горячий газ из топливных элементов может быть направлен в газовую турбину для дополнительного срабатывания его температурного потенциала.

В двигателях, работающих как по циклу Ренкина, так и по циклу Брайтона, каждый из четырех процессов протекает в отдельном устройстве. Компрессор обеспечивает сжатие рабочего тела, турбина — расширение, а подвод теплоты производится в специальной камере сгорания. Таким образом, в этих двигателях можно отдельно проводить оптимизацию каждого из элементов.

В двигателях Отто и дизельных двигателях все основные процессы, за исключением отвода тепла, происходят в одном устройстве (цилиндре). Отвод же теплоты осуществляется в отдельном устройстве. Такая многофункциональность работы цилиндра требует поиска компромиссов в оптимизации всех процессов для получения наибольшей суммарной эффективности.

В то время как в двигателях Ренкина и Брайтона горение осуществляется в непрерывном режиме в камере сгорания, в двигателях Отто и Дизеля оно происходит периодически. При этом, в связи с тем что длительность отдельных процессов крайне мала, возможно иметь достаточно высокую температуру горения. Кроме того, теплота сгорания выделяется непосредственно в рабочем теле, а не подводится через теплообменники, что дает несомненное преимущество двигателям с внутренним сгоранием по сравнению с двигателями внешнего сгорания.

Двигатель внешнего сгорания Стирлинга, про который более детально будет сказано в конце этой главы, хотя и был разработан давно, но не нашел пока широкого применения. По крайней мере, теоретически этот двигатель имеет достаточно большую по сравнению с остальными типами двигателей расчетную эффективность. Он является экологически более чистым, чем двигатель Отто, из-за того что сгорание происходит вне его. Кроме того, поскольку в двигателе Стирлинга не происходит взрывного сгорания, он работает плавнее и бесшумнее других двигателей. Несмотря на то что в данном двигателе используется замкнутый цикл, в связи с высоким КПД двигателя не требуется установки сложного теплоотводящего оборудования.



Таблица 3.5. Некоторые характеристики наиболее популярных типов двигателей

Цикл	Температурный диапазон	Эффективность компонентов	Относительная термодинамическая эффективность	Отвод теплоты
Отто	Высокий	Превосходная	Низкая	Минимальный
Дизеля	Высокий	Превосходная	Низкая	Минимальный
Ренкина	Низкий	Хорошая	Превосходная	Большой
Стирлинга	Средний	Хорошая	Очень хорошая	Средний
Брайтона (открытый)	Средний/высокий	Очень хорошая	Хорошая	Минимальный
Брайтона (замкнутый)	Средний	Очень хорошая	Хорошая	Средний

Цикл Стирлинга сегодня находит практическое применение в холодильной технике. И поскольку его рабочими телами являются гелий, водород или воздух, в отличие от фреоновых холодильных машин он является экологически более безопасным.

Сравнительные характеристики наиболее популярных тепловых механических двигателей приведены в табл. 3.5.

3.4. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДВИГАТЕЛЯ ОТТО

В идеальном цикле Отто топливно-воздушная смесь адиабатически сжимается от объема V_1 до объема V_2 . На p, V -диаграмме, представленной на рис. 3.7, этот процесс описывается линией между точками 1 и 2. Так,

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma. \quad (8)$$

Из закона идеального газа

$$\frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}, \quad (9)$$

$$T_2 = T_1 \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \quad (10)$$

$$T_2 = T_1 r^{\gamma-1}, \quad (11)$$

где r — степень сжатия V_1/V_2 . Процесс сжатия можно считать адиабатическим, поскольку этот процесс происходит настолько быстро, что теплообмен с окружающей средой через стенки цилиндра произойти практически не успевает.



Следовательно, затраченная при сжатии работа равна увеличению внутренней энергии газа:

$$W_{1,2} = \mu c_v (T_2 - T_1) = \mu c_v (1 - r^{1-\gamma}). \quad (12)$$

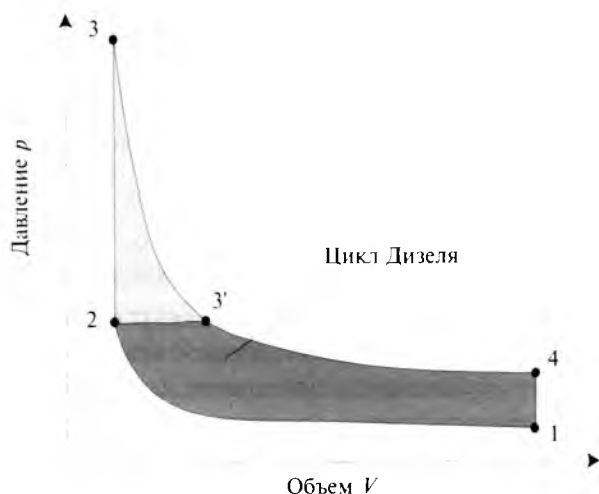


Рис. 3.7. p, V -диаграмма цикла Отто

В конечной точке фазы сжатия (точка 2) электрическая искра поджигает рабочую смесь, которая в идеальном случае должна мгновенно сгорать. При этом температура и давление мгновенно увеличиваются и рабочее тело переходит в состояние, изображенное на диаграмме точкой 3. В ходе этого процесса (подвод теплоты) объем рабочего тела не меняется. Количество подведенного тепла

$$Q_{2,3} = \mu c_v (T_3 - T_2). \quad (13)$$

Поведение рабочего тела в процессе расширения аналогично поведению при сжатии:

$$W_{3,4} = \mu c_v T_3 (1 - r^{1-\gamma}). \quad (14)$$

Таким образом, при работе двигателя получается полезная работа $W_{3,4} - W_{1,2}$ при подведенной энергии $Q_{2,3}$. Следовательно, эффективность двигателя

$$\eta = \frac{W_{3,4} - W_{1,2}}{Q_{2,3}} = \frac{T_3(1 - r^{1-\gamma}) - T_2(1 - r^{1-\gamma})}{T_3 - T_2} = 1 - r^{1-\gamma}. \quad (15)$$



Если учесть, что согласно уравнению (11) $r^{1-\gamma} = T_1/T_2$, соотношение (15) можно записать как

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \eta_{\text{Карно}}. \quad (16)$$

Из этого следует, что идеальный цикл Отто имеет эффективность, равную эффективности цикла Карно, соответствующего диапазону температур между максимальной «довзрывной» и минимальной температурой двигателя Отто. При этом идеальный цикл Отто никогда не сможет иметь эффективность равную эффективности цикла Карно, соответствующего самой большой и самой низкой температуре цикла Отто.

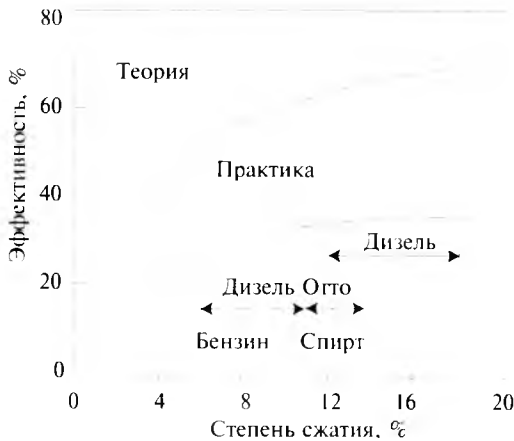


Рис. 3.8. Эффективность двигателей Дизеля и Отто в зависимости от степени сжатия

Теоретическая эффективность изображена на рис. 3.8 в зависимости от степени сжатия рабочего тела. Эффективность двигателя Дизеля ниже, чем двигателя Отто, так как у дизеля сгорание происходит при постоянном давлении (см. плотно закрашенную область на рис. 3.7), тогда как при искровом зажигании — при постоянном объеме. Поэтому общая площадь цикла на p, V -диаграмме у двигателя Дизеля будет меньше, чем у двигателя Отто. Идеальная эффективность двигателя Дизеля определяется как

$$\eta = 1 - r^{1-\gamma} \left[\frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma(r_c - 1)} \right], \quad (17)$$

где $r_c = V_3/V_2$ (см. рис. 3.7) — так называемый коэффициент спрямления, или степень расширения в течение периода сгорания.



На практике дизельные двигатели тем не менее имеют большую эффективность, чем двигатели Отто, поскольку последние работают с меньшей степенью сжатия во избежание детонации (см. § 3.6).

Эффективность может быть увеличена следующим образом:

- 1) путем повышения γ ;
- 2) путем повышения степени сжатия.

Так как γ у воздуха больше, чем у паров топлива, то работа на обедненной смеси будет более эффективна. Негативный момент использования обедненной смеси состоит в том, что ее сгорание протекает медленнее, чем сгорание обогащенной смеси. Если же смесь будет очень бедной, то сгорание может стать нестабильным, а работа двигателя неустойчивой, в результате увеличится вероятность возникновения обратной вспышки на выхлопе.

Стехиометрическое соотношение топливно-воздушной смеси для бензина равно 14,7:1. Однако максимальная мощность достигается при сильно обогащенной смеси с соотношением от 12:1 до 13:1, тогда как максимальный КПД реализуется для относительно бедной смеси с соотношением топливо/воздух от 16:1 до 18:1. В двигателях со **стратифицированным горением** реализуется интересный компромисс: при тангенциальном впрыске топлива и воздуха в цилиндр обогащенная смесь за счет действия центробежных сил образуется у стенок цилиндра, а более бедная — у оси. Горение инициируется у стенок и далее распространяется к центру цилиндра. Таким образом, для обедненной в среднем смеси достигается высокий КПД двигателя и решается проблема устойчивого горения топлива.

Как мы узнаем позже, при работе двигателя Отто топливная смесь имеет верхнее ограничение степени сжатия. При большой степени сжатия возможно возникновение детонационного режима воспламенения топливной смеси, особенно при ускорении двигателя. Степени сжатия, при которых двигатель может ускоряться без детонации, настолько малы, что применять такое сжатие при работе двигателя на стационарных режимах оказывается неэффективно. Решение проблемы обеспечивается путем автоматической задержки момента искрового зажигания во время ускорения двигателя. Искусный метод варьирования степени сжатия был придуман в корпорации Daimler-Benz. Цилиндр в этом случае имеет два поршня. Один, как обычно, с помощью кривошипно-шатунного механизма соединен с главным валом, а второй находится в цилиндре в свободном положении над первым. Между этими поршнями впрыскивается необходимое количество топлива, чтобы изменить объем между ними и обеспечить заданную степень сжатия в каждый конкретный момент.

Рассмотрим бензиновый двигатель со степенью сжатия 9:1, в котором используется топливно-воздушная смесь с $\gamma = 1,3$. Его теоретическая эффективность будет равна примерно 50 %.

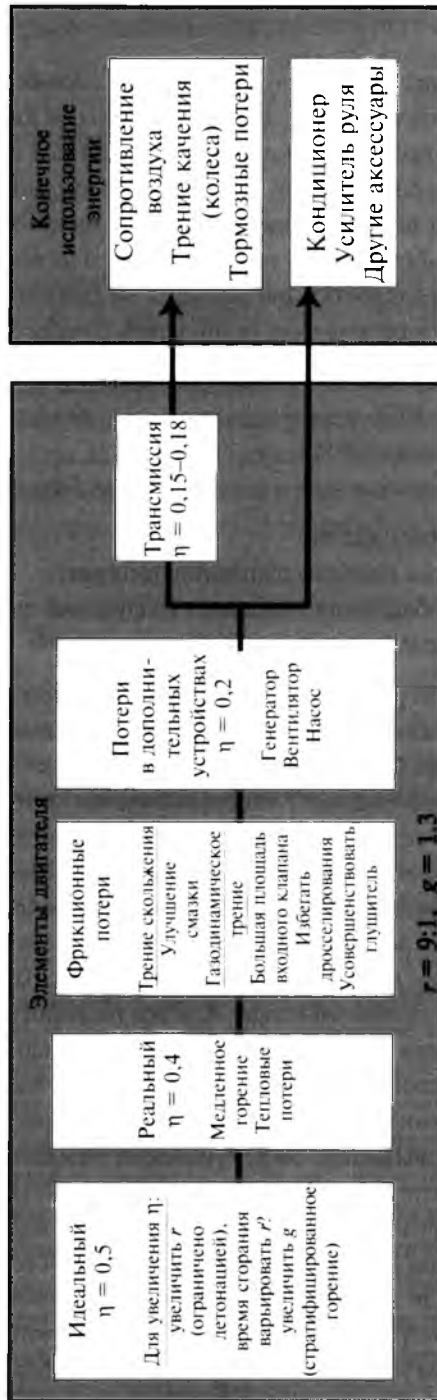


Рис. 3.9. Потери в компонентах автомобиля с искровым зажиганием смеси и распределение затрат энергии. Степень сжатия двигателя 9:1, топливно-воздушная смесь имеет $\gamma = 1,3$. Теоретический (идеальный) КПД двигателя 50 %. После учета всех потерь конечная эффективность работы двигателя с сопутствующим оборудованием составляет менее 18 %.



Реальный КПД двигателя отличается от теоретического по следующим причинам:

1. Горение происходит недостаточно быстро. Сгорание топлива происходит не при постоянном объеме. С другой стороны, в дизеле горение реально протекает не при постоянном давлении, а при его некотором росте.
2. Имеют место тепловые потери через стенки цилиндра и через соединительные элементы поршня. Таким образом, тепло, выделяемое при горении, передается рабочему телу не полностью, а лишь частично. Ведущиеся конструкторские разработки направлены на снижение этих тепловых потерь с тем, чтобы максимально приблизить процесс к адиабатическому.

Как правило, влияние перечисленных факторов приводит к снижению КПД реального двигателя до 80 % теоретического, т. е. реальный КПД описанного выше двигателя будет около 40 %.

Увеличение эффективности работы двигателя возможно за счет:

- 1) увеличения степени сжатия;
- 2) ускорения процесса полного сжигания топлива;
- 3) по возможности обеднения топливно-воздушной смеси;
- 4) уменьшения тепловых потерь в цилиндрах.

Кроме того, существует ряд потерь, связанных с трением движущихся элементов двигателя (**трение скольжения**) и с **газодинамическим трением** рабочего тела. Трение скольжения можно уменьшить конструктивными методами, используя подходящие материалы и специальную смазку. Газодинамические потери могут быть уменьшены путем грамотного проектирования систем подачи и отвода рабочего тела. Например, эти потери могут быть уменьшены увеличением числа подводящих и отводящих клапанов (отсюда все более широкое применение находят двигатели с четырьмя клапанами на цилиндре). Мощность двигателя частично можно регулировать путем изменения длительности открытия впускных клапанов с уменьшением газодинамических потерь на входе. Ведется разработка специальных электронных систем подавления шума, которые позволят избавиться от традиционных автомобильных глушителей, благодаря чему выхлоп отработавших газов будет осуществляться с лучшими газодинамическими характеристиками.

Ведется борьба за повышение эффективности каждого компонента автомобиля, влияющего на интегральную эффективность двигателя в целом. Одними из таких ключевых компонентов являются генератор, водяной насос, вентилятор радиаторной системы и др. В современных автомобилях на работу этих устройств может уходить до половины всей вырабатываемой двигателем энергии. Поэтому специально разрабатываемые системы автоматического управления включают эти устройства только тогда, когда это необходимо. В старых же автомобилях они работают непрерывно. До 20 % энергии может уходить на обеспе-



чение работы кондиционера, усилителя руля, автоматической трансмиссии и пр. Эффективность последней составляет около 90 %. С учетом потерь и затрат на обеспечение комфорта, удобства управления и на другие «собственные нужды» непосредственно на движение автомобиля в среднем расходуется лишь до 18 % энергии сжигаемого топлива.

3.5. БЕНЗИН

Без сомнения, самое популярное автомобильное топливо в настоящее время — бензин. Он не является каким-то определенным химическим веществом — его состав и свойства постоянно изменяются и улучшаются со времен его первого применения. Бензин представляет собой смесь более чем из 500 компонентов, среди которых доминируют углеводороды, в молекулах которых содержится от 3 до 12 атомов углерода. Они имеют ветвистую структуру (см. обсуждение разницы между октаном и изооктаном далее). В рамках настоящей книги в качестве основных рассматриваются следующие характеристики бензина.

3.5.1. Теплота сгорания

В связи с тем что состав бензина может быть различным, его теплота сгорания также варьируется в зависимости от концентрации составляющих его компонентов. Но в приблизительных расчетах можно использовать теплоту сгорания гептана или октана (приблизительно 45 МДж/кг) как высшую теплоту сгорания бензина.

3.5.2. Антидетонационные характеристики

Поскольку бензин имеет более высокое энергосодержание, чем спирты, то он по сравнению с ними обладает определенным преимуществом. Однако следует иметь в виду, что энергосодержание не является критическим параметром. Более важный фактор — эффективность использования топлива, которая, как отмечалось выше, в значительной мере зависит от степени сжатия, которая ограничивается возможностью возникновения детонации. Допустимая степень сжатия спиртов существенно больше, чем у бензина. Поэтому эффективность спиртов выше, и это компенсирует их относительно низкое энергосодержание. Вместе с тем бензины с хорошими антидетонационными характеристиками (высокое октановое число) не обязательно будут иметь большее удельное энергосодержание. И даже наоборот, практика показывает, что с ростом октанового числа оно уменьшается. Поэтому достаточно разумным представляется использование более дешевого бензинового топлива с низким октановым



числом. Но с другой стороны, при использовании такого топлива в продуктах сгорания возможно образование смол и других веществ, негативно воздействующих на окружающую среду.

3.6. ДЕТОНАЦИЯ

Как уже неоднократно отмечалось, эффективность двигателя растет при увеличении степени сжатия рабочего тела. В двигателях с искровым зажиганием степень сжатия может быть ограничена в зависимости от используемого топлива. При достаточно большой степени сжатия в таких двигателях возникает **детонация** топливной смеси, которая приводит к повышенному износу поршней и уменьшению мощности мотора.

Различие между **взрывом** и **детонацией** заключается в скорости процесса. Порох, например, взрывается только тогда, когда заключен в замкнутое пространство. На открытом воздухе он может только гореть. С другой стороны, такое вещество, как трехйодистый азот, будет разлагаться настолько быстро, что даже на открытом воздухе вызовет сильный шум.

Проще говоря, взрыв внутри цилиндра создает стационарное усилие, действующее на поршень аналогично усилию, которое создает велосипедист, давя на педаль ногой. Детонация же аналогична ситуации, когда велосипедист не крутил бы педали ногами, а периодически бил бы по ним молотком.

Способность топлива работать при высоких степенях сжатия без детонации определяется по его **октановому числу**. Говорят, что топливо имеет октановое число O_i , если его детонационное поведение соответствует поведению модельной смеси изооктана и n -гептана, содержащей O_i процентов октана.

Каким бы странным это ни казалось, октановое число топлива O_i может быть больше 100.

Дело в том, что экспериментально октановое число топлива определяется путем сравнения с изооктаном, к которому добавляется объемная доля L тетраэтилсвинца $(C_2H_5)_4Pb$. Тогда октановое число рассчитывается по формуле

$$O_i = 100 + \frac{107\,000L}{(1 + 2786L) + \sqrt{1 + 5572L - 504\,000L^2}}. \quad (18)$$

Добавление 0,7 % (т. е. доли 0,007) тетраэтилсвинца в изооктан приводит к получению топлива с октановым числом 120, которое является характерным для авиационного бензина.

Следует отметить, что в экспериментах используется *изооктан*. Дело в том, что n -октан — нормальный или неразветвленный октан — обладает экстремально слабыми антидетонационными свойствами, в то время как изооктан хорошо затормаживает детонационные процессы.

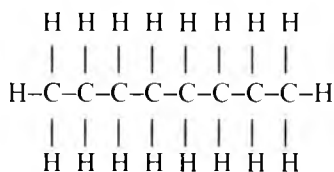


Критическая степень сжатия углеводородов (выше которой происходит детонация) уменьшается с ростом числа атомов углерода в молекуле. Так, метан имеет критическую степень сжатия 13, тогда как *n*-гептан только 2,2.

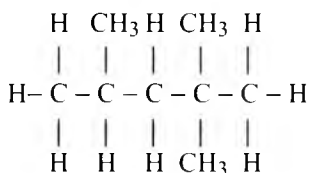
Однако у различных изомеров структура молекулы может быть изменена и сопротивление детонации может существенно увеличиться: изооктан имеет критическую степень сжатия 6, а бензол, основной ароматический углеводород, — 15. С учетом этого фактора в бензине вместо свинцовых добавок может содержаться ряд ароматических веществ, увеличивающих его октановое число.

Сравним структуру двух октановых изомеров C_8H_{18} :

n-октан



изооктан



Формула показывает, что изооктан представляет собой молекулу пентана, в которой два атома водорода замещены метиловыми радикалами CH_3 . Две замены в молекуле проведены на позиции 2 (около второго слева атома углерода) и одна замена на позиции 4. Поэтому изооктан представляет собой не что иное, как 2,2,4-триметилпентан.

Эффективное октановое число топлива также зависит от условий, в которых оно работает. Поэтому с одним и тем же топливом могут ассоциироваться несколько октановых чисел.

Некоторые добавки увеличивают октановое число бензина. Оно может быть повышено, например, путем добавления в топливо йода, однако это слишком дорого. Длительное время в качестве добавки к топливу в некоторых странах используется тетраэтилсвинец, против которого упорно борются экологи. Повышение октанового числа сегодня все чаще обеспечивается за счет увеличения содержания циклических углеводородов (бензольного ряда). Такое топливо является менее канцерогенным, но более дорогим, чем со свинцовыми добавками.

Присутствие в бензиновом топливе этанола увеличивает сопротивляемость детонации, как это показано на рис. 3.10. Добавление 30 % этанола в бензин позволяет увеличить его октановое число с 72 до 84. Октановое число **газохола** (смесь бензина со спиртом) O_m может быть рассчитано из октанового числа исходного бензина O_g и октанового числа спиртового раствора B :



$$O_m = Bx + O_g(1 - x), \quad (19)$$

где x — отношение добавленного объема к исходному объему бензина. В зависимости от исходного октанового числа бензина, октановое число смеси может быть увеличено до 160. Метанол имеет $B = 130$, хотя, когда он используется вне смеси, значение B уменьшается до 106. Октановое число газохолла можно увеличить также путем добавления в него циклических углеводородов. В дополнение к этому газохолл является экологически более чистым топливом. Хотя вредные выбросы все же будут иметь место, особенно при использовании метанола.

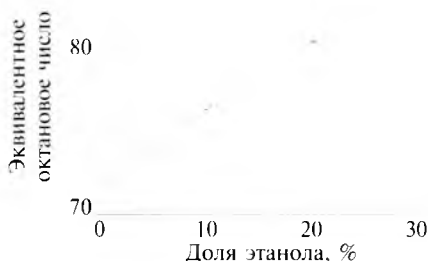


Рис. 3.10. Добавление этанола в бензин приводит к образованию смеси с большим октановым числом

С 1516 г. Бразилия является мировым лидером по производству сахарного тростника. Она имеет прекрасные возможности для производства газохолла, поскольку обладает достаточным количеством сырья для производства спирта. В годы, когда мировая цена на сахар была невысокой, значительная часть тростника перерабатывалась в спирт, доля которого в общем объеме автомобильного топлива в Бразилии достигала примерно 24 %. При высоких ценах на сахар доля спирта в топливном балансе страны снижалась до 5 %. Начиная с 1970 г. в Бразилии было принято решение продавать на бензоколонках чистый спирт для заправки специальных автомобилей, работающих на нем. Это позволило стране частично избавиться от необходимости импорта значительного количества продуктов нефтепереработки.

Спирт может служить не только добавкой в бензин, но и полноценным топливом. Однако его удельное энергосодержание ниже, чем у бензина (табл. 3.6). В расчете на единицу объема этанол содержит 71 % энергии, имеющейся в основном компоненте бензина гептане. Тем не менее бразильские машины, работающие на спирте, имеют расход топлива на километр, практически равный расходу топлива бензиновым двигателем. Это связано с тем, что спиртовые двигатели более эффективны из-за высокой степени сжатия рабочей смеси.



Таблица 3.6. Свойства двух основных спиртов по сравнению со свойствами гептана и октана. Высшая теплота сгорания топлива (для 25 °C)

Топливо	Молярная масса	кг/л	МДж/кг	МДж/л	МДж/кг (относительно октана)	МДж/л (относительно октана)
Метанол	32	0,791	22,7	18,0	0,475	0,534
Этанол	46	0,789	29,7	23,4	0,621	0,697
<i>n</i> -гептан	100	0,684	48,1	32,9	1,006	0,979
Изооктан	114	0,703	47,8	33,6	1,000	1,000

Благодаря тому, что спирт имеет свойство хорошо смешиваться с водой, все бразильские заправочные станции снабжены измерителями плотности для контроля качества спирта.

3.7. ГИБРИДНЫЕ АВТОМОБИЛЬНЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Стандарты автомобильных выбросов (выхлопов) устанавливаются индивидуально в каждой стране, а в США в каждом штате. Одним из лидеров в области законодательного ограничения выбросов является штат Калифорния, в котором действуют одни из самых жестких законов в этой области. В частности, было принято требование о том, что не менее 2 % всех продаваемых в Калифорнии автомобилей, должны иметь «нулевые» выбросы (zero emission vehicles (ZEV)). Однако практическая реализация этого требования была отложена из-за неготовности производителей удовлетворить этому требованию при приемлемой цене автомобиля. Вместе с тем разработки в направлении создания автомобилей с минимальными вредными выбросами активно ведутся всеми ведущими автомобильными компаниями в мире.

Ясно, что электромобили удовлетворяют требованиям ZEV, поскольку не выделяют никаких выхлопных газов. Однако они потребляют электроэнергию, которая получена путем сжигания ископаемого топлива, сопровождающегося существенными выбросами загрязняющих атмосферу веществ. Таким образом, использование электромобилей также связано с загрязнением окружающей среды, хотя и в меньшей степени, чем автомобилей с двигателями внутреннего сгорания (ДВС). Многие специалисты предлагают считать автомобиль с ДВС удовлетворяющим требованиям ZEV, если суммарное загрязнение от его выхлопов будет равно или меньше «загрязнения» от электромобиля с учетом выработки электроэнергии. Большой интерес к таким автомобилям подтверждает высокая популярность автомобиля Toyota Prius.

Гибридным транспортным средством называют электромобиль, оснащенный дополнительным источником энергии, работающим на традиционном топливе.



Существует несколько причин, по которым гибридные двигатели позволят сократить количество вредных выбросов:

1. Обычный автомобильный двигатель работает в широком диапазоне мощностей (от холостого хода до максимальной мощности), тогда как двигатель для подзарядки аккумуляторных батарей должен работать только в номинальном режиме с постоянной мощностью. Поэтому его можно изготовить так, чтобы он работал с максимальной эффективностью и с минимальными выбросами вредных веществ.
2. Вредные выбросы отсутствуют при работе двигателя на холостом ходу, что особенно важно при движении в городских пробках.
3. Возможна регенерация энергии: при торможении автомобиля используется электрический тормоз, возвращающий энергию аккумуляторам.

Существуют две основные схемы двигателей гибридных транспортных средств: последовательная и параллельная.

В последовательной схеме энергия передается к колесам непосредственно от электромотора. А топливный двигатель служит только для подзарядки аккумуляторных батарей.

В параллельной схеме энергия к колесам может подводиться как от электрического двигателя, так и от топливного двигателя (ДВС). Специальные муфты сцепления применяются для распределения мощности, подводимой к колесам от различных источников.

Последовательная схема относительно более проста, однако требуется установка электрических двигателей большей мощности для обеспечения ускорения. Кроме того, на автомобиле должно иметься дополнительное устройство для зарядки аккумуляторов (генератор). Таким образом, при последовательной схеме нужны мощный электромотор, двигатель внутреннего сгорания и электрогенератор. Суммарная мощность этих трех компонентов существенно превышает мощность, необходимую для движения транспортного средства, что делает данную схему довольно дорогостоящей.

При параллельной схеме электромотор может иметь существенно меньшие размеры, поскольку дополнительная мощность может поступать непосредственно от ДВС. Кроме того, в гибридных двигателях вместо ДВС можно использовать более перспективные топливные элементы. Это сделает такую установку еще более экологически чистой.

3.8. ДВИГАТЕЛЬ СТИРЛИНГА

Могли ли первые производители автомобилей объяснить, почему они предпочли разрабатывать для своих машин двигатели Отто, а не Стирлинга? Возможно, у них были свои соображения и предпочтения на этот счет. Хочется



верить, что от двигателей Стирлинга отказались не навечно и их широкое использование в будущем все еще может стать перспективным.

Двигатели Стирлинга обладают следующими преимуществами:

1. Их теоретическая эффективность больше, чем у двигателей Отто и Дизеля.
2. Они могут работать на различных видах топлива.
3. Будучи двигателями внешнего сгорания, они оказывают меньшее вредное воздействие на окружающую среду. Хотя при их работе также выделяется диоксид углерода и другие вещества, но благодаря высокой эффективности, удельное количество выбросов невысоко. Они могут работать на топливах, имеющих низкое соотношение углерода и содержащегося водорода, что позволяет производить больше энергии на единицу углеродных выбросов.
4. Они являются устройствами с низким уровнем шума, поскольку внутри них не происходит взрыва топлива.

В добавление можно сказать, что цикл Стирлинга может найти применение в холодильной технике. В этом случае отпадет необходимость использования экологически опасных фреонов.

В связи с очень вероятным наступлением эры топливных элементов будущее новых механических тепловых двигателей стоит под вопросом. Тем не менее не стоит забывать о тепловых двигателях и, в частности, о двигателе Стирлинга.

Цикл Стирлинга состоит из процессов изотермического сжатия, изохорического подвода теплоты, изотермического расширения и изохорического отвода теплоты (см. табл. 3.4). Эффективность работы двигателя можно увеличить, используя **регенерацию** выходного тепла, более детально описанную чуть позже. Существует целый ряд разнообразных модификаций двигателя Стирлинга, которые заслужили репутацию надежных преобразователей энергии. В табл. 3.7 приведены наиболее известные из них.

Во всех конфигурациях используются два поршня. В некоторых ситуациях один поршень является **силовым поршнем**, а другой **вытеснителем**. Различие между ними станет более понятным, когда мы рассмотрим несколько примеров. Но сразу оговоримся, что силовой поршень сжимает газ или, наоборот, совершает работу при расширении газа. Вытеснитель не совершает никакой работы. Оба они служат для передачи рабочего тела из одной области машины в другую. В **кинематических двигателях** оба поршня через систему муфт присоединены к одному ведущему валу. В модификации «**свободный поршень**» сам поршень не соединен механически ни с одной частью двигателя.

В модификации «**Ringbom**» применяются один кинематический и один свободный поршень.

Поскольку модификация «Альфа» является самой простой, здесь мы обсудим её более детально.



Таблица 3.7. Несколько модификаций двигателя Стирлинга

Двигатель	Модификация
Кинематический	«Альфа» (два цилиндра, два поршня)
	«Бета» (один цилиндр с поршнем и вытеснителем)
	«Гамма» (один цилиндр с поршнем, второй цилиндр с вытеснителем)
Со свободным поршнем	Не имеет механических соединений с частями двигателя
Ringbom	Один кинематический и один свободный поршень

Рассмотрим два цилиндра, соединенных между собой трубкой так, как это показано на рис. 3.11. Один цилиндр (назовем его «горячий») постоянно подогревается внешним источником тепла, которым может быть огонь, радиоизотопная капсула, сконцентрированное солнечное излучение и т. д. Температуру газа в цилиндре примем равной T_H . Другой цилиндр (назовем его «холодный») постоянно охлаждается проточной водой, направленным на него холодным воздушным потоком, а в небольших двигателях он может охлаждаться путем естественной конвекции. Температура газа в этом цилиндре равна T_C . То есть, как и любой другой тепловой двигатель, он имеет **источник тепла** и **холодильник**.

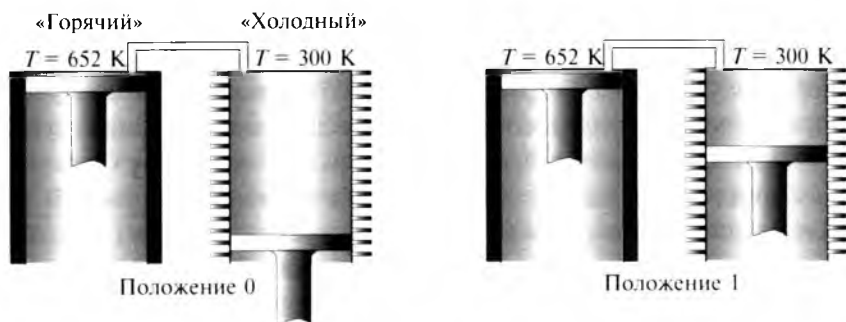


Рис. 3.11. Первые две фазы в модификации «Альфа» двигателя Стирлинга

Пространство над поршнем заполнено рабочим газом (на практике это может быть водород или гелий). В данном случае предположим, что рабочий газ имеет $\gamma = 1.4$. Объем каждого цилиндра в результате движения поршня пусть изменяется от 10^{-3} м^3 до нуля, т. е. от 1 л до нуля.

Изначально (положение 0) «холодный» поршень находится внизу своего цилиндра. Объем рабочего тела в цилиндре 10^{-3} м^3 , температура $T_{C0} = T_C = 300 \text{ К}$ и давление (в обоих цилиндрах) $p_{C0} = p_{H0} = 10^5 \text{ Па}$, или 1 атм.

Из закона идеального газа $pV = \mu RT$ мы можем определить количество газа в холодном цилиндре: $40,1 \cdot 10^{-6}$ кмоль.

Количество газа, находящегося в соединительной трубке между цилиндрами, будем считать пренебрежимо малым.

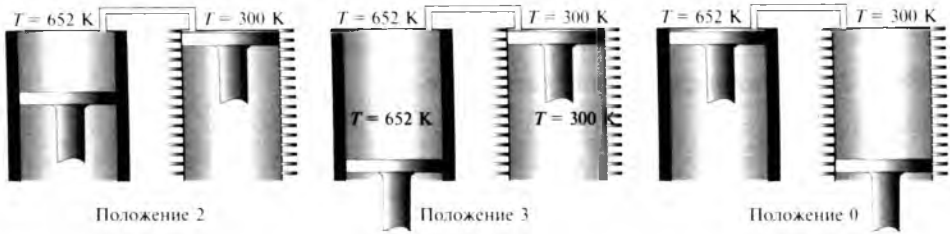


Рис. 3.12. Конечные фазы модификации «Альфа» двигателя Стирлинга

Фаза 0 → 1 (изотермическое сжатие)

«Холодный» поршень движется вверх до тех пор, пока объем газа в цилиндре V_{C1} не станет равным 10^{-4} м^3 (степень сжатия $r = 10$). Поскольку данный цилиндр находится в непосредственном контакте с холодильником, то выделяемая при сжатии теплота немедленно отводится и, следовательно, температура рабочего тела остается неизменной. Другими словами, сжатие происходит **изотермически**. Требуемая для его осуществления энергия

$$W_{0 \rightarrow 1} \equiv W_{\text{compress}} = \mu RT_C \ln \frac{V_{C_0}}{V_{C_1}} = 230 \text{ Дж.} \quad (20)$$

В этом процессе температура остается неизменной, тогда как давление возрастает в 10 раз.

Состояние газа в точке 1 имеет следующие параметры: $V_{C1} = 10^{-4} \text{ м}^3$, $T_C = 300 \text{ К}$, $p_{C1} = 10^6 \text{ Па}$.

Фаза 1 → 2 (переток газа в другой поршень, изохорный нагрев газа)

«Холодный» поршень поднимается вверх до конца, тогда как «горячий» поршень опускается вниз. При этом $V_{H2} = 10^{-4} \text{ м}^3$ и $V_{C2} = 0$. Как видно, общий объем газа не изменился. Находясь в горячем цилиндре, газ нагревается от источника теплоты. Предположим, что газ нагреется до температуры 652 К. Для нагрева до заданной температуры источник тепла должен передать газу некоторое количество теплоты $Q_{1 \rightarrow 2}$.

Газ, находящийся в двигателе, имеет следующие характеристики: $\gamma = 1,4$ и $c_v = 20,8 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{кмоль})$. Следовательно, количество теплоты, необходимое для изохорического увеличения температуры с 300 до 652 К, будет равно



$$Q_{1 \rightarrow 2} \equiv Q_{\text{add}} = \mu c_v \Delta T = \mu c_v (T_H - T_C) = 40 \cdot 10^{-6} \cdot 20,8 \cdot 10^3 (652 - 300) = 293 \text{ Дж.} \quad (21)$$

Поскольку температура газа увеличивается при постоянном объеме, давление газа также должно возрастать. Состояние газа в точке 2: $V_{H2} = 10^{-4} \text{ м}^3$, $T_H = 652 \text{ К}$,

$$P_{H2} = \frac{652}{300} 10^6 = 2,17 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

Фаза 2 $\rightarrow$ 3 (изотермическое расширение)

Высокое давление рабочего тела действует на «горячий» поршень, опуская его вниз до тех пор, пока объем газа внутри цилиндра не станет равным 10^{-3} м^3 . Данное расширение газа в соотношении 10:1 приводит к его охлаждению, однако тепловой поток, идущий от источника тепла, поддерживает постоянную температуру рабочего тела. То есть имеет место изотермическое расширение, при котором на вал двигателя передается 500 Дж механической энергии:

$$W_{2 \rightarrow 3} \equiv W_{\text{expan}} = \mu R T_H \ln \frac{V_{H3}}{V_{H2}} = 40,1 \cdot 10^{-6} \cdot 8314 \cdot 652 \ln 10 = 500 \text{ Дж.} \quad (22)$$

Мы заранее выбрали температуру «горячего» цилиндра равной 652 К только из тех условий, чтобы получить красивое целое значение совершенной работы (500 Дж). При этом источник теплоты передаст рабочему телу соответственно $Q_{2 \rightarrow 3} = Q_{\text{expan}} = 500 \text{ Дж}$.

Характеристики газа в точке 3: $V_{H3} = 10^{-3} \text{ м}^3$, $T_H = 652 \text{ К}$, $P_{H3} = 2,17 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Фаза 3 $\rightarrow$ 0 (изохорное охлаждение газа)

В конечном итоге поршни возвращаются на исходные позиции. При этом общий объем газа не изменяется. Газ просто переходит из «горячего» в «холодный» цилиндр, в котором изохорически охлаждается до температуры 300 К, переходя в состояние соответствующее точке 0. Таким образом, термодинамический цикл полностью завершен. Отведенное в процессе данной фазы тепло

$$Q_{3 \rightarrow 0} = \mu c_v \Delta T = 40 \cdot 10^{-6} \cdot 20,8 \cdot 10^3 (652 - 300) = 293 \text{ Дж} \quad (23)$$

и в точности соответствует $Q_{1 \rightarrow 2}$.

За один цикл коленчатый вал двигателя при расширении газа получает 500 Дж энергии от «горячего» поршня ($W_{2 \rightarrow 3}$) и возвращает 230 Дж во время фазы сжатия ($W_{0 \rightarrow 1}$). Суммарная механическая энергия, которая передается двигателем внешнему потребителю, составляет $500 - 230 = 270 \text{ Дж}$. При этом теплота дважды подводится к рабочему телу: $Q_{1 \rightarrow 2}$ и $Q_{2 \rightarrow 3}$. Общее количество подведенной теплоты 793 Дж.

Эффективность двигателя

$$\eta = \frac{W_{\text{expan}} - W_{\text{compress}}}{Q_{\text{add}} + Q_{\text{expan}}} = \frac{500 - 230}{293 + 500} = \frac{270}{793} = 0,34.$$

Эффективность цикла Карно в диапазоне температур 652 и 300 К

$$\eta_{\text{Karnot}} = \frac{652 - 300}{652} = 0,54. \quad (24)$$

Эффективность рассмотренного цикла двигателя Стирлинга существенно меньше, чем эффективность соответствующего ему цикла Карно. Однако относительно простые модификации данного двигателя позволяют существенно улучшить ситуацию.

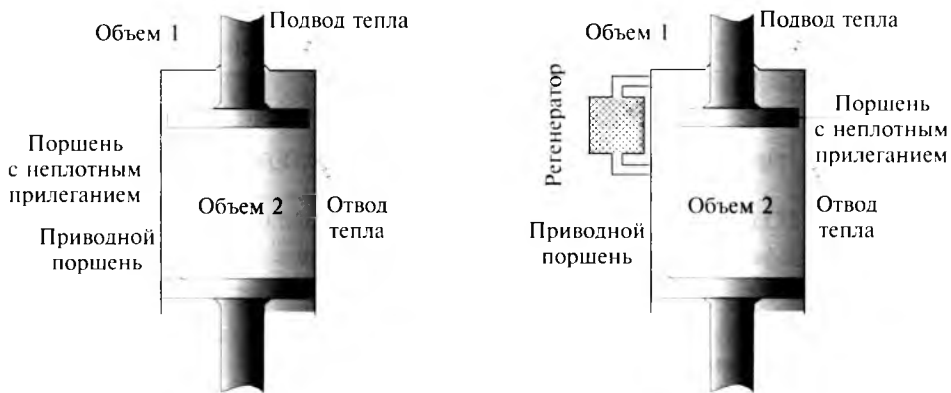


Рис. 3.13. Схема установки регенератора на бета-модификацию двигателя Стирлинга

Ранее мы рассматривали ситуацию, когда $Q_{3 \rightarrow 0} = Q_{1 \rightarrow 2}$. Теплота, которая отводится во время фазы $3 \rightarrow 0$, может быть **регенерирована**, т. е. с помощью специального теплообменного аппарата часть этой теплоты может быть использована в процессе $1 \rightarrow 2$. В идеальном случае можно полностью заменить $Q_{1 \rightarrow 2}$ теплотой регенерации. Тогда к данному двигателю потребуются подводить за цикл только теплоту $Q_{2 \rightarrow 3}$, равную 500 Дж. Таким образом, при «идеальном» процессе регенерации можно получить эффективность двигателя Стирлинга

$$\eta = \frac{270}{500} = 0,54. \quad (25)$$

Как видно, она равна эффективности соответствующего цикла Карно.

В двигателе Стирлинга бета-модификации используется только один цилиндр (см. его схематичное изображение на рис. 3.14). Нижний поршень в данной схеме называется **силовым** или **мощным**. Он очень плотно приле-



гает к стенкам цилиндра, что весьма важно для хорошего сжатия рабочего тела. Верхний поршень называется **вытеснителем**, он прилегает к стенкам цилиндра не совсем плотно, с зазором и поэтому легко может перемещаться внутри цилиндра. Основной функцией вытеснителя является вытеснение рабочего тела из холодной зоны цилиндра (зона 2) в находящуюся в верхней части цилиндра горячую зону (зона 1).

Фазы этого цикла практически полностью соответствуют фазам рассмотренного выше цикла альфа-модификации. На рис. 3.14 показано, что фаза 1-2 может быть разделена на две подфазы. В первой подфазе 1-2* вытеснитель перемещается вниз и вытесняет газ из зоны 2 в зону 1. В идеальном случае во время этого процесса энергия не потребляется, поскольку считается, что газ свободно проходит через зазор между поршнем и цилиндром. В период подфазы 2*-2 происходит изохорический нагрев рабочего тела.

Основной проблемой данной модификации считается трудность осуществления регенеративного процесса, для которого требуется использовать внешнее соединение зон объемов 1 и 2, как это показано на рис. 3.13.

3.9. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛНЕНИЕ ДВИГАТЕЛЯ СТИРЛИНГА

Одна из возможных реализаций двигателя Стирлинга показана на рис. 3.15. Атмосферный воздух от дутьевых вентиляторов направляется в камеру сгорания, где смешивается с топливом, и образовавшаяся смесь сгорает. Горячие продукты сгорания поступают в теплообменник и передают свою теплоту рабочему телу из зоны 1 (см. рис. 3.13).

На выходе из теплообменника продукты сгорания возвращаются обратно в зону дутьевых вентиляторов и через второй теплообменник подогревают идущий в камеру сгорания чистый воздух. Подогрев воздуха позволяет сделать процесс горения более эффективным и тем самым обеспечивает экономию топлива.

Охлаждение рабочего тела в зоне 2 цилиндра осуществляется через отдельный охлаждающий теплообменник.

Как и в других типах двигателей, реальное потребление топлива двигателем Стирлинга оказывается больше, чем теоретически предполагаемое, что связано с рядом различных факторов. Требуется дальнейшее совершенствование этих двигателей, для того чтобы они смогли занять свое место в автомобильном мире. Возможно такого и не случится вовсе, так как эпоха двигателей сгорания, по мнению некоторых специалистов, приближается к концу. Вероятно в будущем топливные элементы могут с успехом использоваться в тех сферах, где традиционно применялись двигатели внутреннего сгорания. Однако, если это произойдет, то, в связи с тем что автомобильная промышленность имеет

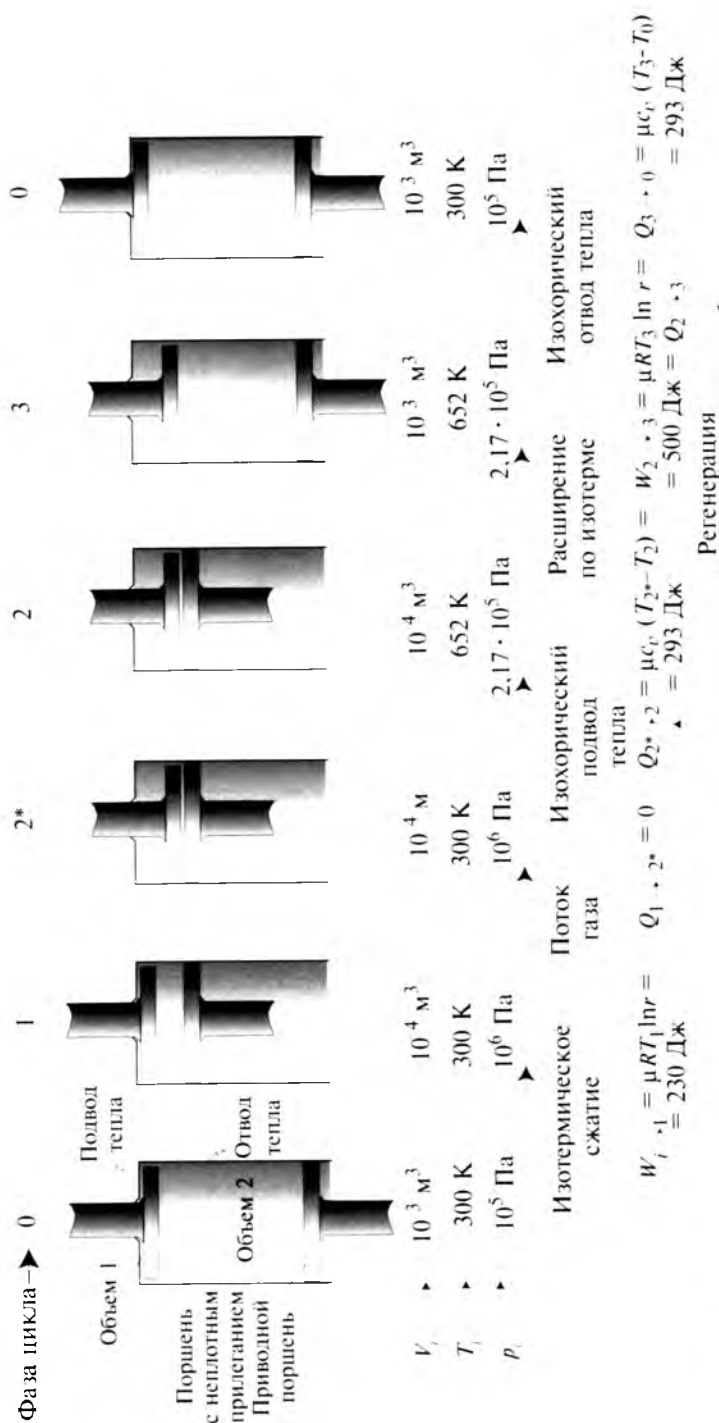


Рис. 3.14. Фазы бета-модификации двигателя Стирлинга



громадные масштабы, процесс перехода от ДВС к топливным элементам будет относительно медленным. Важным промежуточным звеном в этом переходном процессе являются гибридные автомобили.

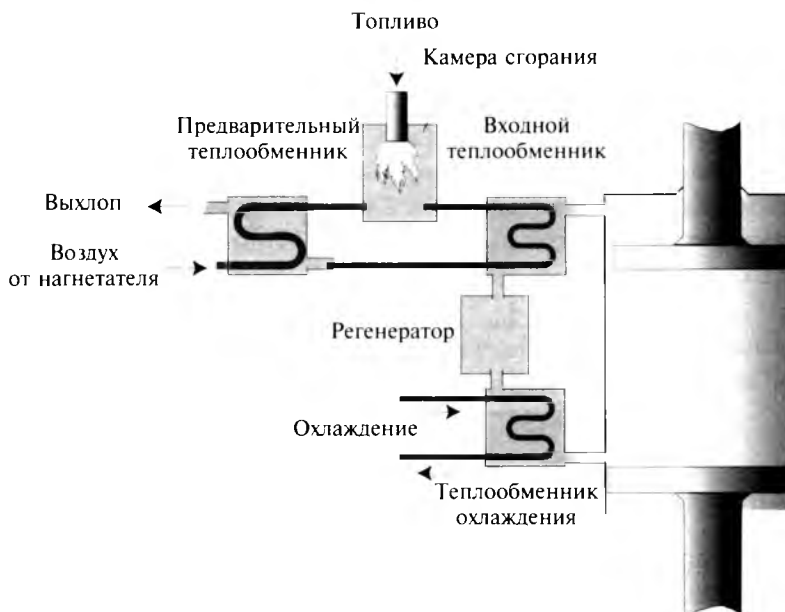


Рис. 3.15. Одно из исполнений двигателя Стирлинга

Реальная эффективность двигателя Стирлинга отличается от теоретической по следующим причинам:

1. Эффективность механических тепловых двигателей растет с увеличением степени сжатия. Двигатель Стирлинга не является исключением из этого правила (см. задачу 3.1). Наличие внутренних объемов теплообменников и регенератора отрицательно сказывается на степени сжатия: она ниже по сравнению с вариантом, в котором теплота подводилась бы в зону 1 напрямую.
2. Отработавшие горячие газы после выхода из теплообменников содержат еще достаточно большое количество теплоты. Поэтому, для того чтобы более полно использовать располагаемую теплоту, устанавливается дополнительный теплообменник для предварительного подогрева входящего в камеру сгорания воздуха.
3. Регенератор не обеспечивает 100 %-ную передачу тепла рабочему телу.
4. Имеют место потери трения при перетекании рабочей жидкости из одной зоны в другую через регенератор тепла. Это является основной причиной использования водорода в качестве рабочего тела, поскольку он обеспечивает минимальные потери.



5. В идеальном случае движение поршней должно было бы быть прерывистым (пульсирующим), однако этого сложно добиться в машинах, работающих с большой частотой на высоких оборотах выходного вала. В такой ситуации требуется поиск компромиссного решения по автоматическому регулированию движения поршней.
6. Ограниченное время пребывания рабочих жидкостей в теплообменниках не дает возможности организовать стационарный теплообмен, что ведет к соответствующим тепловым потерям.

Мощность, вырабатываемая двигателем Стирлинга, может регулироваться путем изменения количества рабочего тела, участвующего в цикле. Для уменьшения мощности компрессор выводит часть рабочего тела из двигателя в накопитель. Для увеличения мощности газ из этого резервуара может быть быстро подан обратно в двигатель. Температура на входе в теплообменник непрерывно контролируется системой регулирования подачи топлива в камеру сгорания.

3.10. КРИОГЕННЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Как уже было сказано, для работы теплового двигателя требуются источник теплоты и холодильник, который по определению должен иметь более низкую температуру. Почти всегда температура холодильника равна температуре окружающего воздуха, тогда как температура источника тепла камеры сгорания, ядерного реактора или солнечного коллектора может варьироваться. Однако в качестве источника тепла можно использовать тело с температурой окружающей среды. При этом холодильник должен будет иметь более низкую температуру, которую можно получить с помощью криогенных жидкостей.

Такие двигатели получили название криогенных. Известны разработки экспериментальных двигателей, работающих по открытому циклу Ренкина с использованием жидкого азота. На рис. 3.16 представлена схема такой установки.

Жидкий азот находится в специальном криогенном резервуаре под давлением p_1 . Из этого резервуара жидкость направляется в теплообменник, через который к рабочему телу подводится некоторое количество теплоты, достаточное для его испарения. При этом мы получим уже газообразный азот с давлением p_1 и температурой T_1 .

В исходном положении выпускной клапан рабочего цилиндра закрыт, а впускной открыт. В цилиндр поступает μ кмоль испарившегося азота. Действующее на поршень давление газа заставляет его опускаться. Данный процесс происходит с подводом тепла при постоянных давлении ($p_2 = p_1$) и температуре ($T_2 = T_1$) до тех пор, пока газ не заполнит объем цилиндра v_2 .



Мы имеем:

$$v_2 = \mu \frac{RT_1}{p_1} = \mu \frac{RT_2}{p_2}. \quad (26)$$

Работа, произведенная поршнем,

$$W_{12} = p_1 v_1 = \mu RT_1. \quad (27)$$

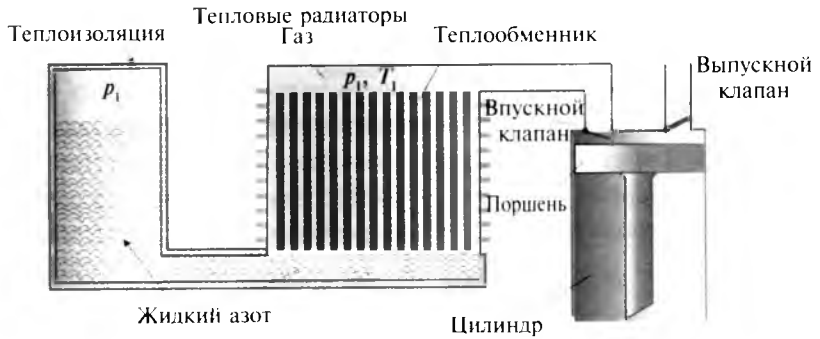


Рис. 3.16. Криогенный двигатель, работающий по циклу Ренкина

В следующем рабочем положении впускной клапан закрывается. Высокое давление газа внутри цилиндра приведет к продолжению движения поршня и увеличению объема до тех пор, пока давление газа не станет равным p_3 , а занимаемый им объем — v_3 . Этот процесс может происходить как изотермически ($T_3 = T_1$) с продолжением подвода тепла, так и адиабатически ($T_3 < T_1$) в зависимости от типа используемого устройства. Рассмотрим более предпочтительный изотермический процесс:

$$W_{23} = \mu RT_1 \ln \frac{p_3}{p_1}. \quad (28)$$

Работа, совершенная поршнем в процессе $1 \rightarrow 3$,

$$W_{13} = \mu RT + \mu RT_1 \ln \frac{p_3}{p_1}. \quad (29)$$

Однако мы не можем полностью использовать данную работу, поскольку часть её пойдет на преодоление атмосферного давления:

$$W_{\text{атм}} = p_{\text{атм}} v_3, \quad (30)$$

где

$$v_3 = \mu \frac{RT_1}{p_3}. \quad (31)$$

Следовательно, принимая $T_1 = T_{\text{атм}}$, получаем

$$W_{\text{атм}} = \mu RT_1. \quad (32)$$

Полезная работа

$$W_{\text{net}} = W_{13} - W_{\text{атм}} = \mu RT_1 \ln \frac{p_3}{p_1}. \quad (33)$$

Видно, что полезная работа в точности равна работе, полученной при изотермическом расширении газа.

Пример

Примем, что $p_1 = 1$ МПа, $T_1 = T_{\text{атм}} = 298$ К и $p_3 = p_{\text{атм}} = 0,1$ МПа. Степень расширения $r = p_1/p_3 = 10 : 1$. Полезная работа, производимая 1 кмоль «топлива», равна 5,7 МДж/кмоль N_2 , или 204 кДж/кг N_2 .

Обеспечить изотермическое расширение довольно сложно. Для реализации этого процесса требуется создание дополнительного теплообменника для подогрева азота при его расширении. Заметим, что нечто подобное нужно и для двигателя Стирлинга и в принципе технически реализуемо.

Рассмотрим теперь случай адиабатического расширения, который в реальных условиях осуществить гораздо легче. Если во время расширения теплообмен отсутствует, то температура газа будет изменяться по следующему закону:

$$T_3 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_3} \right)^{\frac{1}{\gamma} - 1}. \quad (34)$$

Здесь для азота $\gamma = 1,4$. Производимая при расширении работа

$$W_{23} = \mu c_v (T_1 - T_3), \quad (35)$$

где $c_v = R/(\gamma - 1) = 20,8$ кДж/(кмоль $\cdot$ К).

В нашем примере, когда $p_1 = 1$ МПа, получаем $T_3 = 154$ К и $W_{23} = 3$ МДж/кмоль.

Когда объем газа становится равным v_3 , газ приобретет температуру T_3 . При этом

$$v_3 = \mu \frac{RT_3}{p_3}, \quad (36)$$

следовательно, работа, затраченная на преодоление атмосферного давления,

$$W_{\text{атм}} = p_{\text{атм}} v_3 = \mu RT_3. \quad (37)$$

В этом случае полезная работа будет равна

$$W_{\text{net}} = \mu RT_1 - \mu RT_3 + W_{23} = \mu RT (T_1 - T_3) + \mu c_v (T_1 - T_3) = \mu (T_1 - T_3) R \frac{\gamma}{\gamma - 1}. \quad (38)$$



Таким образом, в рассмотренном выше примере конечная работа, полученная при расширении, окажется равной 4,2 МДж/кмоль, или 150 кДж/кг. Сравним эту цифру с 5,7 МДж/кмоль, или 204 кДж/кг, для случая изотермического расширения и с удельной теплотой сгорания бензина 47 000 кДж/кг.

Ясно, что удельная энергия криогенного рабочего тела может быть увеличена за счет повышения рабочего давления. Однако этот прирост подчиняется логарифмическому закону. Так, при увеличении давления в 10 раз (до 10 МПа) удельная энергия возрастет до 11,4 МДж/кмоль, или всего в 2 раза. Заметим, что давление 10 МПа соответствует 100 атм. Создание двигателя на такое рабочее давление — сложная техническая задача: двигатель окажется тяжелым и очень дорогим.

Бензиновые двигатели внутреннего сгорания имеют средний КПД на уровне 20 %. То есть полезная работа в расчете на 1 кг рабочего тела в бензиновом двигателе равна 8000 кДж/кг и более, или почти в 40 раз больше, чем в криогенном двигателе.

В созданных первых экспериментальных образцах криогенных двигателей достигнутые значения удельной работы составляли менее 50 кДж/кг. В демонстрационном автомобиле с таким двигателем на 0,3 мили пути затрачивался 1 галлон азота. То есть пока не удалось создать достаточно практичный криогенный двигатель. Возможно, что после соответствующих доработок эффективность таких двигателей можно значительно улучшить¹⁾.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Криогенные двигатели для транспортных средств не обеспечивают пока большого пробега. В настоящее время стоимость жидкого азота равна около 0,5 долл./кг, или 1,52 долл./галлон. С учетом достигнутых значений удельного пробега это значит, что при одинаковом пробеге стоимость используемого для этого топлива будет в десятки раз больше, чем у бензиновых двигателей.

При этом больший удельный расход «топлива» требует большего его запаса на транспортном средстве. А это, в свою очередь, приводит к уменьшению полезного груза, который может перевозить автомобиль.

¹⁾ **Прим. ред.** Первым и одним из немногих разработчиков криогенного двигателя является Вашингтонский университет (США), который создал свой прототип LN2000 на базе почтового автомобиля Grumman-Olson. На автомобиль был установлен опытный 5-цилиндровый двигатель мощностью 15 л.с., работающий на жидком азоте по открытому циклу Ренкина. Криогенный двигатель обеспечивал максимальную скорость автомобиля 35,4 км/ч, а сосуд Дюара объемом 80 л, который использовался для хранения жидкого азота под давлением 24 бара, обеспечивал запас хода около 2 миль (3,2 км). Криогенный автомобиль был создан в середине 90-х годов в ходе поиска энергоустановок для автомобиля экологической категории ZEV (с нулевыми выбросами), альтернативных электроприводу. В России также имеются энтузиасты, пытающиеся создать эффективный криогенный двигатель. Однако значительных успехов, говорящих о перспективности и актуальности этого направления для автомобильного транспорта, ни в России, ни за рубежом, пока не достигнуто.



Единственным несомненным преимуществом криогенных двигателей является их экологическая чистота. Однако экологическая безвредность таких систем далеко не нулевая, поскольку для получения жидкого азота необходимы затраты энергии, сопровождающиеся вредными выбросами. Вопрос состоит в том, компенсируют ли экологические преимущества серьезные недостатки криогенных двигателей, описанные выше.

ЗАДАЧИ

3.1.

1. Докажите, что теоретическая эффективность двигателя Стирлинга без регенерации

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} \left(1 + \frac{\nu \eta_{\text{Carnot}}}{2 \ln r} \right)^{-1},$$

где η_{Carnot} — эффективность цикла Карно, соответствующего данному температурному диапазону; ν — число степеней свободы рабочего тела (газа); r — степень сжатия.

2. Какой газ лучше использовать в качестве рабочего тела? Объясните почему?
3. В примерах мы принимали степень сжатия равной 10. Какой была бы эффективность двигателя при степени сжатия 20? Какие недостатки будут иметь место при более высокой степени сжатия? Есть ли смысл увеличивать степень сжатия?

3.2. Нарисуйте процессы, характерные для двигателя Стирлинга, в диаграммах p, V и T, S для примера, приведенного в тексте. Какой физический смысл имеют площади под кривыми p, V - и T, S -зависимостей?

3.3. Рассмотрим два цилиндра A и B , внутри которых находятся поршни. Рабочие объемы внутри цилиндров могут меняться независимо. Максимальный объем каждого из этих цилиндров 10 м^3 , минимальный объем нулевой. Цилиндры гидравлически соединены между собой так, что газ в любой точке объемов этих цилиндров будет иметь одинаковое давление. В начальный момент времени объем цилиндра A равен 10 м^3 , а цилиндра B — нулю. Другими словами, поршень A будет подниматься, а поршень B опускаться. Показатель адиабаты рабочего тела $\gamma = 1,4$.

1. Если считать рабочее тело идеальным газом, чему равно количество степеней свободы его молекул и чему равна удельная теплоемкость при постоянном объеме?
2. Сколько газа (кмоль) находится в системе при давлении $0,1 \text{ МПа}$ и температуре 400 К .



3. Теперь представим, что поршень *A* поднялся так, что объем в цилиндре уменьшился до 1 м^3 , а объем в цилиндре *B* остался неизменным. Чему равны температура газа и его давление при условии адиабатического процесса? Какая энергия затрачена при сжатии?
4. Затем поршни стали двигаться одновременно до тех пор, пока объем в цилиндре *A* не стал равным нулю, а в цилиндре *B* — 1 м^3 . Чему равны давление и температура газа в цилиндре *B*?
5. Следующим этапом является передача теплоты в цилиндр *B* так, чтобы объем увеличился до 10 м^3 . Температура газа во время процесса не изменяется. Сколько теплоты было передано газу во время этого процесса? Какую работу совершил поршень *B*? Каково давление газа в конечном состоянии?
6. Теперь поршень *B* начинает подниматься, тогда как поршень *A* опускается. Происходит перетекание газа из одного цилиндра в другой. Этот процесс теоретически происходит без затрат энергии. Из цилиндра *A* теплота сбрасывается в окружающую среду, и газ охлаждается до температуры 400 К . В конечном положении, когда цилиндр *A* имеет максимальный объем, цикл считается полностью завершенным. Сколько энергии в течение этого процесса было сброшено в окружающую среду?
7. Чему равна эффективность данной машины, т.е. чему равно отношение суммарной произведенной работы к поступившей от нагревателя теплоте?
8. Как эта эффективность соотносится с эффективностью цикла Карно?
9. Нарисуйте рассмотренные процессы в p, V - и T, V -диаграммах.
10. Получите формулу для эффективности в зависимости от степени сжатия r . Нарисуйте кривую зависимости КПД от r в диапазоне $1 < r < 100$.
11. Если полученное значение эффективности окажется явно завышенным (нереалистичным), например, равным $10\,000$, какой тогда будет действительная эффективность? Может ли она превышать эффективность цикла Карно? Объясните свои выводы.

3.4. Представим себе некоторую машину, снабженную искровым двигателем внутреннего сгорания (цикл Отто). Этот двигатель использует бензин (для простоты допустим, что бензин состоит из чистого пентана), и поэтому его степень сжатия ограничена и равна девяти. Номинальный удельный расход топлива автомобиля 40 миль/галлон .

Поскольку в бензиновых двигателях в качестве топлива можно использовать этанол, владелец машины решил перевести её на этот вид топлива. При этом степень сжатия увеличилась до 12. Примем, что в любом случае реальная эффективность автомобиля приблизительно равна половине теоретической эффективности. Чему равен удельный расход топлива автомобилем на этаноле?



Низшая теплота сгорания и плотность рассматриваемых веществ: пентана — 28,16 МДж/л, 0,626 кг/л; этанола — 21,15 МДж/л, 0,789 кг/л.

Решите эту задачу дважды, один раз для $\gamma = 1,67$, а другой для $\gamma = 1,4$.

3.5. Рассмотрим цилиндр с бесфрикционным поршнем. В начальной стадии эксперимента он содержит 1 л газа ($\gamma = 1,4$, $c_p = 20$ кДж/(К · кмоль)) при температуре 400 К и давлении 10^5 Па.

1. Сколько газа в кмольях находится в цилиндре?
2. Чему в данном случае равно произведение pV ?

Пусть теперь поршень перемещается с уменьшением объема газа до 0,1 л. Сжатие происходит адиабатически.

3. Чему равно давление газа после сжатия?
4. Чему стала равна температура газа?
5. Какая работа была совершена компрессором?

Теперь к газу изотермически подведем 500 Дж теплоты.

6. Чему после этого стал равен объем газа?
7. Чему стало равно давление?
8. Поскольку при подводе теплоты газ расширяется (поршень перемещается), какую работу он совершает?

Пусть теперь газ расширяется адиабатически до тех пор, пока его объем не станет равным 1 л.

9. Чему равно давление газа после адиабатического расширения?
10. Чему равна температура газа?
11. Какая работа совершена при адиабатическом расширении?

Теперь пусть теплота от газа отводится изотермически, пока его давление не станет равным 10^5 Па. При этом система возвращается в состояние 1.

12. Чему равна суммарная работа поршня, переданная внешней нагрузке?
13. Каково общее количество теплоты, полученной системой (отведенную теплоту здесь не учитываем)?
14. Чему равна эффективность устройства?
15. Чему равна соответствующая эффективность цикла Карно?
16. Нарисуйте процессы и весь цикл в p, V -диаграмме.

3.6. Примем, что бензин состоит только из пентана (в действительности он представляет собой сложную смесь углеводородов, в которой преобладает гептан, а не пентан). Рассмотрим смесь бензина с этанолом в объемном соотношении 1:4.



Предположим, что бензин имеет октановое число 86. Октановое число этанола равно 160. Примем $\gamma = 1,4$.

1. Как изменилась теплотворная способность 1 л смеси по сравнению с теплотворной способностью чистого бензина?
2. Чему равно октановое число всей смеси?

Примем, что максимально допустимая степень сжатия топлива $r = 0,093 O_r$, где O_r — октановое число.

3. Чему равна максимальная степень сжатия бензинового двигателя? Двигателя работающего на смешанном топливе?
4. Чему равна относительная эффективность двигателя?
5. Чему равен удельный расход топлива на единицу пройденного пути в случае, когда используется чистый бензин и когда применяется топливная смесь?

3.7. Поршневой двигатель открытого цикла работает на атмосферном воздухе, который поступает в него в количестве $23 \cdot 10^{-6}$ кмоль при температуре 300 К и давлении 10^5 Па. Степень сжатия двигателя равна 5,74.

Сжатие и расширение происходят адиабатически. Подвод тепла осуществляется изобарически, а его отвод — изотермически. За цикл к газу подводится 500 Дж теплоты. Воздух имеет $c_p = 20\,790$ Дж/(К · кмоль) и $\gamma = 1,4$.

Чему равна теоретическая эффективность двигателя? Сравните её с эффективностью цикла Карно.

Выполните следующие действия:

- рассчитайте начальный объем цилиндра;
- определите для процесса адиабатического сжатия конечные значения V , p , T и требуемой работы;
- определите термодинамические параметры системы после подвода тепла;
- вычислите совершенную в процессе расширения работу.

3.8. Некоторый двигатель Стирлинга реализует при работе только половину своей теоретической эффективности. Двигатель работает в диапазоне температур от 1000 до 400 К. Какой будет эффективность устройства в следующих случаях:

1. Если использовать идеальный регенератор тепла, аргон в качестве рабочего тела, и степень сжатия 10:1.
2. При тех же, что и в п. 1, условиях степень сжатия равна 20:1.
3. При тех же, что и в п. 1, условиях, но без использования регенератора.



4. При тех же, что и в п. 2, условиях, но без использования регенератора.

3.9. При использовании обогащенных смесей уменьшается эффективность двигателя Отто, тогда как при работе на обедненной смеси могут возникнуть проблемы ее поджига. Решением этого вопроса может быть применение двигателей со стратифицированным горением.

Рассмотрим двигатель со степенью сжатия 9:1. Богатая смесь имеет $\gamma = 1,2$, а бедная смесь $\gamma = 1,6$. При всех прочих равных условиях чему равно отношение эффективности использования обедненной смеси к эффективности использования обогащенной смеси?

3.10. Рассмотрим двигатель Отто с искровым зажиганием, имеющий следующие характеристики:

максимальный объем цилиндра $V_0 = 1 \text{ л}$ (10^{-3} м^3);

степень сжатия $r = 9:1$;

давление в конце впуска $p_0 = 5 \cdot 10^4 \text{ Па}$;

температура смеси в конце впуска $T_0 = 400 \text{ К}$;

среднее значение показателя адиабаты смеси 1,4;

удельная теплоемкость смеси (при постоянном объеме) $c_v = 20 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{кмоль})$.

При вычислениях будем считать, что рассматриваемый цикл идеальный и не имеет дополнительных потерь. Топливо-воздушная смесь поджигается при максимальной степени сжатия и при этом выделяется 461 Дж энергии.

Какая мощность передается нагрузке, если вал двигателя вращается с частотой 5000 об/мин?

3.11. Если считать, что пентан сгорает в воздухе стехиометрически (предположим, что в воздухе содержится 20 % кислорода), чему равно массовое соотношение топливо-воздушной смеси?

Атомные массы: Н — 1 дальтон; С — 12 дальтон; N — 14 дальтон; О — 16 дальтон. Присутствием аргона в смеси можно пренебречь.

3.12. Высшая теплота сгорания *n*-гептана (при 1 атм и 20 °С) равна 48,11 МДж/кг. Чему равна низшая теплота сгорания?

3.13. 1 моль некоторого газа ($\gamma = 1,6$, $c_v = 13,86 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{кмоль})$) при 300 К занимает объем 1 л. Для каждого шага, описанного ниже, определите величины p , V и T .

Шаг 1 $\rightarrow$ 2.

Адиабатическое сжатие газа до объема 0,1 л. Какое количество энергии W_{1-2} было затрачено при сжатии?



Шаг 2 $\rightarrow$ 3.

Изотермическая передача рабочему телу 10 кДж тепла. Чему равна внешняя работа?

Шаг 3 $\rightarrow$ 4.

Адиабатическое расширение газа 10:1.

Шаг 4 $\rightarrow$ 1.

Изотермический отвод теплоты с возвратом газа в состояние 1. Чему равна отведенная энергия?

Чему равна общая эффективность цикла?

Чему равна эффективность соответствующего цикла Карно?

Какую мощность будет иметь двигатель, если его вал вращается с частотой 5000 об/мин (5000 циклов в минуту)?

3.14. В двигателе Стирлинга, рассмотренном ранее, происходит изотермическое сжатие, за которым следует изохорический подвод тепла, изотермическое сжатие и изохорический отвод тепла.

Изотермическое сжатие достаточно сложно обеспечить, особенно в двигателях, имеющих большую частоту вращения. Поэтому предположим, что двигатель при работе осуществляет адиабатическое сжатие. Примем, что другие фазы работы рассматриваемого двигателя соответствуют фазам ранее описанного двигателя. Так, при изотермическом подводе тепла к рабочему телу подводится 293 Дж. То есть «горячий» цилиндр после процесса адиабатического сжатия будет иметь температуру 652 К до окончания процесса подвода теплоты.

Определите теоретическую эффективность двигателя (без регенерации тепла) и сравните её с эффективностью соответствующего цикла Карно.

Определите мощность, производимую одним цилиндром данного двигателя, принимая условие, что эффективность реального двигателя будет приблизительно в 2 раза меньше, чем эффективность идеального. Частота вращения вала двигателя 1800 об/мин. Каждый оборот вращения вала соответствует одному полному циклу двигателя. Для расчетов примите $\gamma = 1,4$.

3.15. Предположим, что двигатель работает в температурном диапазоне между 1000 и 500 К с эффективностью двигателя Карно. Источник теплоты имеет мощность 100 кВт и температуру 1500 К. Данное тепло передается рабочему телу ранее описанного двигателя. Допустим, что передача теплового потока осуществляется при температурном градиенте, снижающем температуру от 1500 до 1000 К. Эффективность передачи тепла при этом примем равной 100 %, т. е. мощность 100 кВт подводится к двигателю без потерь.



Чему равна эффективность описанного выше двигателя, работающего по циклу Карно? Чему равна полезная мощность данной системы (двигателя)?

3.16. Паровой котел подает пар в паровую турбину. В стенках котла имеются каналы, по которым протекает пар. Эти стенки с одной стороны находятся в зоне действия пламени топки. Температура нагретого пара 500 К, температура стенки, контактирующей с пламенем, 1000 К. Через каждый квадратный сантиметр поверхности нагрева проходит тепловой поток 1 кВт. Теплопроводность металлических стенок канала λ зависит от температуры по следующему закону: $\lambda = 355 - 0,111T$ (в системе СИ). Температура подставляется в кельвинах.

1. Рассчитайте толщину стенки.
2. Определите температуру в средней точке между внутренней и внешней стенкой канала.

3.17. Четырехтактный двигатель Отто с искровым зажиганием имеет общий объем цилиндров 2 л и работает на метане (высшая теплота сгорания 55,6 МДж/кг). Степень сжатия в двигателе 10:1. Для впрыска топлива используется инжекторная система, которая подает топливо таким образом, чтобы выдерживалось заданное стехиометрическое соотношение. Показатель адиабаты смеси равен 1,4. Система обладает среднестатистическим уровнем потерь, поэтому действительная мощность, которую вырабатывает двигатель, составляет 30 % идеальной. В начале процесса сжатия давление рабочей смеси составляет только $5 \cdot 10^4$ Па при температуре 350 К, так как гидравлические потери на входе можно считать пренебрежимо малыми.

Чему равна мощность, передаваемая двигателем на нагрузку, если частота вращения его вала равна 5000 об/мин? С учетом особенностей двигателя расчет необходимо произвести исходя из низшей теплоты сгорания топлива.

3.18. Рассмотрим двигатель с искровым зажиганием, степень сжатия которого равна 9:1. Газ внутри цилиндра имеет $\gamma = 1,5$.

В начальном состоянии рабочее тело имеет следующие параметры: $V_1 = 1$ л; $p_1 = 1$ атм; $T_1 = 300$ К.

В конце процесса сжатия впрыскивается 10 мг бензина, затем смесь поджигается. Сгорание топлива происходит мгновенно. Примем, что удельная теплота сгорания бензина 45 МДж/кг.

1. Определите идеальную эффективность двигателя.
2. Подсчитайте эффективность соответствующего заданным условиям цикла Карно.



3. Докажите, что уменьшение количества впрыскиваемого топлива за один цикл приведет к приближению эффективности цикла Отто к эффективности цикла Карно.

3.19. В дизельном двигателе топливо впрыскивается в горячий сжатый воздух, находящийся в цилиндре, после чего смесь самопроизвольно возгорается. Предположим, что топливо подается относительно медленно, так что сгорание смеси имеет место практически при постоянном давлении. Степень сжатия r , используемая в большинстве дизельных двигателей, находится в диапазоне между 16:1 и 22:1. В дизельных двигателях самопроизвольный поджиг надежно происходит при температуре воздуха не ниже 800 К.

Воздух имеет отношение удельной теплоемкости при постоянном давлении к удельной теплоемкости при постоянном объеме, равное 1,4 ($\gamma = 1,4$). Пусть температура воздуха на входе в холодный дизельный двигатель 300 К.

Какой должна быть минимальная степень сжатия, требуемая для запуска двигателя?

3.20. Рассмотрим машину, которая использует в качестве рабочего тела воздух ($\gamma = 1,4$) и выполняет последовательный ряд термодинамических процессов. В конце каждого процесса определите характеристики состояния газа (давление, объем и температуру), а также энергию, характерную для каждого процесса. В начальном состоянии (состояние 1) газ имеет следующие характеристики: $p_1 = 10^5$ Па; $V_1 = 10^{-3}$ м³; $T_1 = 300$ К.

- 1-й процесс (шаг 1 $\rightarrow$ 2): адиабатическое сжатие, уменьшение объема до 10^{-4} м³.
- 2-й процесс (шаг 2 $\rightarrow$ 3): изобарический подвод 200 Дж теплоты.
- 3-й процесс (шаг 3 $\rightarrow$ 4): адиабатическое расширение до $V_4 = 10^{-3}$ м³.

Подсчитайте всю тепловую и механическую энергию, которая подводится к двигателю, и всю механическую энергию, отводящуюся от него. Исходя из этого, определите эффективность машины. (Подсказка: не забудьте учесть все процессы, в которых отводится энергия.)

3.21. В цикле дизельного двигателя можно различить следующие фазы:

фаза 1 $\rightarrow$ 2. Адиабатическое сжатие чистого воздуха от объема V_1 до объема V_2 ;
фаза 2 $\rightarrow$ 3. Сжигание топлива при постоянном давлении с расширением от объема V_2 до объема V_3 ;
фаза 3 $\rightarrow$ 4. Адиабатическое расширение от объема V_3 до объема V_4 ;
фаза 4 $\rightarrow$ 1. Изохорический отвод тепла, при котором газ оказывается в первоначальных условиях.



Этот цикл похож на цикл Отто с той лишь разницей, что в цикле Отто сгорание происходит изохорически, тогда как в дизельном двигателе — изобарически.

Рассмотрим цикл, в котором $V_1 = 10^{-3} \text{ м}^3$, $V_2 = 50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, $V_3 = 100 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, $p_1 = 10^5 \text{ Па}$, $T_1 = 300 \text{ К}$ и для всех процессов будем считать $\gamma = 1,4$.

1. Подсчитайте теоретическую эффективность цикла.
2. Подсчитайте эффективность с помощью уравнения эффективности цикла Дизеля, полученного в гл. 4.
3. Подсчитайте эффективность путем оценки всей механической энергии (сжатия и расширения) и всех тепловых процессов (подвода и отвода тепла). Будьте достаточно осторожными при анализе того, что происходит во время фазы сгорания ($2 \rightarrow 3$), когда выделяется энергия сгорания топлива и одновременно производится некоторая механическая работа.

Результаты по пп. 2 и 3 должны быть одинаковыми.

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Большая часть возобновляемых источников энергии на нашей планете имеет природу, связанную с солнечным излучением, суммарный поток которого на поверхность Земли составляет около 170 000 ТВт. Сбор и использование этой энергии технически осложняются из-за малой плотности и нерегулярности солнечного энергетического потока. Требуется создание приемников солнечного излучения большой площади и применение аккумуляторов энергии большой емкости. В какой-то мере эти две задачи решает океан. Океаны занимают 71 % поверхности Земли. В тропических районах за счет поглощения энергии солнечного излучения поверхностные слои воды нагреваются до 25 °С и выше. Теплые экваториальные воды перемешаются к полюсам, что приводит к таянию арктических и антарктических льдов. Холодная вода возвращается к экватору с помощью морских глубоководных течений, где нагревается вновь. Тем самым реализуется мощный планетарный термосифон, обеспечивающий перераспределение тепловой энергии.

Энергетические потоки, связанные с рассмотренными процессами, чрезвычайно велики. Например, течение Гольфстрим переносит в день около $2,2 \cdot 10^{12}$ м³ воды, температура которой примерно на 20 °С выше, чем температура глубинной воды. Располагаемая тепловая мощность такого потока, которая может быть оценена как произведение теплоемкости воды 4 МДж/(м³ · К) на массовый поток и разность температур, составляет около $1,8 \cdot 10^{20}$ Дж/день, или около 2100 ТВт. Заметим, что сегодняшнее энергопотребление человечества равно примерно 8 ТВт. Выполненные оценки показывают, что океанская тепловая энергия может рассматриваться как громадный потенциальный источник энергии для практического использования.

На рис. 4.1. показан типичный профиль распределения температуры воды в океане, расположенном в тропической зоне. Примерно до глубины 50 м вслед-



ствие турбулентности и перемешивания поверхностных слоев температура воды постоянна и составляет около 25°C . Далее на глубине 500–600 м температура снижается примерно до $4\text{--}5^{\circ}\text{C}$. Профили температуры, конечно, изменяются в зависимости от места и от времени года.

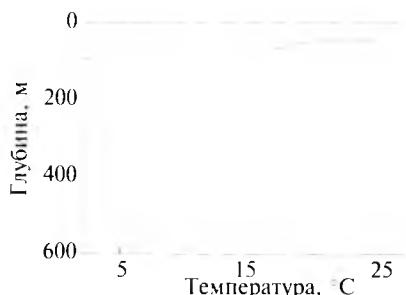


Рис. 4.1. Профиль температуры воды в тропическом океане

4.2. КОНФИГУРАЦИИ ОКЕАНСКИХ ТЕПЛОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Известны два основных подхода к созданию океанских тепловых электростанций: с гидравлическим турбинами; с паровыми турбинами.

В первом случае за счет разности температур поверхностной и глубинной воды создается гидравлический напор, используемый для привода обычных водяных турбин. Главным преимуществом этого подхода является отсутствие теплообменного оборудования.

Рассмотрим полусферический герметичный контейнер, изображенный слева на рис. 4.2. Длинная труба заполнена холодной водой, а короткая — теплой. Воздушное пространство внутри контейнера вакуумируется так, что свободный объем заполняет только водяной пар. В реальности под купол непрерывно выделяются газы, растворенные в воде, и они должны непрерывно удаляться.

При температуре 15°C давление водяных паров под куполом составляет около 15 кПа (0,017 атм). При таком давлении теплая вода, имеющая температуру 25°C , вскипает и образующийся водяной пар конденсируется на поверхностях, охлаждаемых холодной водой. Конденсат сбрасывается в океан. Описанные процессы приводят к непрерывному потоку теплой воды в контейнер. На этом потоке может быть установлена гидравлическая турбина, вырабатывающая полезную энергию. Эквивалентный гидравлический напор, конечно же, невелик,



и для выработки существенной мощности требуется турбина больших размеров.

Схема, изображенная на рис. 4.2 справа, обеспечивает некоторое повышение гидравлического напора по сравнению со схемой слева. В этом случае холодной водой охлаждается не купол, а внутренняя поверхность трубы, расположенной в центре под куполом. При этом конденсат собирается преимущественно внутри трубы, создавая гидравлический напор, приводящий в движение гидравлическую турбину, установленную на потоке конденсата.

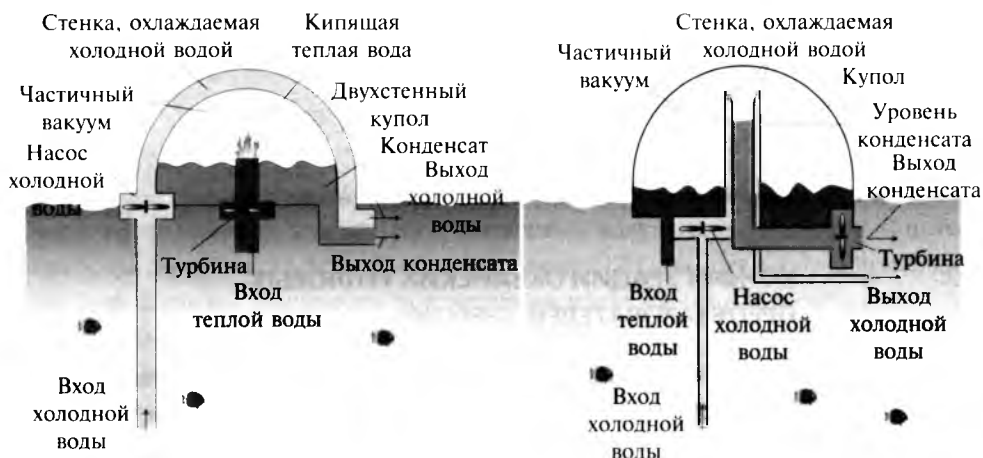


Рис. 4.2. Гидравлические океанские тепловые электростанции

Энергоустановки, разработанные в 80-х и последующих годах, основываются преимущественно на использовании не гидравлических, а паровых турбин. Они могут быть открытого (рис. 4.3, А и Б), замкнутого (рис. 4.3, В) или смешанного цикла (рис. 4.3, Г). В установках открытого цикла не требуется теплообменника (или же, если турбина работает на водяном паре пресной воды, нужен лишь один теплообменник). Недостатком этого варианта является то, что при рассматриваемых температурах давление водяного пара весьма мало и необходимы пароводяные турбины очень большого диаметра. Эта проблема может быть решена путем перехода к замкнутому (или комбинированному) циклу с использованием низкикипящего рабочего тела, например аммиака. Большинство последних разработок относится именно к замкнутым циклам, которые потенциально могут обеспечить большую эффективность преобразования энергии. Вместе с тем оборудование для реализации замкнутого цикла более дорого, чем для открытого.

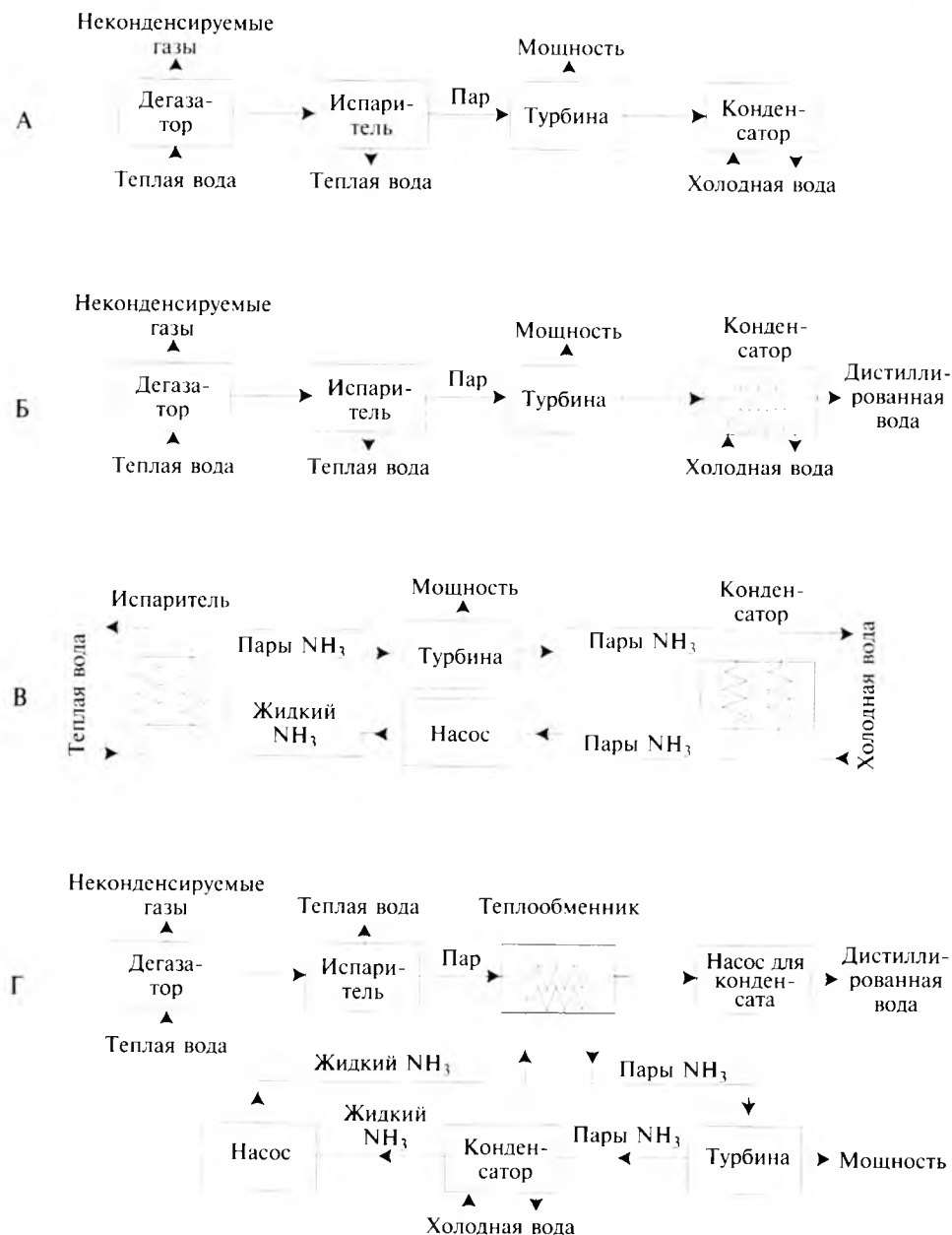


Рис. 4.3. Океанские тепловые преобразователи энергии с открытым циклом без производства дистиллированной воды (А), с открытым циклом с производством опресненной воды (Б), с замкнутым циклом (В) и со смешанным циклом (Г)



4.3. ТУРБИНЫ

Турбина генерирует механическую энергию за счет использования разности давлений. Обычно давление газа на входе и выходе турбины известно.

Пусть p_{in} и T_{in} — давление и температура на входе в турбину, а p_{out} и T_{out} — соответственно на ее выходе. Турбина выполняет механическую работу W . В большинстве случаев турбина достаточно хорошо теплоизолирована от окружающей среды и процесс расширения в ней происходит **адиабатически**. В этом случае обмен теплом с окружающей средой отсутствует: $Q = 0$.



Рис. 4.4. Турбина

Если энтальпия газа на входе в турбину равна H_{in} , а на выходе из нее H_{out} , то

$$W = H_{in} - H_{out} \quad (1)$$

или

$$W = \mu_{in} h_{in} - \mu_{out} h_{out} = \mu (h_{in} - h_{out}), \quad (2)$$

поскольку в стационарных условиях $\mu_{in} = \mu_{out} \equiv \mu$, где μ — количество вещества, кмоль, h — энтальпия в расчете на 1 кмоль.

Для идеального газа

$$h_{in} - h_{out} = \int_{T_{out}}^{T_{in}} c_p dT. \quad (3)$$

Предполагая постоянство теплоемкости, получим

$$h_{in} - h_{out} = c_p (T_{in} - T_{out}); \quad (4)$$

$$W = \mu c_p (T_{in} - T_{out}); \quad (5)$$

$$W = \mu c_p T_{in} \frac{T_{in} - T_{out}}{T_{in}} = \mu c_p T_{in} \eta_{Carnot}. \quad (6)$$

Приведенные выше соотношения напоминают соотношения, которые ранее были получены для тепловых двигателей. Однако величина $\mu c_p T_{in}$, хотя и имеет размерность энергии, не является количеством тепла, подводимым к устройству, а это — энтальпия газа на входе. При заданных условиях на входе и известном давлении на выходе вырабатываемая механическая энергия растет при снижении температуры на выходе. Минимально возможная температура на выходе ограничивается вторым законом термодинамики, который требует, чтобы энтропия выходящих газов была равна или больше, чем энтропия входящих газов. Мини-



мальная температура на выходе реализуется, если турбина работает изоэнтروпийно, т. е. энтропия газа в процессе расширения не изменяется. Отклонения от изоэнтропийности связаны с потерями и соответственно с выделением тепла, что ведет к повышению температуры на выходе.

Изоэнтропийные процессы

Процесс в турбине, протекающий без изменения энтропии газа, называется изоэнтропийным.

Из первого закона термодинамики

$$dQ = dU + p dV, \quad (7)$$

а из второго закона термодинамики

$$dQ = T dS, \quad (8)$$

$$T dS = dU = p dV. \quad (9)$$

Из определения энтальпии как $H = U + pV$, следует

$$dU = dH - V dp - p dV. \quad (10)$$

Следовательно,

$$T dS = dH - V dp, \quad (11)$$

$$T dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp. \quad (12)$$

Но $dH = c_p dT$ и $V/T = R/p$, следовательно

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}. \quad (13)$$

Если процесс является изоэнтропийным, то $dS = 0$ и

$$c_p \frac{dT}{T} = R \frac{dp}{p} = (c_p - c_v) \frac{dp}{p}, \quad (14)$$

$$\frac{dT}{T} = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{dp}{p}, \quad (15)$$

$$\ln T + \left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) \ln p = \text{const}, \quad (16)$$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}. \quad (17)$$

И окончательно из уравнения идеального газа

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (18)$$

Таким образом, политропический закон, выведенный для случая адиабатического сжатия (см. гл. 2), применим для любого изоэнтропийного процесса.



Чему равна температура газа на выходе из изоэнтروпийной турбины?
Используя политропический закон, получим

$$p_{\text{in}} V_{\text{in}}^{\gamma} = p_{\text{out}} V_{\text{out}}^{\gamma}. \quad (19)$$

Применяя уравнение идеального газа, легко получить соотношения:

$$p_{\text{in}}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \mu R T_{\text{in}}^{\gamma} = p_{\text{out}}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \mu R T_{\text{out.min}}^{\gamma}, \quad (20)$$

$$T_{\text{out.min}} = t_{\text{in}} \left(\frac{p_{\text{out}}}{p_{\text{in}}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}. \quad (21)$$

Энергия, вырабатываемая изоэнтропийной турбиной,

$$W = \mu c_p T_{\text{in}} \left[1 - \left(\frac{p_{\text{out}}}{p_{\text{in}}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]. \quad (22)$$

Турбина может рассматриваться как адиабатическая в том смысле, что протекающий через нее газ не обменивается теплом с окружающей средой. Однако такой процесс может быть связан с внутренними потерями, приводящими к повышению температуры газа на выходе. Она оказывается выше, чем дает расчет по соотношению (21).

Изоэнтропийная эффективность турбины определяется как отношение реально выполненной работы к работе, которая могла бы быть получена в изоэнтропийном процессе.

4.4. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОКЕАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Коэффициент полезного действия цикла Карно для океанических тепловых преобразователей мал вследствие малой разности используемых температур. Преобразователи должны отбирать большое количество тепла от поверхностных теплых вод и сбрасывать большую его часть в глубинную холодную воду. Это требует прокачки больших масс воды. Проведем сравнение с гидростанциями той же мощности.

Пусть разность температур теплой и холодной воды $\Delta T = T_H - T_C$. Можно показать, что в преобразователе, работающем по замкнутому циклу, минимальный расход воды имеет место, когда половина располагаемого температурного перепада реализуется в турбине, вторая половина $\Delta T/2$ приходится на температурный напор в двух теплообменниках. Пусть половина от этой половины связана с теплообменником теплой воды, тогда подводимая в цикле тепловая мощность



равна $1/4(\Delta T_c \dot{V})$. Тогда КПД цикла Карно равен $\Delta T/(2T_H)$. Если предположить, что расход холодной воды равен расходу теплой воды, $V_{\text{ТОТ}} = 2V$, генерируемая мощность (для идеальной турбины) окажется равной

$$P_{\text{ОТЕС}} = \frac{c}{16T_H} \Delta T^2 \dot{V}_{\text{ТОТ}} = 850 \Delta T^2 \dot{V}_{\text{ТОТ}}. \quad (23)$$

Пусть $T_H = 296$ К. Обратим внимание на то, что мощность пропорциональна ΔT^2 .

Мощность гидростанции

$$P_{\text{Hydro}} = \delta g \Delta h \dot{V}, \quad (24)$$

где δ — плотность воды (1000 кг/м^3); g — ускорение свободного падения и h — перепад высот входа и выхода воды.

Интересно оценить величину Δh для гидростанции одинаковой мощности с океанской тепловой электростанцией при условии использования одинаковых расходов воды:

$$\Delta h = \frac{\Delta T^2 c}{16T_H \delta g} = 0,085 \Delta T^2. \quad (25)$$

Оценки показывают, что океанская станция, работающая при температурном напоре 20 К, будет вырабатывать одинаковую мощность с гидростанцией, использующей гидравлический напор 34 м, что соответствует вполне реальным характеристикам существующих гидростанций. Как видно, расход воды, требующийся для работы океанской электростанции, не столь уж и чрезмерен.

Выполненные выше оценки, однако, были несколько оптимистичными. Не учитывались, например, затраты энергии на привод различных насосов, особенно на насос холодной воды. Тем не менее основная проблема океанских тепловых электростанций связана не с большими расходами воды, а в большей мере с теплообменом. В сравнении с теплообменниками традиционных тепловых электростанций теплообменники океанских станций выглядят огромными, и не менее половины стоимости такой станции приходится именно на теплообменное оборудование.

4.5. ПРИМЕР ПРОЕКТА ОКЕАНСКОЙ ТЕПЛОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ

Океанские энергоустановки проектируются не на минимум расхода воды, а на основе критерия минимума капитальных затрат. Это вносит опреде-



ленные особенности в распределение температур в системе. На рис. 4.5 показаны характерные температуры для Локхидского проекта, в котором использованы замкнутый цикл и аммиак в качестве рабочего тела. Средний температурный напор равен 18,46 К. Расход теплой воды составляет $341,6 \text{ м}^3/\text{с}^{1)}$. Теплая вода входит в теплообменник с температурой $26,53^\circ\text{C}$ и выходит из него с температурой $25,17^\circ\text{C}$, охлаждаясь всего на $1,36^\circ\text{C}$. При этом в цикл вносится тепловая мощность

$$P_{\text{in}} = 341,6 \cdot 4,04 \cdot 10^6 \cdot 1,36 = 1876,9 \text{ МВт (тепл.)}. \quad (26)$$

Пары аммиака на входе в турбину имеют температуру $23,39^\circ\text{C}$, а на выходе — $11,11^\circ\text{C}$, что соответствует КПД цикла Карно

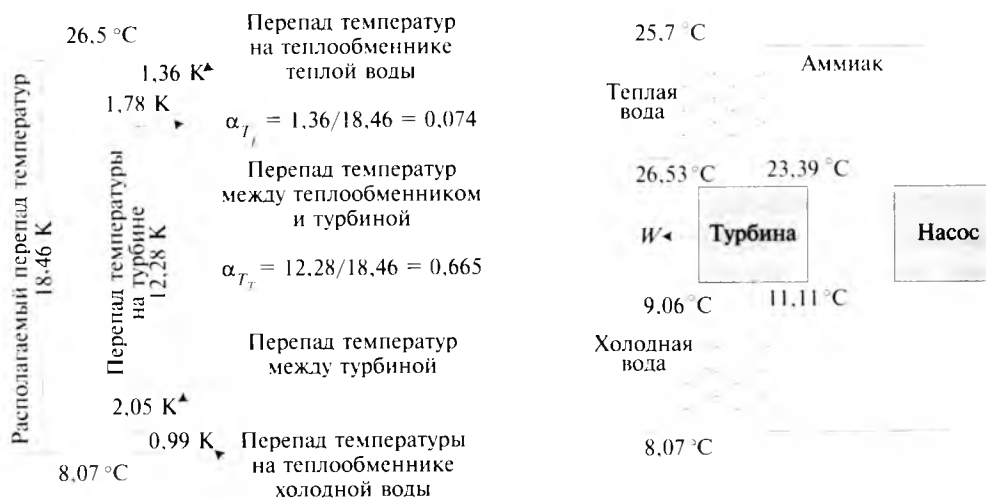


Рис. 4.5. Температуры в характерных точках энергоустановки по Локхидскому проекту

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{23,39 - 11,11}{273,3 + 23,39} = 0,041. \quad (27)$$

Коэффициент полезного действия реального цикла равен 90,2 % от КПД цикла Карно. Однако затраты электроэнергии на работу насосов (табл. 4.1), составляют около 28 % выработанной электрической мощности. Заметим, что в обычных паровых машинах в отличие от рассмотренного варианта оке-

¹⁾ Для лучшего представления о характерных расходах отметим, что данный расход соответствует случаю заполнения плавательного бассейна площадью $25 \cdot 12 \text{ м}$ водой меньше чем за 2 с!



анской электростанции мощные насосы обычно находятся на одном валу с турбиной и имеют механический привод.

Таблица 4.1. Затраты мощности на собственные нужды в Локхидском проекте, МВт

Конденсационный насос (для рециркуляции аммиака)	2,54
Насос для орошения аммония (для рециркуляции неспарившейся доли аммиака)	0,04
Насос теплой воды	4,83
Насос холодной воды	12,14
Всего	19,55

Основным потребителем мощности на собственные нужды является насос холодной воды, затраты энергии на котором идут не только на перекачку большого количества воды, но и на преодоление сопротивления длинной трубы, по которой поступает глубинная холодная вода.

Генерируемая электрическая мощность

$$P_{\text{ген}} = 1876,9 \cdot 0,041 \cdot 0,902 = 69,4 \text{ МВт.} \quad (28)$$

Однако располагаемая электрическая мощность, отдаваемая на внешнюю нагрузку, составляет только

$$P_{\text{bus}} = 69,4 - 19,6 = 49,8 \text{ МВт.} \quad (29)$$

Таким образом, полная эффективность океанской электростанции

$$\eta = \frac{49,8}{1876,9} = 0,0265. \quad (30)$$

Данные 2,65 % могут быть реализованы на практике только для очень хорошо спроектированной электростанции.

Давление аммиака на входе в турбину равно 0,96 МПа (9,7 атм), а на выходе 0,64 МПа (6,5 атм). В холодную воду через теплообменник холодной воды должен быть сброшен тепловой поток, равный $1876,9 - 69,4 = 1807,5$ МВт. Это может быть обеспечено при расходе холодной воды 451,7 м³/с с входной температурой 8,07 °С и при нагреве ее на 0,99 К — до 9,06 °С.

Следует иметь в виду, что сброс подогретой холодной воды должен осуществляться на значительном расстоянии от места забора холодной воды, чтобы избежать их перемешивания. При отсутствии глубоководных течений с целью предотвращения перемешивания теплой и холодной воды и снижения эффективности работы станции потребуется перемешать платформу со



станцией по поверхности океана, причем для этого может быть использована энергия выходящей из станции струи воды.

4.6. ТЕПЛООБМЕННИКИ

Полный КПД океанской электростанции весьма мал. В рассмотренном проекте 1877 МВт тепловой мощности конвертируется всего в 49,8 МВт полезной электроэнергии, т. е. всего около 2,6 %. Однако используемое в океанских тепловых станциях «топливо» абсолютно бесплатно, и, таким образом, КПД не является ключевым показателем эффективности. Наиболее важными считаются капитальные затраты, размер которых в первую очередь зависит от стоимости теплообменного оборудования.

Мощность, передаваемая через теплообменник,

$$P_{\text{therm}} = \gamma A \Delta T_{\text{EXB}}, \quad (31)$$

где γ — коэффициент теплообмена; A — площадь теплообменника и ΔT_{EXB} — средний температурный напор в теплообменнике.

В рассмотренном проекте предполагается достичь $\gamma = 2800 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. При $\Delta T_{\text{EXB}} \approx 2,5 \text{ К}$ и $P_{\text{therm}} = 1877 \text{ МВт}$ требуемая площадь теплообмена составляет около $270\,000 \text{ м}^2$, или примерно $500 \times 500 \text{ м}$.

Снижение коэффициента теплопередачи вследствие загрязнения поверхностей теплообмена водорослями или отложениями — серьезная эксплуатационная проблема, которую можно решить, например, путем электролизной обработки части входящей в теплообменник воды с выделением из нее предотвращающего развитие водорослей хлора.

С конструктивной точки зрения лучшим материалом для изготовления теплообменников является титан, стойкий к морской воде. Рассматривается также возможность использования более дешевых алюминиевых сплавов.

4.7. МЕСТОРАСПОЛОЖЕНИЕ ОКЕАНСКИХ СТАНЦИЙ

Мы видели, что критическим параметром для океанских тепловых электростанций является ΔT . Соответственно лучшими местами для создания станций являются те, где можно обеспечить наибольшее значение ΔT . В общем, нетрудно найти в тропической зоне участки водной поверхности с достаточно высокой температурой. Более сложной проблемой является поиск холодной воды. Как правило, это глубоководные морские акватории, расположенные вдали от суши. В связи с этим более привлекательными представляются океанские электростанции, размещенные на плавающих платформах, а не на берегу.



Большое значение ΔT (около 17 К и выше) не является единственным требованием. Глубина расположения холодных слоев воды с температурой не выше 6 °С должна быть не очень большой (не более 1000 м), иначе стоимость трубы для подачи на поверхность холодной воды станет слишком высокой. Для приемлемого решения проблемы закрепления плавающей платформы на якорях необходимо, чтобы глубина воды не превышала 1500 м, а скорость поверхностных течений была не более 2 м/с.

Глубина океана в месте предполагаемого сооружения станции не является критическим фактором, если предусматривается строительство подвижной энергоустановки, использующей тягу, создаваемую потоком выходящей из станции воды. Как отмечалось выше, такое решение может быть обусловлено отсутствием подводных течений и необходимостью предотвращения перемешивания холодной и подогретой воды.

Важным фактором при выборе места для электростанции является расстояние от берега, на который надо передавать электроэнергию по электрическому кабелю. Вместе с тем возможно создание энергоемких океанских энерготехнологических комплексов, производящих в океане энергоемкие материалы и продукты. Так, для выработки аммиака требуются только вода, воздух и электроэнергия. Он является идеальным продуктом для производства на океанских электростанциях. Аммиак гораздо легче доставлять на берег, чем электроэнергию. При этом на берегу из него могут быть получены удобрения и, если необходимо, то и электроэнергия, например с помощью топливных элементов (см. гл. 7).

Одна из концепций океанской электростанции предусматривает использование только холодной океанской воды. Эта вода вначале прокачивается через теплообменник, а затем направляется в так называемые мелкие солнечные пруды, расположенные на поверхности земли, где нагревается солнечным излучением до более высокой температуры, чем это возможно на поверхности океана. Данное решение позволяет повысить КПД электростанции.

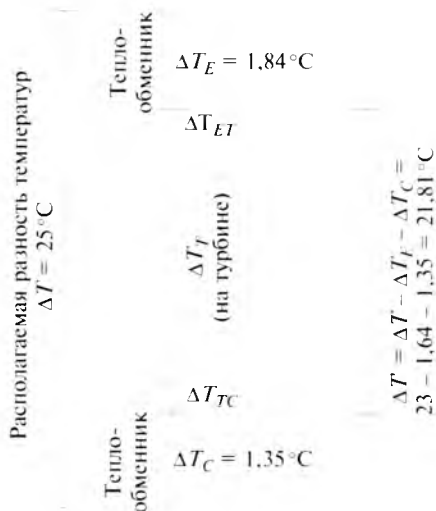
Солнечные пруды могут быть использованы не только для нагрева воды, но и для разведения морских животных и растений в естественных условиях. Океанская вода на больших глубинах насыщена разнообразными питательными веществами и, будучи нагретой солнечным излучением, представляет собой идеальную среду для быстрого развития микроводорослей. Вода с микроводорослями поступает во второй пруд с моллюсками, питающимися ими. Здесь выращиваются устрицы и другие моллюски. Наиболее крупные из них направляются в торговлю, а мелкие размалываются и загружаются в третий пруд с ракообразными (креветки, лобстеры и др.), потребляющими их. Сточная вода из этого пруда не может быть сброшена в океан в связи с ее загрязненностью продуктами жизнедеятельности морских животных. Поэтому предусматривается еще один — четвертый пруд, в котором выращиваются морские водоросли, очищающие воду от загрязнений и используемые



как источник агара, каррагена или же как сырье для производства биогаза (метана) в метантенках (см. гл. 11). Теплая вода из этого пруда используется в качестве источника тепла для океанской электростанции.

ЗАДАЧИ

4.1. Океанская электростанция выдает в сеть 100 МВт. Теплая вода подается из солнечного пруда с температурой 33 °С. Из теплообменника эта вода возвращается в тот же пруд с температурой 31 °С. (Тепловые потери в трубопроводах можно считать незначительными.) Нагрев воды происходит за счет солнечного излучения. Предположим, что среднесуточное поступление энергии солнечного излучения составляет 250 Вт/м² и в воде поглощается 80 % этой энергии. Холодная вода имеет температуру 8 °С. Остальные исходные данные см. на рисунке.



В теплообменнике теплая вода охлаждается на 1,84 К, в то время как холодная вода в своем теплообменнике нагревается на 1,35 К.

Предположим, что 80 % оставшегося температурного напора срабатывается в турбине, оставшая часть напора в равных долях распределена между холодной стороной теплообменника теплой воды (являющейся испарителем) и входом в турбину и теплой стороной теплообменника холодной воды (конденсатора) и выходом из турбины (ΔT_{ET} и ΔT_{TC} на рисунке). Затраты мощности на собственные нужды (привод насосов и др.) составляют 40 МВт. Эффективность турбогенератора равна 90 %.



Рассчитайте расходы холодной и теплой воды.

Определите необходимую площадь солнечного пруда, пренебрегая испарением воды с его поверхности.

Исходя из предположения, что кратность обмена воды в пруде составляет 1 раз в 3 сут, определите требуемую глубину пруда.

4.2. Гольфстрим переносит $2,2 \cdot 10^{12}$ м³/сут воды. Средняя температура воды равна 25 °С. Оцените размер площади морской поверхности, с которой собирается энергия солнечного излучения, обеспечивающая энергией возникновение такого мощного течения.

4.3. Предположим, что аммиак испаряется в испарителе океанской электростанции при постоянной температуре (подумайте, строго ли выполняется это условие). Если температура теплой воды на входе в теплообменник на ΔT_1 выше температуры кипения аммиака, а на выходе из теплообменника ее температура отличается от температуры кипения на ΔT_2 , то каков будет средний температурный напор ΔT ? Сравните Ваши результаты с контрольными: если $\Delta T_1 = 4$ К, а $\Delta T_2 = 2$ К, то $\langle \Delta T \rangle = 2,88$ К.

4.4. Атомная электростанция мощностью 1,2 ГВт размещена на берегу реки, вода которой служит для охлаждения. КПД электростанции (отношение производимой электроэнергии к потребляемому теплу) — 20 %. Охлаждающая вода выходит из теплообменника при температуре 80 °С. Предлагается использовать эту нагретую воду на электростанции, подобной океанской.

Предположите: температура речной воды равна 20 °С; КПД электростанции составляет 1/2 от КПД цикла Карно; половина располагаемого температурного напора приходится на турбину.

1. Каков расход этой воды?

2. Какую максимальную электрическую мощность можно получить на такой электростанции?

4.5. Насосы океанской станции прокачивают через теплообменник 200 м³ теплой воды в секунду, температура которой в нем снижается на 1 %. Все снимаемое тепло направляется в испаритель аммиака. Температура аммиака на входе в турбину равна средней температуре воды в теплообменнике минус 1 К. Температура конденсатора поддерживается на уровне 10 °С за счет прокачки 250 м³ в секунду холодной воды. Эффективность турбогенератора равна 90 %. На собственные нужды затрачивается 12 МВт производимой электроэнергии.

Какой должна быть начальная температура теплой воды, чтобы обеспечить поставку в сеть 20 МВт электроэнергии?



Какой должна быть температура теплой воды, чтобы обеспечить лишь затраты энергии на собственные нужды?

4.6. Рассмотрим гипотетическую океанскую электростанцию, эффективность преобразования энергии на которой равна КПД цикла Карно. Температура на входе в турбину равна T_H , а на выходе из нее T_C .



Тепло подводится через теплообменник, на входе которого температура воды равна $T_{H\text{ in}}$, а на выходе $T_{H\text{ out}}$. Расход воды через теплообменник равен V_H . Сток тепла обеспечивается другим теплообменником с температурой воды на входе $T_{C\text{ in}}$ и температурой на выходе из него $T_{C\text{ out}}$. Расход воды через теплообменник V_C .

Все тепло, снимаемое с теплообменника теплой воды, передается на вход турбины. Все тепло, сбрасываемое из турбины, снимается на теплообменнике холодной воды.

Параметры процесса:

$$T_{H\text{ in}} = 25^\circ\text{C};$$

$$T_{C\text{ in}} = 8^\circ\text{C};$$

$$T_H — \text{средняя температура между } T_{H\text{ in}} \text{ и } T_{H\text{ out}};$$

$$T_C — \text{средняя температура между } T_{C\text{ in}} \text{ и } T_{C\text{ out}};$$

$$V_H = V_C = V = 420 \text{ м}^3/\text{с};$$

$$T_{H\text{ out}} \text{ и } T_{C\text{ out}} \text{ не заданы.}$$

Ясно, что если $T_{H\text{ out}}$ будет равной $T_{H\text{ in}}$, тепло в цикл подводиться не будет и мощность станции будет равна нулю. С другой стороны, если $T_{H\text{ out}}$ будет равна $T_{C\text{ in}}$, максимальная тепловая мощность будет извлекаться из теплой воды, но мощность станции также будет равна нулю, так как КПД цикла Карно оказывается равным нулю.

Между этими предельными случаями имеется оптимальный вариант, при котором реализуется максимальная мощность электростанции. Найдите эти оптимальные условия и значение $T_{H\text{ out}}$, при котором КПД цикла Карно будет максимальным.

До сих пор мы обсуждали общие принципы устройства тепловых машин, преобразующих тепловую энергию в механическую.

В этой и следующих главах будут рассмотрены устройства, которые преобразуют тепло напрямую в электрическую энергию, а именно: термоэлектрические и термоэмиссионные преобразователи. В главе, посвященной фотоэлектрическим преобразователям, описываются термофотоэлектрические преобразователи, которые преобразуют тепло в энергию излучения, а затем в электрическую энергию. Другие типы преобразователей, такие как, например, магнитогазодинамический генератор, который преобразует тепловую энергию в кинетическую энергию плазмы и далее в электроэнергию, в этой книге не рассматриваются.

В предыдущих главах этой книги при изложении материала мы сначала обсуждали физическую сущность явления, лежащего в основе работы того или иного устройства, а затем переходили к конструкции и характеристикам устройств, использующих это явление. В этой главе мы отойдем от привычной схемы и сначала рассмотрим свойства термопар и только потом подробно остановимся на сути самого явления. Такой подход связан с тем, что описать характеристики термоэлектрических преобразователей достаточно просто, но довольно сложно объяснить процессы, в результате которых возникает термоэлектрический эффект. Действительно, основываясь на законах классической механики и максвелловском распределении электронов по энергии, мы можем убедиться в том, что эффекта Пельтье не существует, а эффект Томсона в металлах должен быть на два порядка больше, чем он есть на самом деле. Именно эффекты Пельтье и Томсона лежат в основе термоэлектричества.



5.1. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Рассмотрим теплопроводящий стержень, торцы которого имеют различную температуру — T_H и T_C . Очевидно, что в этом случае с одного торца в стержень будет входить некий тепловой поток мощностью P_{HF} , а с другого торца из стержня будет выходить тепловой поток мощностью P_{CF} . Если боковая поверхность стержня идеально теплоизолирована, то тепловой поток через нее отсутствует, и

$$P_{HF} = P_{CF} = \Lambda(T_H - T_C). \quad (1)$$

В формуле (1) Λ — теплопроводность стержня, Вт/К, в системе СИ, $\Lambda = (A/l)\lambda$, где A — площадь сечения стержня; l — его длина; λ — коэффициент теплопроводности, Вт/К в системе СИ. Индекс F в обозначениях принят в связи с тем, что явление теплопроводности иногда называют эффектом **Фурье** в честь Жана Баптиста Жозефа Фурье, тем самым отмечая его вклад в изучение процессов рассеяния тепла.



Рис. 5.1. Стержень с разными температурами на торцах

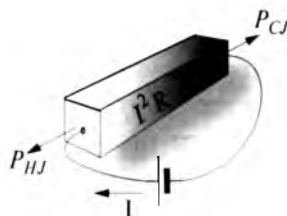


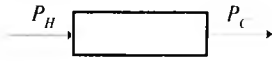
Рис. 5.2. Стержень, нагреваемый электрическим током

Теперь предположим, что стержень имеет одинаковую по длине фиксированную температуру, но за счет нагрева посредством электрического тока его температура выше, чем температура тел, которые соприкасаются с торцами стержня. В этом случае тепловой поток будет выходить из стержня. Тепловая мощность, выделяющаяся в стержне вследствие протекания электрического тока, равна RI^2 , где R — электрическое сопротивление стержня. При этом половина выделившегося тепла будет уходить через один торец стержня и половина через другой:

$$P_{HJ} = P_{CJ} = 1/2 RI^2. \quad (2)$$

Индекс J указывает на то, что выделение тепла в стержне обусловлено эффектом **Джоуля** (Джеймс Прескотт Джоуль). Заметим, что направления тепловых потоков на рис. 5.1 и 5.2 различаются. Если за направление теплового потока выбрать направление, указанное на рис. 5.1, то поток P_{HJ} будет отрицательным.

Если представить себе, что вдоль стержня имеется градиент температуры и через него протекает электрический ток, то мы будем иметь суперпозицию эффектов Фурье и Джоуля:



$$P_H = \Lambda (T_H - T_C) - 1/2 R I^2, \quad (3)$$

$$P_C = \Lambda (T_H - T_C) + 1/2 R I^2. \quad (4)$$

Здесь в качестве положительного направления теплового потока выбрано направление, указанное на рис. 5.1. Однако в более сложных конструкциях направление теплового потока может быть довольно неожиданным.

Рассмотрим термопару, состоящую из двух различных по свойствам материалов (проводников или полупроводников), соединенных один с другим. Эти материалы (стержни А и В на рис. 5.3) могут непосредственно соприкасаться, либо могут быть соединены с помощью металлической пластины, как показано на рисунке. До тех пор, пока металлическая пластина имеет постоянную температуру, она не оказывает никакого влияния на характеристики термопары (предполагается, что электрическим сопротивлением пластины можно пренебречь, а ее теплопроводность практически бесконечна). Свободные концы стержней А и В подсоединены к источнику тока.

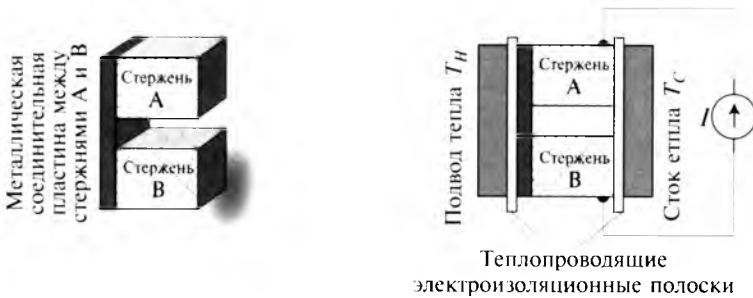


Рис. 5.3. Простая термопара (слева) и тестовая конструкция (справа)

Если соединительные провода имеют постоянную температуру, то они также не оказывают никакого влияния. Пусть место контакта (спай) двух материалов, а также их свободные торцы термически связаны с двумя тепловыми резервуарами, которые имеют постоянную температуру. Резервуар, соприкасающийся со спаем материалов, является **источником тепла** (далее нагреватель), и его температура T_H . Другой резервуар является **поглотителем тепла** (далее холодильник), и его температура T_C . Будем считать, что нагреватель и холодильник электрически изолированы от термопары. Способ измерения мощности теплового потока P_H , идущего от нагревателя к холодильнику, будет описан в конце этого параграфа.

Представим, что термопара теплоизолирована от окружающей среды, так что она может обмениваться теплом только с нагревателем и холодильником. Если



измерить зависимость P_H от $(T_H - T_C)$ в случае отсутствия электрического тока через термопару, то окажется, что величина P_H пропорциональна разности температур (см. уравнение (1)):

$$P_H = \Lambda (T_H - T_C). \quad (5)$$

Взяв в качестве примера $\Lambda = 4,18$ Вт/К, получим

$$P_H = 4,18 (T_H - T_C). \quad (6)$$

Если через термопару, обладающую электрическим сопротивлением R , протекает электрический ток I , то согласно уравнению (3)

$$P_H = \Lambda (T_H - T_C) - 1/2 R I^2, \quad (7)$$

или если сопротивление термопары $R = 2,6 \cdot 10^{-4}$ Ом, то

$$P_H = 2090 - 1,3 \cdot 10^{-4} I^2. \quad (8)$$

В (8) мы, в качестве примера, приняли, что $T_H = 1500$ К и $T_C = 1000$ К.

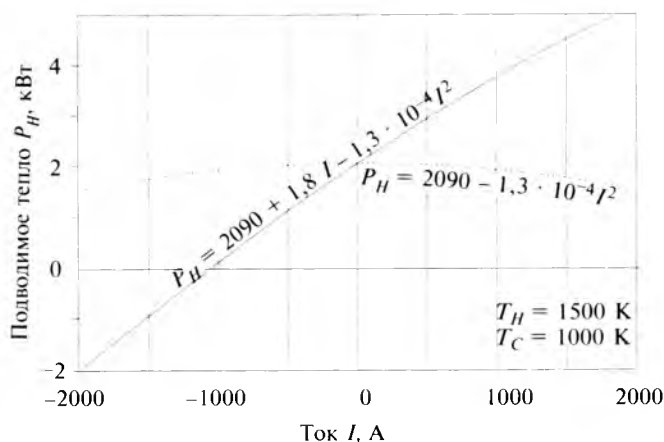


Рис. 5.4. Зависимость между мощностью подводимого теплового потока P_H и силой тока I для термопары

Полученная зависимость P_H от I показана на рис. 5.4 штриховой линией. В действительности оказывается, что значение P_H зависит не только от тока, но и от его направления. Экспериментально определенная зависимость P_H от I для некоторой термопары представлена на рис. 5.4 сплошной линией. Данная зависимость хорошо описывается полиномом второй степени:

$$P_H = 2090 + 1,8 I - 1,3 \cdot 10^{-4} I^2. \quad (9)$$

Первый член в уравнении (9) описывает теплопроводность и не зависит от значения тока. Третий член описывает джоулев нагрев $1,3 \cdot 10^{-4} I^2$. Кроме того, в уравнении (9) имеется член, пропорциональный значению тока I .



Из этого следует, что если ток течет в одном направлении и тепловой поток направлен от нагревателя к холодильнику, то при перемене направления тока изменится и перенос тепла. Очевидно, что электрический ток переносит тепловую энергию. Явление обращения переноса тепла называется **эффектом Пельтье** (Жан Шарль Асанас Пельтье, 1785–1845).

Эмпирически установлено, что перенос тепла, обусловленный эффектом Пельтье, пропорционален силе тока, т. е. можно записать

$$P_{\text{Peltier}} = \pi I, \quad (10)$$

где π — коэффициент Пельтье.

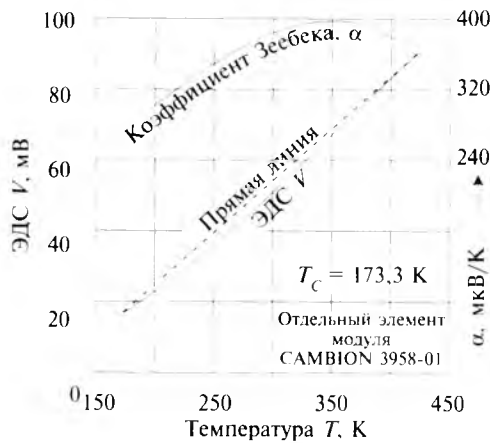


Рис. 5.5. Зависимость ЭДС и коэффициента Зеебека от температуры

Если к термопаре вместо генератора тока присоединить идеальный вольтметр, то можно измерить зависимость получаемой электродвижущей силы (ЭДС) V от разности температур нагревателя и холодильника $\Delta T = T_H - T_C$. Эта зависимость является нелинейной. На рис. 5.5 представлена зависимость ЭДС термопары от температуры нагревателя T_H в предположении, что температура холодильника T_C поддерживается постоянной и равной $173,3 \text{ K}^{1)}$.

Коэффициент Зеебека α определяется как тангенс угла наклона кривой V от T_H и слабо зависит от температуры

$$\alpha \equiv \frac{dV}{dT}. \quad (11)$$

В дальнейшем мы покажем, что связь между коэффициентами Зеебека и Пельтье выражается соотношением:

$$\pi = \alpha T. \quad (12)$$

¹⁾ Зависимость V от ΔT достаточно точно может быть представлена в виде $V = a_0 \Delta T + a_1 \Delta T^2 + a_2 \Delta T^3 + \dots$. Значения коэффициентов a_i слабо зависят от температуры T_C .



Таким образом, коэффициент Пельтье сильно зависит от температуры. Электродвижущая сила, развиваемая термопарой, выражается как

$$V = \int_{T_c}^{T_H} \alpha dT, \quad (13)$$

или, если принять среднее значение коэффициента Зеебека равным $\langle \alpha \rangle$, то

$$V = \langle \alpha \rangle (T_H - T_c). \quad (14)$$

В дальнейшем в этой главе мы, подразумевая среднее значение коэффициента $\langle \alpha \rangle$, будем записывать его просто как α . Пользуясь средним значением коэффициента Зеебека α , мы можем достаточно точно описать рабочие характеристики термопары, основываясь только на четырех вышеописанных эффектах, а именно: Фурье, Джоуля, Пельтье и Зеебека, и полностью пренебрегая **эффектом Томсона**. Справедливость такого подхода будет обоснована в конце главы.

Точность измерения температуры тела с помощью термопары (рис. 5.5) определяется классом вольтметра, измеряющим ЭДС термопары (средний вольтметр имеет погрешность измерения около 0,1 % полной шкалы). Точное определение теплового потока является более сложной задачей.



Рис. 5.6. Схема измерения теплового потока в термопару

В принципе тепловой поток можно организовать путем пропускания электрического тока через резистор. Естественно при этом не должно быть электрического контакта между термопарой и источником тепла. В этом случае электрическая мощность, необходимая для поддержания постоянного значения температуры, является мерой теплового потока от нагревателя к термопаре.

Обычно для измерения теплового потока используется металлический образец (предполагается, что зависимость его удельной проводимости от температуры хорошо известна), который располагается между источником тепла и термопарой. Если тепловые потери через поверхность образца отсутствуют, то тепловой поток в термопару может быть рассчитан исходя из падения температуры ($T_H^* - T_H$) вдоль металлического образца. Температуры T_H^* и T_H так же, как и температура T_c , измеряются дополнительными термопарами, которые соприкасаются с соответствующими местами устройства.



Термопары находят применение в следующих устройствах:

- 1) термометрах;
- 2) прямых преобразователей тепловой энергии в электрическую;
- 3) тепловых насосах и холодильниках.

5.2. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТЕРМОМЕТРЫ

В силу того что ЭДС термопары является монотонной функцией температуры, термопары можно использовать в качестве термометров. Будучи тщательно откалиброванными, термопары могут с очень большой точностью измерять температуру в диапазоне от 20 до 1700 К. Однако, для того чтобы перекрыть весь указанный диапазон температур, придется использовать различные термопары.

Из-за того что термоЭДС не является линейной функцией температуры, для пересчета значения измеренного напряжения в температуру необходимо использовать справочные таблицы.

Для изготовления термопар можно использовать достаточно большое количество комбинаций из различных материалов, однако стандартизированы лишь немногие из них. Девять из этих комбинаций, обозначенные соответствующими идентифицирующими буквами, приведены в табл. 5.1.

Первый материал в каждой паре, представленной в таблице, является положительным выводом термопары, второй — отрицательным. Состав сплавов указан в процентах.

Таблица 5.1. Стандартизированные пары материалов для термопар

Тип	Материал	Рекомендуемый диапазон температур, К
B	Pt + 30 % Rh и Pt + 6 % Rh	1640–1970
C	W + 5 % Re и W + 26 % Re	1920–2590
E	90 % Ni + 10 % Cr и 55 % Cu + 45 % Ni	370–1170
J	99,5 % Fe и 55 % Cu + 45 % Ni	370–1030
K	90 % Ni + 10 % Cr и 95 % Ni + 2 % Al + 2 % Mn + 1 % Si	370–1530
N	84 % Ni + 14 % Cr + 1,5 % Si и 95 % Ni + 4,5 % Si + 0,1 % Mg	920–1530
R	Pt + 13%Rh и Pt	1140–1720
S	Pt + 30%Rh и Pt	1250–1720
T	Cu и 55%Cu + 45%Ni	70–620



Некоторые из этих сплавов имеют коммерческое название:

55 % Cu + 45 % Ni — константан, купрон, аванс, термокантал JN (Constantan, Cupron, Advance, ThermoKanthal JN);

90 % Ni + 10 % Cr — хромель, тофель, термокантал КР, Т-1 (Chromel, Tophel, ThermoKanthal КР, Т-1);

99,5 % Fe — термокантал JP (ThermoKanthal JP);

95 % Ni + 2 % Al + 2 % Mn + 1 % Si — алюмель, ниал, термокантал КN, Т-2 (Alumel, Nial, ThermoKanthal КN, Т-2);

84 % Ni + 14 % Cr + 1,5 % Si — никросил (Nicrosil);

95 % Ni + 4,5 % Si + 0,1 % Mg — нисил (Nisil).

Для идентификации полярности выводов термопары используются буквы Р и N, которые присоединяются к букве, обозначающей тип термопары. Так, например, обозначение EN указывает на отрицательный вывод термопары типа E. Прив выборе материалов для изготовления термопары необходимо учитывать следующие характеристики:

1. **Стабильность.** Свойства материала термопары не должны изменяться в процессе их эксплуатации. Материал должен обладать химической стабильностью по отношению окружающей среде, в которой он работает. Так, для измерений при высоких температурах в окислительной среде лучше всего использовать термопары из благородных металлов. Кроме того, материал должен обладать физической стабильностью. В нем не должны происходить фазовые переходы, что особенно важно при работе в области криогенных температур. Материал не должен изменяться при механической обработке (например, не должен терять гибкость). Материалы должны быть нечувствительными к воздействию магнитных полей.
2. **Однородность.** Важно, чтобы материал был однородным не только в конкретном образце, но и от образца к образцу, чтобы выполненная 1 раз калибровка была справедлива для всей партии.
3. **Высокая термоэлектрическая мощность.** Нижний предел измерения температуры с помощью термоэлектрического термометра (около 20 К) обусловлен небольшим значением коэффициента Зеебека α при температурах, близких к абсолютному нулю.
4. **Низкая теплопроводность.** Это свойство важно при работе в области криогенных температур.

Выбор типа термопары в основном определяется областью температур, в которой она будет использоваться (см. табл. 5.1).



Для достижения высокой точности измерений необходимо проводить тщательную калибровку термопары. В качестве примера укажем, что при надлежащей калибровке термопары можно уменьшить погрешность измерения термоЭДС в диапазоне температур от 0 до 1450 °C до 3 мкВ. Поскольку термоЭДС для данной термопары при максимальной температуре равна 14 940 мкВ, то погрешность измерения при этой температуре не превышает 0,02 %.

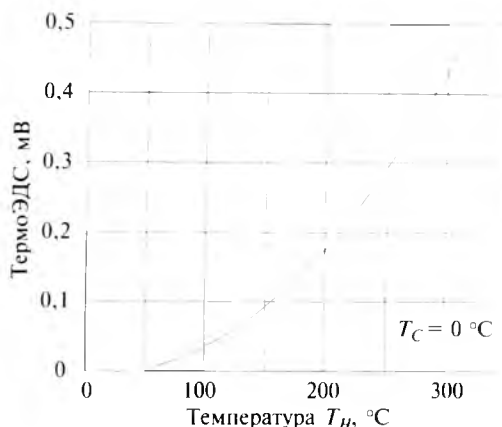


Рис. 5.7. ТермоЭДС термопары типа В (данные NIST)

Подробную информацию о зависимости термоЭДС от температуры, табулированную с интервалом 1 °C, для различных типов термопар можно найти на сайте NIST ITS-90 Thermocouple Database <http://srdata.nist.gov/its90/main/>. Пример такого типа данных приведен на рис. 5.7. Отметим, что принцип работы термопар во многом схож с принципом работы термоэлектрических генераторов, описанных ниже.

5.3. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР

Способность термопары генерировать напряжение при имеющей место разности температур на ее концах можно использовать для создания тепловой машины, которая преобразует тепловую энергию непосредственно в электрическую. Эффективность такого преобразователя, как и любой тепловой машины, ограничена эффективностью цикла Карно и поэтому может быть представлена в форме

$$\eta = (T_H - T_C) \eta^* / T_H, \quad (15)$$

где η^* зависит от геометрических параметров устройства, свойств материалов и от согласования генератора с нагрузкой.



Рассмотрим простейшую термопару, схема которой показана на рис. 5.8. Её электрическое сопротивление R и теплопроводность Λ можно выразить следующим образом:

$$R = l_A / (A_A \sigma_A) + l_B / (A_B \sigma_B), \quad (16)$$

$$\Lambda = A_A \lambda_A / l_A + A_B \lambda_B / l_B, \quad (17)$$

где A — площадь поперечного сечения каждого стержня; l — длина каждого стержня; σ — удельная электропроводность; λ — удельная теплопроводность. Заметим, что стержни в термопаре расположены параллельно на таком расстоянии, что тепловой поток распределен практически равномерно, а электрический ток проходит последовательно сначала через один стержень, а затем через другой.

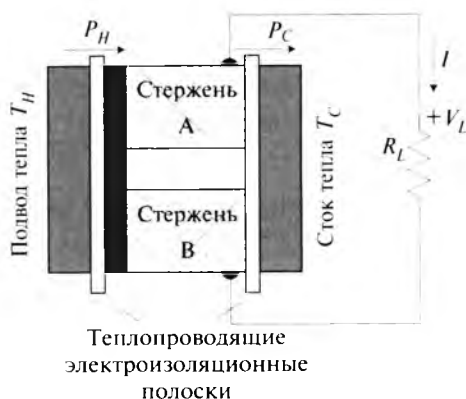


Рис. 5.8. Термопара как термоэлектрический генератор

В случае если через термопару протекает электрический ток I , мощность теплового потока, входящего в термопару от источника тепла, как было сказано выше, равна

$$P_H = \Lambda(T_H - T_C) + \pi I - 1/2 RI^2. \quad (18)$$

Здесь π представляет собой коэффициент Пельтье, который в данном случае согласно уравнению (12) пропорционален температуре T_H . Таким образом,

$$P_H = \Lambda(T_H - T_C) + \alpha T_H I - 1/2 RI^2. \quad (19)$$

Ток, протекающий через нагрузку,

$$I = \frac{\alpha(T_H - T_C)}{R + R_L}, \quad (20)$$

и, следовательно, мощность, выделяющуюся на нагрузке, можно представить как



$$P_L = \frac{\alpha^2 (T_H - T_C)^2 R_L}{(R + R_L)^2}. \quad (21)$$

Эффективность устройства

$$\eta = P_L / P_H = (T_H - T_C) / T_H \left[\frac{(R + R_L)^2}{R_L} \frac{\Lambda}{\alpha^2 T_H} + \frac{1}{2} \frac{R}{R_L} + 1 + \frac{1}{2} \frac{R}{R_L} \frac{T_C}{T_H} \right]^{-1}. \quad (22)$$

Удобно выразить сопротивление нагрузки через сопротивление термопары $R_L = mR$. Тогда, подставив это выражение в формулу (22), получим

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} \left[1 + \frac{1}{2m} \left(1 + \frac{T_C}{T_H} \right) + \frac{(m+1)^2}{m} \frac{1}{T_H Z} \right]^{-1} = \eta_{\text{Carnot}} \eta^*, \quad (23)$$

где коэффициент добротности термопары Z определяется как

$$Z \equiv \frac{\alpha^2}{\Lambda R}. \quad (24)$$

Коэффициент Z имеет размерность обратной температуры, поэтому в системе СИ она измеряется в кельвинах в минус первой степени. В выражении для η^* все параметры, за исключением параметра Z , являются внешними. Внутренние характеристики термопары «спрятаны» в Z . Чем больше Z , тем больше эффективность термопары.

Для того чтобы получить высокое значение добротности Z , необходимо выбирать материалы для термопары с большим значением коэффициент Зеебека. Желательно также, чтобы произведение ΛR было как можно меньше. Эта цель может быть достигнута путем выбора как соответствующего материала термопар, так и геометрических параметров устройства. Уменьшение длины и увеличение поперечного сечения стержня приведет к снижению электрического сопротивления R , однако теплопроводность Λ при этом увеличится. Аналогично увеличение длины и уменьшение сечения приведет к уменьшению теплопроводности, но сопротивление при этом возрастет. К счастью, можно выбрать геометрические параметры, при которых произведение ΛR минимально. Этот минимум будет иметь место, когда геометрия устройства удовлетворяет следующему выражению (см. Приложение):

$$\frac{l_A A_B}{l_B A_A} = \sqrt{\frac{\lambda_A \sigma_A}{\lambda_B \sigma_B}}. \quad (25)$$

При этом условии

$$\Lambda R = [(\lambda_A / \sigma_A)^{1/2} + (\lambda_B / \sigma_B)^{1/2}]^2. \quad (26)$$

Максимальную эффективность термоэлектрического генератора можно получить при правильном выборе значения нагрузки R_L , которую мы выразили как $R_L = mR$. Отсюда следует, что необходимо подобрать соответствующее значение m :



$$\frac{d}{dm} \left[1 + \frac{1}{2m} \left(1 + \frac{T_C}{T_H} \right) + \frac{(m+1)^2}{m} \frac{1}{T_H Z} \right] = 0, \quad (27)$$

откуда получим

$$m = \sqrt{1 + \langle T \rangle Z}, \quad (28)$$

где

$$\langle T \rangle = (T_H + T_C)/2. \quad (29)$$

Подставив полученное значение m в уравнение для η^* , получим

$$\eta^* = \frac{(1 + \langle T \rangle Z)^{1/2} - 1}{(1 + \langle T \rangle Z)^{1/2} + T_C/T_H} = \frac{m - 1}{m + T_C/T_H}. \quad (30)$$

Суммируя все вышесказанное, можно прийти к заключению, что существуют три различных способа оптимизации эффективности термопары:

- 1) выбор материалов, обеспечивающих высокое значение добротности Z ;
- 2) выбор геометрических параметров, соответствующих минимальному значению произведения ΛR ;
- 3) выбор соответствующего сопротивления нагрузки по отношению к внутреннему сопротивлению устройства, т. е. выбор оптимального значения m .

Из уравнения (23) следует, что при $Z \rightarrow \infty$

$$\eta^* = \frac{1}{1 + \frac{1}{2m} \left(1 + \frac{T_C}{T_H} \right)}. \quad (31)$$

Максимальное значение η^* будет иметь место при $m = \infty$. Это означает, что сопротивление нагрузки должно быть бесконечно больше сопротивления самой термопары. Другими словами, сопротивление термопары должно быть равно нулю, чего можно добиться, только если в качестве материалов для термопары использовать сверхпроводники. К сожалению, сверхпроводники имеют практический нулевой коэффициент Зеебека. Следовательно, даже теоретически нельзя получить эффективность $\eta^* = 1$. Даже с помощью новейших разработок в области материалов трудно добиться значения добротности Z больше $0,004 \text{ K}^{-1}$. Этим обстоятельством объясняется, почему эффективность термопар существенно меньше, чем термомеханических двигателей.

На рис. 5.9 представлена зависимость η^* от T_H (при $T_C = 300 \text{ K}$) для двух различных значений добротности Z . В каждом из представленных случаев m имеет оптимальное значение. Из этих графиков следует, что эффективность термопар, изготовленных по современным технологиям, может составлять (теоретически) около 30 % КПД цикла Карно. Современные тепловые электростанции

имеют КПД на уровне 40 %. Если температура пара на входе в турбину равна 812 К, а температура на выходе — 311 К, то КПД цикла Карно составит 61,7 %. Это означает, что реализуется 64 % эффективности цикла Карно, что более чем в 2 раза превышает аналогичный показатель в термоэлектрогенераторах.

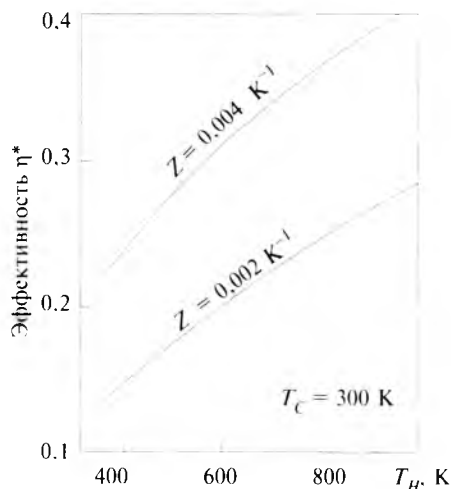


Рис. 5.9. Эффективность термопары в зависимости от температуры

5.4. ДОБРОТНОСТЬ МАТЕРИАЛА

До этого момента мы применяли понятие добротности Z исключительно к паре материалов, из которых сделана термопара. Удобно использовать понятие добротности, как характеристику отдельно взятого материала. Это поможет нам подобрать оптимальную пару материалов для термопары, но сначала необходимо расширить определение коэффициента Зеебека.

Измерения и теоретические расчеты показывают, что коэффициент Зеебека для любого спая сверхпроводников равен нулю. Это обстоятельство позволяет ввести понятие абсолютного коэффициента Зеебека для обычных проводников, определив его как значение коэффициента Зеебека для пары материалов, одним из которых является данный материал, а другим — сверхпроводник.

Естественно, что значение абсолютного коэффициента Зеебека может быть измерено для температур, при которых наблюдается эффект сверхпроводимости. Так, коэффициент Зеебека для свинца был измерен при температурах в диапазоне от 7,2 до 18 К. При температурах ниже 7,2 К свинец сам становится сверхпроводником и эффект Зеебека пропадает. Для температур выше 18 К на момент проведения экспериментов не существовало сверхпроводников.



Коэффициент Зеебека для свинца при температурах выше 18 К был рассчитан на основе тщательных измерений эффекта Томсона по уравнению (138) (см. § 5.14) с использованием уравнения

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\tau}{T}. \quad (\text{из 138})$$

Абсолютный коэффициент Зеебека для других материалов был определен на основе измерений термоЭДС для термопар, в которых одним из материалов являлся исследуемый материал, а другим — свинец (см. рис. 5.10).

Теперь, зная коэффициент Зеебека, можно вычислить добротность материала

$$Z = \frac{\alpha^2}{\Lambda R} = \alpha^2 \frac{\sigma A}{l} \frac{l}{\lambda A} = \alpha^2 \frac{\sigma}{\lambda}. \quad (32)$$

В формуле (32) все параметры относятся только к выбранному материалу.

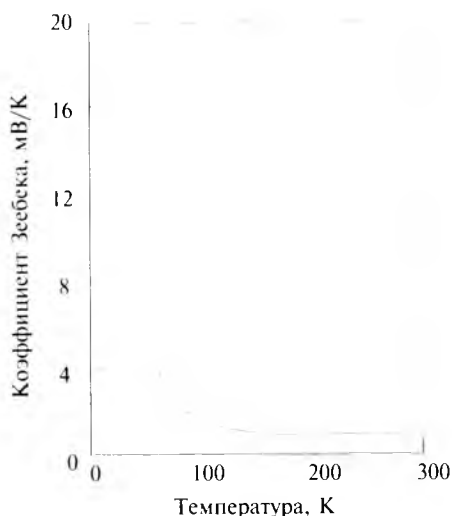


Рис. 5.10. Зависимость коэффициента Зеебека для германия от температуры

Ясно, что для получения максимальной добротности необходим материал с наиболее высоким значением α и насколько возможно низким значением λ/σ . К сожалению, это отношение приблизительно одинаково для всех металлов. Ниже этот вопрос будет разобран более подробно.

5.5. ЗАКОН ВИДЕМАНА–ФРАНЦА–ЛОРЕНЦА

В XIX в. физики сталкивались с большими трудностями при экспериментальном определении теплопроводности материалов. В середине XIX в. экспериментально было показано, что, по крайней мере, для металлов отношение λ/σ является постоянной величиной. Таким образом, зная это отношение, можно определить теплопроводность любого металла, измерив его электрическое сопротивление, что довольно просто. Закон, устанавливающий зависимость между теплопроводностью, электропроводностью и абсолютной температурой, получил название закона Видемана–Франца–Лоренца, и его справедливость в принципе может быть доказана на основе классической модели электропроводности.

Рассмотрим теплопроводность одномерного газа, в котором имеется продольный температурный градиент (рис. 5.11). Поверхность А, находящаяся в начале координат, перпендикулярна направлению движения молекул. Примем, что суммарный поток массы через эту поверхность равен нулю. Тогда

$$n_1 v_1 + n_2 v_2 = 0. \quad (33)$$

В дальнейшем мы будем использовать символ l для обозначения длины свободного пробега, а не длины образца, как это было раньше. Молекулы, движущиеся слева и пересекающие поверхность А, приходят в среднем из точки с координатой $-l/2$.

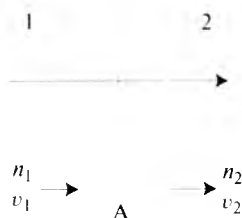


Рис. 5.11 Теплопроводность в одномерном газе

Пусть их кинетическая энергия равна $U_{(-l/2)}$. Тогда молекулы, пересекающие поверхность А справа, имеют кинетическую энергию $U_{(l/2)}$. Половина молекул движется налево, а другая половина направо. Суммарный энергетический поток, т. е. плотность энергии, Вт/м²,

$$P = \frac{nv}{2} [U_{(-l/2)} - U_{(l/2)}] = -\frac{nv}{2} \frac{\partial U}{\partial x} l. \quad (34)$$



Энергия каждой молекулы равна $(1/2) kT$, поэтому

$$P = -\frac{nv}{4} k \frac{\partial T}{\partial x} \equiv -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (35)$$

Здесь λ , как и раньше, представляет собой теплопроводность.

Если предположить, что в металлах тепло переносится только с помощью электронов (что является вполне разумным предположением) и каждый электрон переносит $(3/2) kT$ единиц энергии, то теплопроводность металла будет равна

$$\lambda = \frac{3nvk}{4}. \quad (36)$$

Коэффициент 3 учитывает тот факт, что реальный газ является трехмерным и электроны имеют три степени свободы. В действительности мы завышаем реальное значение теплопроводности, поскольку не учитываем статистическое число электронов трехмерного газа, которые пересекают заданную поверхность в единицу времени. Хотя полученный результат и нельзя считать корректным в числовом выражении, влияние различных физических факторов на теплопроводность выражено правильно.

Теперь рассмотрим электрическую проводимость

$$\sigma = qn\mu, \quad (37)$$

где μ — подвижность, т. е. **скорость** носителя заряда, соответствующая единичному значению электрического поля, вызывающего это движение. Другими словами, это отношение **дрейфовой скорости** v_d к величине электрического поля E :

$$\mu = v_d/E. \quad (38)$$

В предположении, что соударения изотропны, скорость электрона после каждого соударения статистически равна нулю (поскольку все направления движения равновероятны). В этом случае средняя скорость дрейфа электрона будет равна $(1/2)at$, где a — ускорение, qE/m , а t — среднее время свободного пробега l/v . Вспомним, что тепловая скорость электрона v обычно много больше скорости дрейфа, v_d .

$$\mu = ql/(2mv) \quad (39)$$

и

$$\sigma = q^2 nl/(2mv). \quad (40)$$

Таким образом, отношение

$$\lambda/\sigma = 3mv^2 k/(2q^2) = 3k^2 T/(2q^2), \quad (41)$$

поскольку

$$mv^2 = kT. \quad (42)$$

Точное выражение для искомого отношения имеет вид



$$\lambda/\sigma = \pi^2/3(k^2T/q^2) = LT = 2,44 \cdot 10^{-8}T. \quad (43)$$

Это выражение называется законом **Видемана–Франца–Лоренца**, а постоянная $L = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ (В/К)}^2$ — **числом Лоренца**.

Из этого закона следует, что если уменьшать поток тепла, применяя материалы с более низкой теплопроводностью, то это приведет к автоматическому увеличению электрического сопротивления термопары, поскольку существует прямо пропорциональная зависимость между λ и σ .

Таким образом, невозможно добиться никакого улучшения путем вариации этих двух параметров, и поэтому у большинства металлических проводников добротность зависит только от коэффициента Зеебека и от температуры, К^{-1}

$$Z = \alpha^2/(LT) = 4,1 \cdot 10^7 \alpha^2/T. \quad (44)$$

Заметим, что Z обратно пропорциональна L .

Закон Видемана–Франца–Лоренца носит относительный характер, поскольку он лишь весьма приблизительно описывает поведение большинства металлов и неприменим ко всем материалам. Число Лоренца также не является константой, как это предписывается теорией — его значение меняется при переходе от металла к металлу (см. табл. 5.2).

Таблица 5.2. Число Лоренца для некоторых металлов

Металл	L 10^8 (В/К)^2	Металл	L , 10^8 (В/К)^2
Ag	2,29	Mo	2,65
Al	2,10	Na	2,18
Au	2,53	Ni	2,03
Be	1,60	Os	3,00
Cd	2,44	Pb	2,51
Co	2,11	Pd	2,62
Cr	4,56	Pt	2,57
Cu	2,13	Sn	2,75
Fe	2,68	Ta	2,37
Gd	5,07	Ti	3,45
Hg	2,82	W	3,24
Ir	2,65	Zn	2,32
K	2,33	Zr	3,10
Mg	1,71		



Следует отметить, что точность значений, приведенных в табл. 5.2, невысока, поскольку они получены на основе результатов независимых измерений теплопроводности и электрической проводимости, опубликованных в Справочнике по химии и физике «Handbook of Chemistry and Physics» (CRC). Скорее всего, измерения теплопроводности и электрической проводимости материалов проводились для различных образцов без учета того факта, что электрическая проводимость весьма чувствительна к примесям в материале. С учетом этих обстоятельств приведенные значения L являются приблизительными.

Дополнительно можно отметить, что теплопроводность чаще всего измеряется с точностью не выше второй значащей цифры. Важным фактором является также предположение о том, что электроны — единственные переносчики тепла в твердом теле. Это предположение с некоторой натяжкой справедливо только для металлов и несправедливо для большинства остальных материалов. В дальнейшем мы обсудим эти вопросы более подробно.

5.6. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В твердом теле тепло может распространяться при помощи двух различных механизмов:

1. Тепло переносится теми же носителями, которые ответственны за перенос электрического заряда. Соответствующая теплопроводность λ_C может быть названа **теплопроводностью носителей тепла**. Значение этой теплопроводности связано с электропроводностью по закону Видемана–Франца–Лоренца.
2. Тепло передается посредством колебаний кристаллической решетки (т. е. фононами). Этот способ передачи тепла называется **решеточной теплопроводностью** λ_L .

Первый механизм превалирует в металлах, так как для них характерно изобилие носителей, а решетка достаточно пластична. В полупроводниках наблюдается противоположная картина. Например, алмаз имеет незначительную концентрацию носителей и, как следствие, ничтожную электрическую проводимость. Тем не менее теплопроводность алмаза в 11 раз больше, чем теплопроводность алюминия и в 30 раз больше, чем железа. Фактически алмаз является наилучшим проводником тепла из всех веществ, имеющих природное происхождения¹⁾.

1) Синтетические кристаллы, такие как нитрид кремния SiN и нитрид алюминия AlN, при тщательном изготовлении могут иметь теплопроводность большую, чем у алмаза. Алмазы, изготовленные методом осаждения из газовой фазы (CVD) на подложку и имеющие диаметр до 15 см и толщину более 2 мм, обладают теплопроводностью 5300 Вт/(м·К) при 118 К и 2200 Вт/(м·К) при 273 К. Для сравнения теплопроводность меди в том же интервале температур составляет около 380 Вт/(м·К).



Общая теплопроводность твердого тела представляет собой сумму теплопроводности, обусловленной носителями тепла, и решеточной теплопроводности,

$$\lambda = \lambda_C + \lambda_I. \quad (45)$$

Учитывая это, получаем выражение для добротности в виде

$$Z = \alpha^2 \sigma / (\lambda_C + \lambda_I) = \alpha^2 / (\lambda_C / \sigma + \lambda_I / \sigma) = \alpha^2 / (LT + \lambda_I / \sigma). \quad (46)$$

В результате добротность Z , вычисленная по формуле (44), является верхним пределом для добротности.

Из данных, приведенных в табл. 5.3, можно видеть, что в твердых полупроводниках (например, в кремнии и германии) решеточная теплопроводность на несколько порядков величины больше, чем их теплопроводность, обусловленная носителями. Так, например, у кремния решеточная теплопроводность в 400 раз больше теплопроводности за счет носителей тепла. С другой стороны, отношение теплопроводностей в мягких полупроводниках гораздо меньше (например, для BiTe оно равно приблизительно четырем).

По сравнению с металлами полупроводники имеют неблагоприятное отношение λ/σ , но за счет большого преимущества в значении α они широко применяются при изготовлении термоэлектрических генераторов, холодильников и тепловых насосов. Металлы используются в основном в термометрии. Возможно создание материалов с суперрешетками, имеющими пренебрежимо малую решеточную теплопроводность. Суперрешетка состоит из перемежающихся слоев двух различных полупроводников. Расстояние между слоями может быть сделано меньше, чем средняя длина свободного пробега электронов проводимости, но больше, чем средняя длина свободного пробега фононов. В этом случае механизм электро- и теплопроводности, обусловленный носителями, практически не будет нарушен, а решеточная проводимость будет в значительной степени уменьшена.

Таблица 5.3. Теплопроводность некоторых полупроводников, Вт/(м · К), при комнатной температуре и легировании, соответствующем $\alpha = 200$ мкВ/К

Материал	λ_L	λ_C	λ_L/λ_C
Кремний	113	0,3	377
Германий	63	0,6	105
InAs	30	1,5	20
InSb	16	1,0	16
BiTe	1,6	0,4	4



Если столь низкая теплопроводность решетки может быть достигнута одновременно с достижением значения α на уровне 350 мкВ/К, то для термопар можно получить произведение $ZT = 5$, что, согласно экспертным оценкам, откроет широчайшие возможности практического использования этих устройств.

5.7. КОЭФФИЦИЕНТ ЗЕЕБЕКА ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Ни один из металлов не имеет коэффициент Зеебека больше 100 мкВ/К. Как видно из табл. 5.4, для подавляющего большинства металлов значение коэффициента заметно меньше 10 мкВ/К. Некоторые полупроводники в практически важном диапазоне температур имеют коэффициент Зеебека на уровне 300 мкВ/К. Так как добротность пропорциональна квадрату коэффициента Зеебека, можно с уверенностью утверждать, что применение таких полупроводников гораздо предпочтительнее, чем металлов.



Рис. 5.12. Коэффициент Зеебека, электро- и теплопроводность полупроводников в зависимости от концентрации носителей

Данные, приведенные в табл. 5.4, взяты из справочника по термоэлектронике, который собран из различных источников. Все элементы, представленные в табл. 5.4, являются металлами. Значение коэффициента Зеебека для полупроводников сильно зависит от уровня примесей. При этом полярность эффекта Зеебека зависит от того, является ли полупроводник полупроводником p - или n - типа. Для чистых (без примесей) полупроводников коэффициент Зеебека равен нулю. Для полупроводников с малой концентрацией примеси коэффициент Зеебека быстро растет, достигая максимального значения, а затем уменьшается, как показано на рис. 5.12.



Таблица 5.4. Коэффициент Зеебека для металлов мкВ/К при температуре 300 К

Ag	1,51	Eu	24,5	Nb	-0,44	Sr	1,1
Al	-1,66	Fe	15	Nd	-2,3	Ta	-1,9
Au	1,94	Gd	-1,6	Ni	-19,5	Tb	-1
Ba	12,1	Hf	5,5	Np	-3,1	Th	-3,2
Be	1,7	Ho	-1,6	Os	-4,4	Ti	9,1
Ca	10,3	In	1,68	Pb	-1,05	Tl	0,3
Cd	2,55	Ir	0,86	Pd	-10,7	Tm	1,9
Ce	6,2	K	-13,7	Rb	-10	U	7,1
Co	-30,8	La	1,7	Re	-5,9	V	0,23
Cr	21,8	Lu	-4,3	Rh	0,6	W	0,9
Cs	-0,9	Mg	-1,46	Ru	-1,4	Y	-0,7
Cu	1,83	Mn	-9,8	Sc	-19	Yb	30
Dy	-1,8	Mo	5,6	Sm	1,2	Zn	2,4
Er	-0,1	Na	-6,3	Sn	-1	Zr	8,9

5.8. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Не следует выбирать термоэлектрические материалы, основываясь только на их добротности. Материал с высоким значением добротности Z может быть непригоден, например, из-за низкой температуры плавления. В табл. 5.5 приведены значения: добротности Z , максимальной рабочей температуры T_H , произведения ZT_H и эффективности η для нескольких материалов. Эффективность вычислялась по формуле:

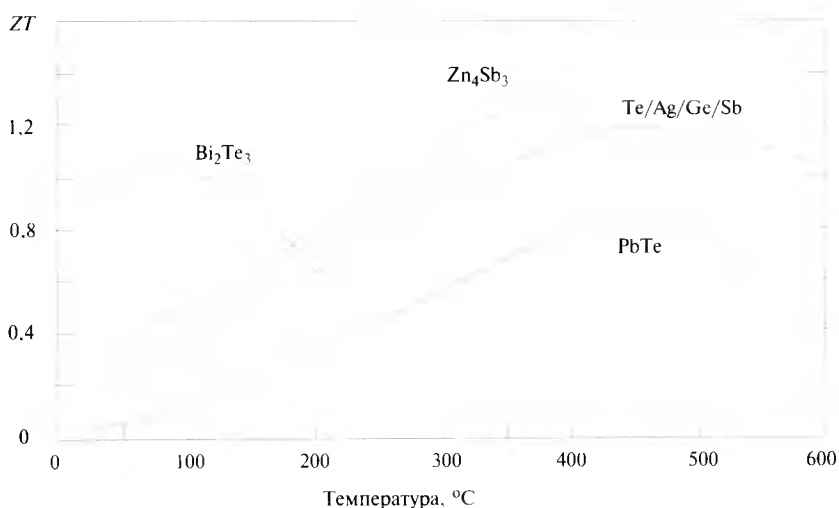
$$\eta = [(1 + Z\langle T \rangle)^{1/2} - 1] / [(1 + Z\langle T \rangle)^{1/2} + T_C/T_H] (T_H - T_C)/T_H \quad (47)$$

при $T_C = 300$ К. Хотя $\text{BiSb}_4\text{Te}_{7,5}$ имеет самое высокое значение добротности из всех материалов, представленных в таблице, низкое значение его максимальной рабочей температуры делает практическое использование этого материала относительно неэффективным. С другой стороны, теллурид свинца имеет заметно меньшую добротность, но может работать при температурах до 900 К, и поэтому его эффективность достигает 12,6 %, если холодный торец образца держать при температуре 300 К.



Таблица 5.5. Характеристики некоторых термоэлектрических материалов

Материал	$Z, 10^{-3} \text{K}^{-1}$	T_H, K	ZT_H	$\eta, \%$
Bi_2Te_3	2,0	450	0,9	5,4
$\text{BiSb}_4\text{Te}_{7,5}$	3,3	450	1,5	7,6
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	2,3	600	1,38	11,1
PbTe	1,2	900	1,08	12,6
CeS (+Ba)	0,8	1300	1,04	14,3

Рис. 5.13. Зависимость ZT от температуры для различных полупроводников p -типа

Произведение ZT носит название **безразмерной добротности**. Для каждого полупроводника существует диапазон температур, в котором значение безразмерной добротности ZT максимально. В области температур около 100°C лучше всего работает Bi_2Te_3 . При более высоких температурах (около 500°C) можно использовать PbTe , который применяют еще с 1960 г. В настоящее время в этом диапазоне температур предпочитают так называемый TAGS (tellurium/antimony/germanium/silver). В 2003 г. разработали материал Zn_4Sb_3 , который имеет отличные характеристики в промежуточном диапазоне температур в районе 350°C . На рис. 5.13 представлены данные по полупроводникам p -типа. Отметим, что PbTe является полупроводником p -типа, когда он легирован натрием. Если же в него введены примеси йодида свинца, то он обладает свойствами полупроводника n -типа.

Гораздо большие значения величины ZT при комнатной температуре были получены в лабораторных условиях. Так, для полупроводника p -типа $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$,



имеющего суперрешетку, достигнуто значение произведения $ZT = 2,4$ при комнатной температуре.

5.9. НЕКОТОРЫЕ СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

Высокая надежность и простота устройства термоэлектрических генераторов делают их применение предпочтительным в тех случаях, когда возможность работы электрогенератора без обслуживания более важна, чем его КПД. Поэтому термоэлектрические генераторы применяются:

1. В энергетических модулях космических кораблей, находящихся на удаленных от Солнца орбитах, где фотоэлектрические преобразователи уже неэффективны.
2. В надстроечных циклах стационарных электростанций (потенциально).
3. Как генераторы для нефтедобывающих станций (включая морские платформы).
4. Как источники электрической мощности для вентиляторов в системах обогрева жилых помещений при повреждении или аварии основного источника электрической энергии.
5. Как источники электроэнергии в автомобиле, которые позволяют утилизировать избыточное тепло двигателя.
6. Как источники электроэнергии, необходимой для открытия клапанов в топочных газонагревательных системах. После зажигания растопочного факела термоэлектрические генераторы начинают вырабатывать электроэнергию, которая подается на механизм открытия главного клапана подачи газа.

Тепло, необходимое для работы термоэлектрических генераторов, может быть получено от различных источников. Можно использовать тепло, образующееся в результате сжигания топлива или протекания ядерных реакций; тепло, содержащееся в выхлопных газах автомобилей, и пр.

Энергия распада радионуклидов может утилизироваться в системах энергообеспечения космических кораблей (табл. 5.6).

При длительных космических полетах используется энергия плутония-238, который имеет большой период полураспада. Однако стоимость такого топлива оказывается чрезвычайно высокой: несколько миллионов долларов на один радиоизотопный термоэлектрический генератор (РТЭГ). В наземных установках более предпочтителен стронций-90. Около 500 таких РТЭГ были установлены в бывшем Советском Союзе для специальных целей на Кольском полуострове на границе с Финляндией и Норвегией.



Таблица 5.6. Радионуклиды, используемые в радиоизотопных термоэлектрических генераторах

Элемент	Период полураспада, годы	Удельная тепловая мощность, кВт/кг	Удельная стоимость установки, долл./Вт
Цезий-144	0,781	25	15
Кюрий-242	0,445	120	495
Плутоний-238	86,8	0,55	3000
Полоний-210	0,378	141	570
Стронций-90	28,0	0,93	250

Таблица 5.7. Характеристики радиоизотопного термоэлектрического генератора, установленного на космическом аппарате «Галилео», отправленном к Юпитеру в 1981 г.

Показатель	Единица	BOL	EOM
Тепло, вырабатываемое изотопным источником	Вт	2460	2332
Тепло, поступающее на преобразователь	Вт	2251	2129
Тепло, поступающее на термоэлементы	Вт	2068	1951
Температура горячего спая	К	1133	1090
Температура холодного спая	К	433	410
Термоэлектрическая эффективность	%	11,1	10,8
Эффективность генератора	%	9,4	8,6
Выходная мощность	Вт	230	201
Масса	кг	41,7	41,7
Выходное напряжение	В	30	30
Удельная мощность	Вт/кг	5,52	4,82

Радиоизотопный термоэлектрический генератор был установлен на космическом аппарате «Галилео». В нем использовались оригинальные по тем временам полупроводники на основе селена. Характеристики этого РТЭГ представлены в табл. 5.7, где даны параметры устройства в начале полета BOL (Beginning Of Life) и после завершения межпланетного перелета EOM (End Of Mission). Нужно сказать, что РТЭГ мог бы работать еще много лет и после завершения межпланетного перелета. В данном случае момент BOL соответствует 1000 ч, а EOM — 59000 ч (почти 7 лет) после установки радиоизотопного источника тепла.



Разность температур ΔT за время полета поддерживалась практически на постоянном уровне 700 К. Термоэлектрическая эффективность за 7 лет работы уменьшилась несущественно.

Еще одним преимуществом РТЭГ является его чрезвычайно малая масса, особенно если учесть, что она включает в себя не только генератор, но и топливо, необходимое для многолетнего функционирования. Даже самый легкий из всех возможных бензиновых двигателей будет на порядки величины тяжелее РТЭГ. Двигатели самолетов могут иметь удельную мощность 1500 Вт/кг, но к их массе нужно добавить массу топлива и окислителя, необходимых для долговременной работы. Удельный расход топлива в бензиновых двигателях составляет около 0,2 кг/(л. с. · ч)¹⁾. На каждый килограмм топлива двигателю требуется примерно 3,1 кг кислорода O_2 . Таким образом, удельный расход топлива и окислителя в бензиновых двигателях составляет 0,8 кг/(л. с. · ч). Поскольку 200 Вт соответствуют 0,27 л. с., часовой расход топлива и окислителя в таком двигателе равен 0,22 кг. При длительности полета, составляющей 59 000 ч, на борту должно находиться 14 000 кг топлива и окислителя. Таким образом, только масса необходимого топлива и окислителя будет в 300 раз больше массы РТЭГ. Кроме того, в РТЭГ нет подвижных частей и механизмов, поэтому не требуется обслуживание. В то же время невозможно представить себе бензиновый двигатель, который мог бы работать на протяжении 7 лет без технического обслуживания и ремонта.

5.10. РАСЧЕТ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА

Пример

Термоэлектрический генератор имеет выходную мощность 100 кВт при напряжении на выводах 115 В. Температура его горячей стенки 1500 К, а температура холодной — 1000 К. При такой достаточно высокой температуре холодной стенки термоэлектрический генератор может быть установлен на паросиловой установке в качестве надстройки к обычному тепловому циклу (см. гл. 3).

Характеристики материалов термопары следующие:

коэффициент Зеебека (усредненный по рабочему диапазону температур) — 0,0005 В/К;

электрическое сопротивление ветви А — 0,002 Ом · см;

электрическое сопротивление ветви В — 0,003 Ом · см;

теплопроводность ветви А — 0,032 Вт/(см · К);

теплопроводность ветви В — 0,021 Вт/(см · К);

максимально возможная плотность электрического тока — 100 А/см².

¹⁾ Одним из наиболее экономичных самолетных двигателей, когда-либо разработанных, был двигатель компании «Локхид». Его удельный расход топлива не превышал 0,175 кг/(л. с. · ч).



Продолж. примера

Для простоты примем, что длина ветвей А и В одинакова (при этом площади их поперечного сечения могут быть разными). Определить:

- 1) максимальную тепловую эффективность;
- 2) число последовательно соединенных термопар;
- 3) размеры каждой из ветвей термопары (А и В);
- 4) электродвижущую силу (ЭДС);
- 5) тепловую мощность на входе и на выходе при полной (максимальной) нагрузке; без нагрузки.

Решение.

Обозначим ЭДС одной термопары через V_{oc} ,

$$V_{oc} = \alpha(T_H - T_C) = 0,0005 (1500 - 1000) = 0,25 \text{ В.} \quad (48)$$

Пусть I — ток, проходящий через каждую термопару (он равен суммарному току, поскольку термопары соединены последовательно),

$$I = 100\,000 \text{ Вт}/115 \text{ В} = 870 \text{ А.} \quad (49)$$

Если последовательно соединены n термопар, каждая из которых имеет сопротивление R , то

$$nV_{oc} - nRI = 115 \text{ В.} \quad (50)$$

Для того чтобы определить n , необходимо знать R . При максимальной эффективности нагрузка R_L должна быть равна $mR_{\text{бат}}$, или $R_L = mnR$, где $m = \sqrt{1 + \langle T \rangle Z}$ (см. уравнения (28) и (29)). Здесь R — сопротивление одной термопары, а $R_{\text{бат}}$ — сопротивление всей батареи последовательно соединенных термопар, которое равно nR .

В данном случае

$$R_L = 115 \text{ В}/870 \text{ А} = 0,132 \text{ Ом.} \quad (51)$$

$$Z = \alpha^2/(\Lambda R), \quad (52)$$

$$\Lambda R = \left[\sqrt{\lambda_A \rho_A} + \sqrt{\lambda_B \rho_B} \right]^2 = \left[\sqrt{0,032 \cdot 0,002} + \sqrt{0,021 \cdot 0,003} \right]^2 = 254 \cdot 10^{-6} \text{ В}^2/\text{К.} \quad (53)$$

$$Z = \frac{0,0005^2}{254 \cdot 10^{-6}} = 980 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}, \quad (54)$$

$$\langle T \rangle = \frac{1500 + 1000}{2} = 1250 \text{ К,} \quad (55)$$

$$m = \sqrt{1 + 980 \cdot 10^{-6} \cdot 1250} = 1,49, \quad (56)$$

$$nR = \frac{R_L}{m} = \frac{0,132}{1,49} = 0,0886 \text{ Ом,} \quad (57)$$



Продолж. примера

$$n = \frac{115 + nRI}{V_{oc}} = \frac{115 + 0,0886 \cdot 870}{0,25} = 768,3 \quad (58)$$

Таким образом, в батарее необходимо последовательно установить 768 термопар.

$$V_{oc} = \text{ЭДС батареи термопар} = nV_{oc} = 0,25 \cdot 768 = 192 \text{ В.} \quad (59)$$

$$P_{Hno \text{ load}} = \Lambda_{batt} (T_H - T_C), \quad (60)$$

$\Lambda_{batt} = n\Lambda$, потому что исходя из теплопередачи термопары установлены параллельно.

$$\Lambda = \frac{\Lambda R}{R} = \frac{254 \cdot 10^{-6}}{0,0886 \cdot 768} = 2,20 \text{ Вт/К,} \quad (61)$$

$$\Lambda_{batt} = 768 \cdot 2,20 = 1690 \text{ Вт/К,} \quad (62)$$

$$P_{Hno \text{ load}} = 1690(1500 - 1000) = 846 \text{ кВт,} \quad (63)$$

$$P_{Cno \text{ load}} = 846 \text{ кВт,} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} P_{H \text{ full load}} &= 846 + n\alpha T_H I - \frac{1}{2} I^2 nR = \\ &= 846 + 768 \cdot 0,0005 \cdot 1500 \cdot 870 \cdot 10^{-3} - \frac{1}{2} 870^2 \cdot 0,0886 \cdot 10^{-3} = 1310 \text{ кВт,} \end{aligned} \quad (65)$$

$$\eta = \frac{100}{P_H} = \frac{100}{1310} = 0,076, \quad (66)$$

$$P_{Cfullload} = P_H - 100 = 1300 - 100 = 1210 \text{ кВт.} \quad (67)$$

Поскольку длина ветвей в термопаре одинакова, то уравнение (25) упрощается

$$\frac{A_B}{A_A} = \sqrt{\frac{\lambda_A \rho_B}{\lambda_B \rho_A}} = \sqrt{\frac{0,032 \cdot 0,003}{0,021 \cdot 0,002}} = 1,51, \quad (68)$$

При $I_{\max} = 100 \text{ А/см}^2$ площадь меньшего из двух сечений A_A должна быть равна $870/100 = 8,7 \text{ см}^2$. Площадь большего сечения $A_B = 1,51 \cdot 8,7 = 13,1 \text{ см}^2$. Электрическое сопротивление каждой термопары

$$R = \frac{nR}{n} = \frac{0,0866}{768} = 0,000115 \text{ Ом} \quad (69)$$

$$0,000115 = \rho_A \frac{l}{A_A} + \rho_B \frac{l}{A_B} = \left(\frac{0,002}{8,7} + \frac{0,003}{13,2} \right) l, \quad (70)$$

откуда получаем $l = 0,36 \text{ см}$.

Если тепловой поток, выходящий из термоэлектрического генератора при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, направить затем в паровую турбину эффективностью 30% , то электрическая



Продолж. примера

мощность, генерируемая ею, будет равна $0,3 \cdot 1210 = 363$ кВт. С учетом 100 кВт, которые мы получаем от термобатареи, суммарная вырабатываемая мощность составляет 463 кВт и эффективность преобразования

$$\eta = \frac{463}{1310} = 0,35. \quad (71)$$

Таким образом, очевидно, что термоэлектрический генератор может быть использован как вполне приемлемый надстроечный цикл.

5.11. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХОЛОДИЛЬНИКИ И ТЕПЛОВЫЕ НАСОСЫ

Эффект Пельтье обратим, поскольку направление теплового потока зависит от направления протекающего через термопару тока. Тепловой поток может передаваться от холодной стороны термопары к горячей, и, следовательно, термопара может работать как холодильник или тепловой насос. Какое количество тепла может быть передано в этом случае? Для упрощения задачи предположим, что α , R и Λ не зависят от температуры, что не вполне соответствует действительности.

5.11.1. Расчет характеристик термопар

Пусть имеется некоторая батарея из термопар, для которой параметры α , R и Λ известны. Предположим, например, что $\alpha = 0,055$ В/К, $R = 4,2$ Ом и $\Lambda = 0,25$ Вт/К. Предположим также, что тепловой поток направлен от стенки с температурой $T_C = 278$ К к стенке с температурой $T_H = 338$ К. В этом случае $\Delta T = 60$ К.

Пусть P_C — тепловая мощность, отнимаемая от холодного резервуара,

$$P_C = -\Lambda \Delta T + \alpha T_C I - \frac{1}{2} R I^2. \quad (72)$$

В данном случае

$$P_C = -15,0 + 15,29 I - 2,1 I^2. \quad (73)$$

Количество электрической энергии, требуемой для осуществления этого процесса,

$$P_E = \alpha \Delta T I + R I^2. \quad (74)$$

Отношение тепловой мощности, отбираемой от холодной стенки, к затраченной электрической мощности называется **коэффициентом преобразования** теплового насоса ϕ_C .



$$\phi_C = \frac{-\Lambda \Delta T + \alpha T_C I - \frac{1}{2} R I^2}{\alpha \Delta T I + R I^2}. \quad (75)$$

Для «идеальной» термопары ($R = 0$ и $\Lambda = 0$) и $\phi_C = T_C / \Delta T$. Этот коэффициент называется эффективностью (КПД) цикла **Карно** для тепловых насосов ϕ_{Carnot} (см. задачу 5.34). В нашем случае $\phi_{\text{Carnot}} = 4,63$. Реальная термопара имеет коэффициент преобразования гораздо более низкий, чем ϕ_{Carnot} .

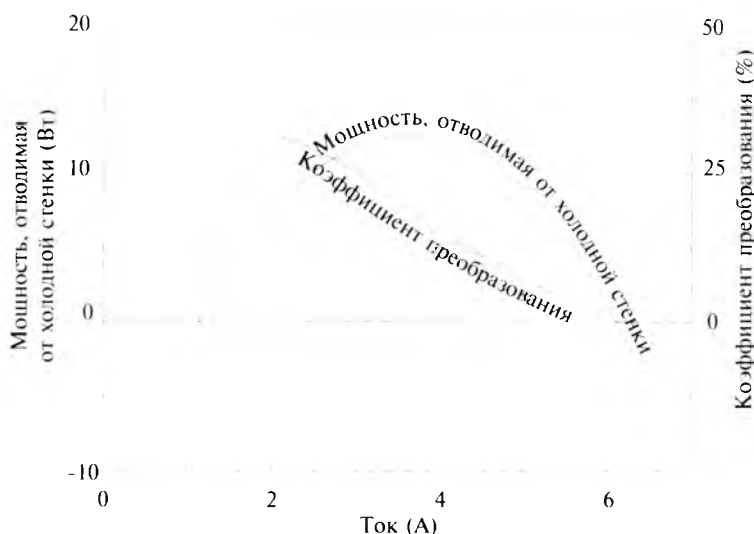


Рис. 5.14. Зависимости тепловой мощности, передаваемой от холодной стенки к горячей, и коэффициента преобразования теплового насоса от величины электрического тока I . Отметим, что приведенные зависимости имеют максимум при различных значениях I

На рис. 5.14 показана зависимость мощности, отбираемой у холодного резервуара, P_C от электрического тока, протекающего через термопару. В том случае, если $I < 0$ (не показано на рисунке), тепловой поток будет направлен в сторону холодного резервуара. При $I = 0$ (также не показано на рисунке) эффект Пельтье отсутствует и тепловой поток, обусловленный теплопроводностью, по-прежнему направлен в ту же сторону. При дальнейшем увеличении тока из-за эффекта Пельтье тепловой поток начинает уменьшаться и в какой-то момент (в устройстве, сконструированном должным образом) тепловой поток поменяет направление, т. е. тепло будет передаваться от холодной стенки к горячей. Вначале количество тепла, передаваемого в этом направлении, будет расти с ростом тока I . Но затем увеличение количества тепла, выделяемого в результате джоулева нагрева, приведет к подавлению эффекта



Пельтье и соответствующему уменьшению теплового потока, направленного от холодной стенки к горячей.

Легко вычислить ток, при котором тепловой поток P_C будет иметь максимальное значение,

$$\frac{dP_C}{dI} = \alpha T_C - RI = 0, \quad (76)$$

откуда

$$I_{\max \text{ cooling}} = \alpha T_C / R, \quad (77)$$

при этом мощность теплового насоса

$$P_{C\max} = -\Lambda \Delta T + \frac{\alpha^2 T_C^2}{2R}. \quad (78)$$

В нашем случае ток, соответствующий максимальной мощности, равен 3,64 А, а сама максимальная мощность равна 12,83 Вт.

Минимальная температура, которую можно достичь с помощью теплового насоса, соответствует температуре, при которой $P_{C\max} = 0$:

$$\frac{\alpha^2 T_C^2}{2R} = \Lambda (T_H - T_C), \quad (79)$$

откуда

$$T_{C\min} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2ZT_H}}{Z}, \quad (80)$$

$$Z = \alpha^2 / \Lambda R. \quad (81)$$

В нашем примере мы имеем $Z = 0,00288 \text{ K}^{-1}$ и $T_{C\min} = 249 \text{ K}$. Ток, при котором получается минимальная температура, равен 3,26 А, при этом перекачиваемая мощность равна нулю. Таким образом, любая температура выше 249 К может быть достигнута.

Аналогичным образом можно вычислить значение тока, при котором будет иметь место максимальное значение коэффициента преобразования теплового насоса

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_C}{dI} = & \left(-\Lambda \Delta T + \alpha T_C I - \frac{1}{2} RI^2 \right) (-1) (\alpha \Delta T I + RI^2)^{-2} (\alpha \Delta T + 2RI) + \\ & + (\alpha \Delta T I + RI^2)^{-1} (\alpha T_C - RI) = 0, \end{aligned} \quad (82)$$

отсюда получим

$$I = \frac{\Lambda \Delta T}{\alpha < T >} (m + 1). \quad (83)$$



Это выражение может быть записано в виде

$$I = \frac{\alpha \Delta T}{R(m-1)}, \quad (84)$$

(см. задачу 5.33).

Подставляя выражение для I в уравнение (75) и проводя алгебраические преобразования, можно показать, что максимальное значение коэффициента преобразования термоэлектрического холодильника равно

$$\Phi_{\text{сорт}} = \frac{T_C}{\Delta T} \left(\frac{m - T_H/T_C}{m + 1} \right), \quad (85)$$

где $m = \sqrt{1 + Z < T >}$, а $T_C/\Delta T$, согласно данному выше определению — эффективность цикла Карно для холодильника.

В нашем случае имеем

$$m = \sqrt{1 + Z < T >} = \sqrt{1 + 0,00288 \left(\frac{338 + 278}{2} \right)} = 1,374, \quad (86)$$

$$\Phi_{\text{сорт}} = \frac{278}{338 - 278} \left(\frac{1,374 - 338/278}{1,374 + 1} \right) = 0,308. \quad (87)$$

При этом ток будет равен

$$I = \frac{\alpha \Delta T}{R(m-1)} = \frac{0,055(338 - 278)}{4,2(1,374 - 1)} = 2,10 \text{ А}. \quad (88)$$

В табл. 5.8 проводится сравнение двух батарей, изготовленных из идентичных термопар. Каждая из батарей отводит 100 Вт тепла от стенки с температурой от 258 К до 323 К. Одна батарея работает с минимальным числом элементов, т. е. при токе, который соответствует максимальному значению P_C . Вторая батарея работает в режиме, при котором ток имеет значение, соответствующее максимальному значению коэффициента преобразования. Большая эффективность второй батареи достигается за счет большего числа используемых элементов.

Обычно характеристики термопар, используемых в качестве теплового насоса, представляют на графике, подобном изображенному на рис. 5.15, где приведена характеристика устройства из нашего примера, которая в определенной степени соответствует характеристике модуля Tellurex CZ1-1.0-127-1.27, представляющего собой батарею из 127 элементов, соединенных последовательно. Большое значение α , принятое выше, относится ко всему модулю, и, следовательно, α одного элемента равно $0,055/127 = 0,000433$ В/К.



Таблица 5.8. Характеристики устройства, работающего в режиме максимального теплового потока P_C и оптимального ϕ_C при $P_C = 100$ Вт

	Число ячеек	P_E , Вт	P_H , Вт	ϕ , %
Максимум P_C	100	540	640	18,5
Оптимум ϕ_C	161	336	436	29,7

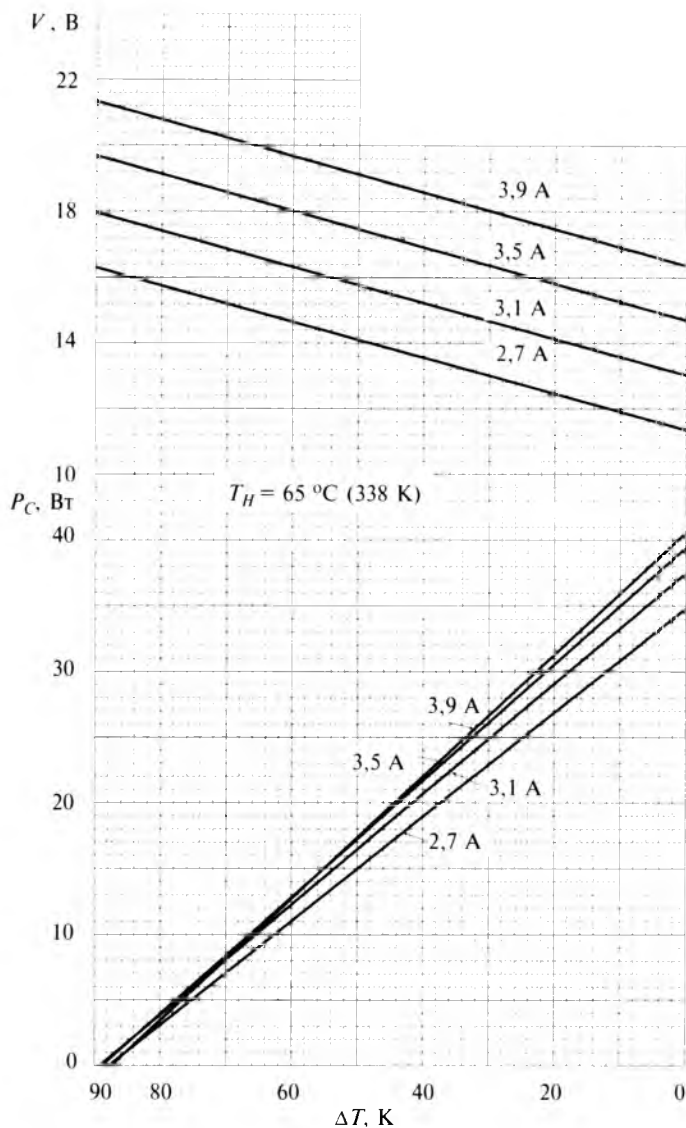


Рис. 5.15. Типичные характеристики термопары

5.11.2. Расчет геометрических параметров

Если полупроводниковые материалы уже выбраны, а размеры термопар еще не определены, то, несмотря на известные значения величин α , ρ и λ , значения R и Λ необходимо рассчитать. При этом желательно, чтобы размеры ветвей термопары были оптимальными. Это требование приводит к уже известному соотношению между Λ и R :

$$\Lambda R = \left[\sqrt{\lambda_A \rho_A} + \sqrt{\lambda_B \rho_B} \right]^2 \equiv \beta. \quad (89)$$

Подставив β в уравнение (72), получим

$$P_C = -\beta \Delta T \frac{1}{R} + \alpha T_C I - \frac{1}{2} R I^2. \quad (90)$$

Если требуемая мощность P_C задана, то каково должно быть значение R , соответствующее максимальному коэффициенту преобразования?

$$\Phi_C = \frac{P_C}{P_F} = \frac{P_C}{\alpha \Delta T I + R I^2}. \quad (91)$$

Решив уравнение (90) относительно I , получим

$$I = \frac{\alpha T_C - \sqrt{\alpha^2 T_C^2 - 2\beta \Delta T - 2P_C R}}{R}. \quad (92)$$

Знак «минус» перед квадратным корнем был выбран из-за того, что мы хотим определить минимальное значение тока. Тогда

$$\Phi_C = \frac{P_C R}{\alpha \Delta T \left(\alpha T_C - \sqrt{\alpha^2 T_C^2 - 2\beta \Delta T - 2P_C R} \right) + \left(\alpha T_C - \sqrt{\alpha^2 T_C^2 - 2\beta \Delta T - 2P_C R} \right)^2}. \quad (93)$$

Приравняв производную $\frac{d\Phi_C}{dR}$ к нулю и решив полученное уравнение относительно R , получим

$$R = \frac{-2\beta \Delta T^2 (2\beta + \alpha^2 T_A) + B (\alpha^2 \beta^{1/2} \Delta T T_C T_A - 2\beta^{3/2} \Delta T^2)}{\alpha^2 T_A^2 P_C}, \quad (94)$$

где

$$T_A \equiv \Delta T + 2T_C; \quad (95)$$

$$B \equiv \sqrt{4\beta + 2\alpha^2 T_A}. \quad (96)$$

Так как этот результат достаточно сложен для вывода, то решить поставленную задачу можно методом подбора.



Пример

Необходимо, чтобы холодильник отводил 10 Вт тепла от холодного тела, находящегося при температуре -5°C , и передавал это тепло в окружающую среду, имеющую температуру 30°C .

Из-за перепада температур в теплообменниках холодный спай должен иметь температуру -15°C , а горячий 40°C .

Материалы термопары имеют следующие характеристики:

$$\alpha = 0,0006 \text{ В/К},$$

$$\lambda_A = 0,015 \text{ Вт/(см} \cdot \text{К)},$$

$$\rho_A = 0,002 \text{ Ом} \cdot \text{см},$$

$$\lambda_B = 0,010 \text{ Вт/(см} \cdot \text{К)},$$

$$\rho_B = 0,003 \text{ Ом} \cdot \text{см}.$$

Температуры равны:

$$T_H = 313 \text{ К } (40^\circ\text{C}),$$

$$T_C = 258 \text{ К } (-15^\circ\text{C}).$$

Оптимальной геометрии соответствует

$$\text{из (26)} \quad \Lambda R \equiv \left[\sqrt{0,015 \cdot 0,002} + \sqrt{0,010 \cdot 0,003} \right]^2 = 120 \cdot 10^{-6} \text{ В}^2/\text{К}. \quad (97)$$

Используя уравнения (94), (95) и (96), получим:

$$\text{из (95)} \quad T_A = 55 + 2 \cdot 258 = 571 \text{ К};$$

$$\text{из (96)} \quad B = \sqrt{4 \cdot 120 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 0,0006^2 \cdot 571} = 0,02985 \text{ В} \cdot \text{К}^{-1/2}$$

$$\begin{aligned} \text{(из 94)} \quad R &= \left\{ -2 \cdot 55^2 \cdot 120 \cdot 10^{-6} \left(2 \cdot 120 \cdot 10^{-6} + 0,0006^2 \cdot 571 \right) + 0,02985 \times \right. \\ &\quad \times \left. \left[0,0006^2 \left(120 \cdot 10^{-6} \right)^{1/2} 55 \cdot 258 \cdot 571 - 2 \left(120 \cdot 10^{-6} \right)^{3/2} 55^2 \right] \right\} / \left(0,0006^2 \cdot 571^2 P_C \right) = \\ &= \frac{0,00335}{P_C} \end{aligned}$$

Использование одной термопары приведет к слишком большому значению тока и чрезвычайно маленькому напряжению. Гораздо лучше использовать 100 термопар, которые с точки зрения электрического тока соединены последовательно, а теплопроводности — параллельно. В этом случае на каждую термопару приходится тепловая мощность, равная 0,1 Вт ($P_C = 0,1 \text{ Вт}$),

$$R = 0,0335 \text{ Ом}. \quad (98)$$

Из уравнения (97) определим теплопроводность

$$\Lambda = \frac{\beta}{R} = \frac{120 \cdot 10^{-6}}{0,0335} = 0,00358 \text{ Вт/К}. \quad (99)$$

Продолж. примера

Требуемый электрический ток можно найти из уравнения (92):

$$I = \frac{0,0006 \cdot 258 - \sqrt{0,0006^2 \cdot 258^2 - 2 \cdot 120 \cdot 10^{-6} \cdot 55 - 2 \cdot 0,1 \cdot 0,0335}}{0,0335} = 2,72 \text{ А.} \quad (100)$$

Электрическая мощность

$$P_{\text{эл}} = \alpha \Delta T I + R I^2 = 0,0006 \cdot 55 \cdot 2,72 + 0,00335 \cdot 2,72^2 = 0,337 \text{ Вт.} \quad (101)$$

Коэффициент преобразования

$$\Phi_C = \frac{0,1}{0,337} = 0,296. \quad (102)$$

Ту же величину можно получить, используя уравнение (93).

Теперь, зная требуемые значения величин R и Λ , можно определить геометрические параметры ветвей термопары. Изготовление термопары упрощается, если длина обеих ее ветвей одинакова, т. е. $l_A = l_B = l$.

$$R = \rho_A \frac{l}{A_A} + \rho_B \frac{l}{A_B}. \quad (103)$$

Используя полученные ранее численные значения, определим:

$$I = \frac{0,0335}{\frac{0,002}{A_A} + \frac{0,003}{A_B}}; \quad (104)$$

$$\Lambda = \lambda_A \frac{A_A}{l} + \lambda_B \frac{A_B}{l}; \quad (105)$$

$$I = \frac{0,015 A_A + 0,01 A_B}{0,00358}. \quad (106)$$

Приравняв уравнения (104) и (106) между собой, получим

$$A_A = \frac{3}{2} A_B. \quad (107)$$

Вслед за этим необходимо оговорить максимально допустимую плотность электрического тока J_{max} . Примем, что $J_{\text{max}} = 300 \text{ А/см}^2$ и что максимально допустимый ток через термопару равен 4 А. Следовательно, рабочий ток может составлять 2,7 А. Отсюда получаем приблизительную площадь для одной из ветвей $A_A = 4/300 = 0,013 \text{ см}^2$. Тогда площадь другой ветви $A_B = 0,02 \text{ см}^2$. Подставив полученные значения в уравнение (104), определим, что длина элементов равна 0,11 см.

При тепловой мощности 10 Вт получаем напряжение

$$V = \frac{100 P_{\text{эл}}}{I} = \frac{100 \cdot 0,337}{2,72} = 12,4 \text{ В.} \quad (108)$$



5.12. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

В § 5.11 было сделано предположение, что величины α , A и R не зависят от температуры, что не в полной мере соответствует действительности. Если мы попытаемся учесть влияние температуры, то существенно усложним расчет и проектирование преобразователей. В этой книге мы не будем учитывать это влияние, а удовлетворимся приблизительными результатами, которые были получены в предыдущем параграфе. Тем не менее необходимо помнить о том, что перечисленные выше параметры меняются с изменением температуры, что иллюстрируется данными, представленными на рис. 5.16 и 5.17.

5.13. АРХИТЕКТУРА БАТАРЕИ

Выше были рассмотрены различные факторы, влияющие на работу термопары, оптимизация которых дает возможность улучшить ее характеристики. Среди них выбор материала, геометрия ветвей термопары, согласование внешней нагрузки. Существует еще один фактор, который необходимо учитывать при оптимизации работы батареи из охлаждающих устройств. Обычно температуры T_C и T_H одинаковы для всех элементов, составляющих батарею. Однако коэффициент преобразования можно улучшить за счет некоторой «игры» с тепловыми потоками и оптимизации архитектуры (компоновки) батареи.

5.14. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА¹⁾

При изучении работы термопары мы рассмотрели четыре основных механизма:

1. **Теплопроводность.** Это явление хорошо известно большинству читателей. Тепло может передаваться либо при движении носителей, либо при колебании кристаллической решетки. Теплопроводность «ответственна» за ухудшение коэффициента преобразования термопары.
2. **Джоулевы потери.** При протекании тока происходит выделение тепла, связанное с наличием электрического сопротивления. Этим явлением обусловлен второй механизм потерь в термопаре. Джоулевы потери возникают в результате рассеяния носителей заряда из-за несовершенства кристаллической решетки, которое обусловлено тепловыми вибрациями, наличием примесей, дислокаций и т. п. Полагаем, что это явление также хорошо известно читателю.
3. **Эффект Зеебека.** Эффект проявляется в том, что в проводнике возникает электрическое напряжение, обусловленное наличием продольного

¹⁾ Более полное изложение этого вопроса можно найти в книге Голдсмита (Goldsmid).

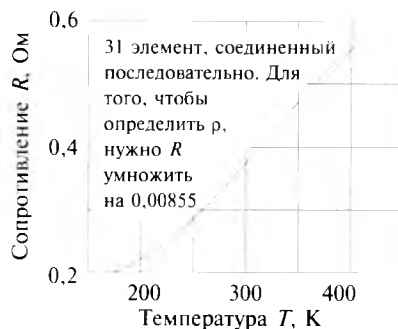
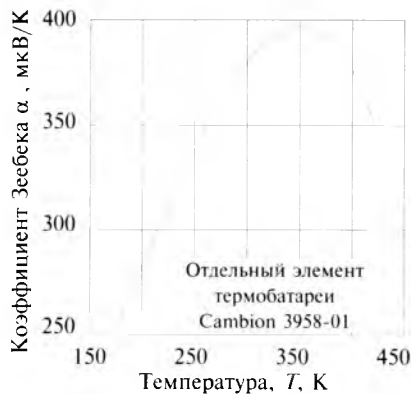


Рис. 5.16. Типичная зависимость коэффициента Зеебека и электрического сопротивления термопары от температуры

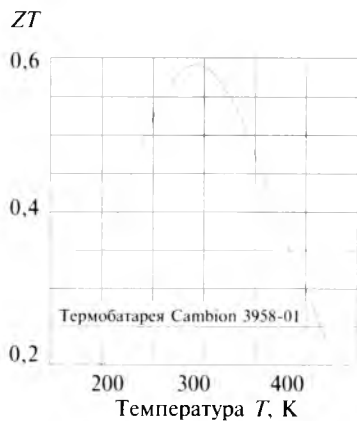
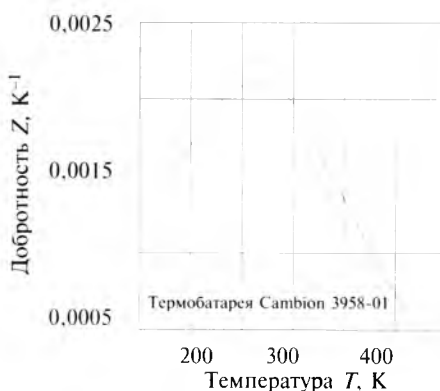
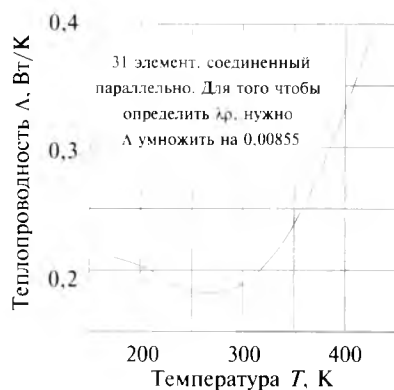


Рис. 5.17. Типичная зависимость теплопроводности, добротности и произведения ZT термопары от температуры. Представленные данные соответствуют положению на 1970 г. С тех пор достигнут значительный прогресс. Так значение ZT для современных материалов заметно превышает единицу



градиента температур. Разность потенциалов является следствием того, что в холодной части проводника повышается концентрация носителей заряда. Описание механизма, объясняющего этот эффект, приведено в п. 5.14.1.

4. **Эффект Пельтье.** Эффект проявляется в поглощении или выделении тепла в местах контакта различных проводников и обусловлен изменением теплоемкости носителей при их переходе из одного материала в другой. В § 5.1 декларировалось наличие связи между эффектами Зеебека и Пельтье. Здесь мы выведем приведенное ранее соотношение. Механизм эффекта Пельтье обсудим в п. 5.14.2.

До сих пор полностью игнорировался еще один, пятый, эффект, а именно эффект Томсона. Как будет показано ниже, на то были веские основания. Кроме того, в дальнейшем будет показана взаимосвязь эффектов Зеебека, Пельтье и Томсона.

5. **Эффект Томсона,** обусловленный тепловой конвекцией при дрейфовом движении носителей, будет подробно описан в п. 5.14.3.

5.14.1. Эффект Зеебека

Рассмотрим трубку, заполненную газом и имеющую одинаковую по длине температуру. Давление и концентрация газа по длине также одинаковы. Если теперь один конец трубки нагреть, то повышение давления газа в нагретой части приведет к возникновению потока газа в сторону холодного конца трубки. В новом установившемся состоянии давление выровняется и перетекание газа прекратится. Согласно уравнению состояния для идеального газа $p = nkT$ и при постоянном давлении произведение nT постоянно. Отсюда следует, что концентрация газа в холодном конце трубки будет больше, чем в горячем.

Электроны проводимости ведут себя так же, как газ. При наличии температурного градиента их концентрация у холодного конца проводника будет выше, чем у горячего, и, следовательно, холодный конец проводника по отношению к горячему будет заряжен отрицательно. Результирующая разность потенциалов называется напряжением (ЭДС) Зеебека. Значение этого напряжения зависит как от разности температур, так и от природы проводника. Если носителями заряда в проводнике являются дырки, то более холодный конец будет положительно заряжен по отношению к горячему. По этой причине полярность напряжения Зеебека зависит от материала проводника¹⁾.

Для того чтобы снять напряжение, возникающее в проводнике, необходимо внешнее соединение. Однако соединительный провод будет иметь тот же градиент температуры, что и основной проводник, а следовательно, в нем возникнет

¹⁾ Принято считать, что $\alpha < 0$, когда холодный конец проводника заряжен отрицательно.

собственная ЭДС Зеебека. Если внешний соединительный провод сделан из того же материала, что и основной, то напряжения обоих проводников в точности компенсируют одно другое. В случае, если соединены проводники из различных материалов, возникнет некая результирующая разность потенциалов.

Термопара представляет собой соединение двух различных материалов, причем чаще всего соединяют материалы, имеющие противоположную полярность эффекта Зеебека, что приводит к сложению ЭДС Зеебека двух используемых материалов. Поскольку внешние соединительные провода подключаются к свободным концам термопары, которые обычно имеют одинаковую температуру, то дополнительного напряжения Зеебека за счет соединительных проводов не возникает.

Термопары обладают низким полным сопротивлением (небольшое напряжение и относительно большой ток) и в большинстве приложений соединяются последовательно, формируя **термоэлектрическую батарею** (рис. 5.18 и 5.19).



Рис. 5.18. Термопара из двух материалов с проводимостью различного типа

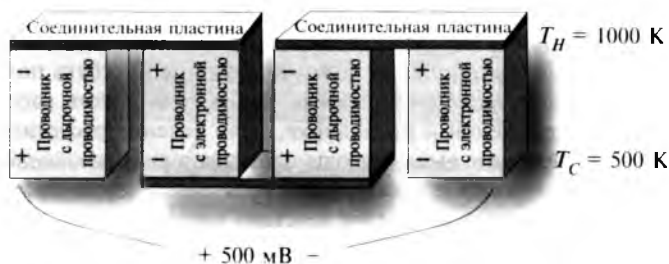


Рис. 5.19. Термопары, соединенные последовательно в батарею

В термоэлектрических батареях индивидуальные элементы (термопары) электрически соединены последовательно, а в тепловом отношении — параллельно. В таком случае, если теплопроводность одного элемента равна Λ , то теплопроводность батареи, состоящей из n элементов, равна $n\Lambda$.



Аналогичным образом, электрическое сопротивление батареи равно nR , если R — сопротивление одной ячейки. Разность потенциалов, генерируемая при разности температур в 1°C (эквивалент α для одного элемента), в данном случае равна $n\alpha$. Следовательно, добротность батареи, состоящей из n одинаковых элементов,

$$Z = \frac{(n\alpha)^2}{n\Lambda \cdot nR} = \frac{\alpha^2}{\Lambda R}, \quad (109)$$

т. е. совпадает с добротностью одного элемента.

Представленное выше объяснение эффекта Зеебека сильно упрощено. Оно может рассматриваться как первое приближение, которое способствует пониманию принципа работы термоэлектрических устройств.

Перемещение носителей к холодному концу проводника создает электрическое поле, которое, воздействуя на электроны, заставляет их дрейфовать в обратном направлении, т. е. к горячему концу проводника. Динамическое равновесие устанавливается тогда, когда число носителей, движущихся под действием градиента давления, будет в точности равно числу носителей, движущихся под действием электрического поля, т. е. в обратном направлении.

При динамическом равновесии нет переноса заряда от одного конца проводника к другому — поток nv одинаков в обоих направлениях. Однако носители, перемещающиеся из области с более высокой в область с более низкой температурой, обладают большей энергией и, следовательно, переносят больше тепла, чем носители, движущиеся в противоположном направлении. Таким образом, даже при отсутствии потока частиц в материале существует тепловой поток. Этим объясняется теплопроводность металлов.

Из этой простейшей модели следует, что в проводниках с электронной проводимостью термоэлектрическая ЭДС отрицательна, а коэффициент Зеебека меньше нуля (в соответствии с упомянутой выше договоренностью). В то же время полупроводники p -типа, в которых носителями заряда являются дырки, должны иметь положительный коэффициент Зеебека. Такая модель не совсем адекватна действительности. Несмотря на тот факт, что большинство металлов имеют отрицательный коэффициент Зеебека, для некоторых из них, в частности для меди, коэффициент Зеебека положителен.

Для улучшения рассмотренной выше модели попытаемся учесть рассеяние электронов в процессе их движения в проводнике. Если сечение рассеяния не зависит от температуры, то сделанные выше выводы остаются в силе, поскольку оба потока (по температурному градиенту и против него) возмущены одинаково. Однако если существует некий механизм, в результате действия которого более «горячие» электроны испытывают большее рассеяние, то это приведет к снижению потока «горячих» электронов и, следовательно, к уменьшению значения отрицательной термоЭДС или даже перемене ее знака. С другой стороны, если рассеяние сильнее для «холодных» электронов, то значение отрицательной термоЭДС возрастет.

Как видно из рис. 5.10, для некоторых материалов наблюдается усиление эффекта Зеебека при понижении температуры. Такое поведение материалов является следствием электрон-фононного взаимодействия. Как уже упоминалось в § 5.6, в материалах с жесткой кристаллической решеткой наличие температурного градиента приводит к возникновению волн колебаний решетки, которые ответственны за теплоперенос.



Окончание

Такие волны могут интерпретироваться как поток квазичастиц, называемых **фононами**. Здесь мы снова сталкиваемся с принципом дуализма в отношении понятий волна и частица. Фононы могут взаимодействовать с другими фононами и электронами. При высоких температурах фонон-фононное взаимодействие является доминирующим, тогда как при низких температурах имеет место электрон-фононное взаимодействие. В последнем случае поток фононов, движущихся от горячего конца к холодному, увлекает электроны, заставляя их перемещаться в том же направлении, что приводит к возрастанию отрицательного заряда на холодном конце проводника и соответствующему возрастанию значения отрицательной термоЭДС. Если же материал является полупроводником *p*-типа, то увлекаются дырки, что вызывает увеличение положительной термоЭДС.

5.14.2. Эффект Пельтье

Рассмотрим два различных проводника *a* и *b* с одинаковой площадью поперечного сечения *A*, которые соединены, как это показано на рис. 5.20. Поверхность *S* является контактной поверхностью проводников. Оба проводника имеют одинаковую температуру *T*, и через них протекает электрический ток *I*. Пусть теплоемкость электронов в проводнике *a* равна *c_a*, а в проводнике *b* — *c_b*. Тогда тепловая энергия, которой обладает электрон, в каждом проводнике равна *c_aT* и *c_bT* соответственно. В случае, если электроны имеют максвелловское распределение по скоростям, то $c_a T = c_b T = \frac{3}{2} k T$.



Рис. 5.20. Перенос тепла посредством электрического тока

Электрический ток, протекающий через контактную поверхность *S*, в каждом направлении

$$I = qnvA. \quad (110)$$

В проводнике *a* вместе с электрическим током в направлении контактной поверхности переносится поток тепловой энергии,

$$P_a = nvAc_a T, \quad (111)$$



а в проводнике b от контактной поверхности уносится поток тепловой энергии

$$P_b = nvAC_bT. \quad (112)$$

Если $P_a > P_b$, то на поверхности контакта двух проводников тепловая энергия должна отводиться в окружающую среду и ее поток будет равен

$$P = P_a - P_b = nvAT(c_a - c_b) = \frac{T}{q}(c_a - c_b)I \equiv \pi I. \quad (113)$$

Если электроны имеют максвелловское распределение по скоростям, то в рамках изложенной модели коэффициент Пельтье π будет равен нулю, поскольку в этом случае $c_a = c_b$. Однако, основываясь на факте существования эффекта Пельтье, следует сделать вывод, что в материалах, используемых для изготовления термопар, электронный газ не подчиняется распределению Максвелла. Это заключение согласуется с общепринятым положением о не максвелловском распределении электронов в металлах. Однако в слабо легированных полупроводниках электронная проводимость описывается на основе максвелловского распределения. Поэтому требуется дополнительное усовершенствование модели, чтобы объяснить наличие эффекта Пельтье в таких материалах.

5.14.3. Эффект Томсона

Рассмотрим одномерный газ, о теплопроводности которого уже говорилось в § 5.5. Теперь мы хотим вывести формулу для конвективного переноса тепла. На время пренебрежем эффектом теплопроводности, поскольку при желании его влияние можно просто наложить на результат, который будет получен.

Предположим, что имеется некий поток nv молекул и что температура неодинакова вдоль столба газа. Рассмотрим три соседние точки: 1, 2 и 3. Каждая молекула, которая движется из точки 1 в точку 2, переносит энергию, равную cT_1 . Здесь c — среднее значение теплоемкости молекулы (т. е. $c = 1/N$ от теплоемкости, которой обладают N молекул). Каждой молекуле, которая достигла точки 2, придя из точки 1, можно поставить в соответствие другую молекулу, которая покинула точку 2 и направляется к точке 3. Последняя будет переносить энергию cT_2 . Таким образом, увеличение энергии (джоули в секунду на единицу площади) в точке 2 вследствие потока газа составит $c(T_1 - T_2)nv$.

Если расстояние между точками 1 и 2 бесконечно мало, то $T_1 - T_2 = dT$ и поток энергии (Вт/м²)

$$dP^* = -cndv dT, \quad (114)$$

где P^* — плотность мощности. Если вместо столба газа мы рассмотрим проводник с электронной проводимостью, то тепло переносится электронами и, следовательно, $J = qnv$,

$$dP^* = -\frac{J}{q} c dT \quad (115)$$

или

$$dP = -\frac{1}{q} c dT. \quad (116)$$

Полученное выражение можно переписать как

$$dP = \tau I dT, \quad (117)$$

где τ — коэффициент Томсона, измеряемый в вольтах на кельвин.

Очевидно, что

$$\tau = -\frac{c}{q}. \quad (118)$$

Для проводников, в которых для носителей справедливо распределение Максвелла, $c = 3/2 k$ и коэффициент Томсона

$$\tau = -\frac{3}{2} \frac{k}{q} = -129 \text{ мкВ/К}. \quad (119)$$

Многие полупроводники должны иметь коэффициент Томсона на уровне -100 мкВ/К . Однако для более точного расчета этого коэффициента необходимо принимать во внимание влияние дырочной проводимости.

Электроны в металлах не подчиняются максвелловской статистике. Как уже было сказано в гл. 2, они описываются статистикой Ферми–Дирака: только незначительное число электронов, находящихся в высокоэнергетическом хвосте распределения, может переносить тепло. Те из электронов, которые способны на это, переносят энергию порядка kT единиц, но их доля в общем числе электронов составляет только kT/W_F . Следовательно, грубо среднюю теплоемкость электронов можно оценить как

$$c = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{kT}{W_F} kT \right) = \frac{2k^2 T}{W_F}. \quad (120)$$

Отношение теплоемкости по Ферми–Дираку к теплоемкости по Максвеллу порядка kT/W_F .

При комнатной температуре kT соответствует 25 мэВ, в то время как характерное значение W_F составляет 2,5 эВ. Поэтому «квантовая» теплоемкость приблизительно в 100 раз меньше «классической». Из этого следует, что коэффициент Томсона для металлов значительно меньше аналогичного коэффициента для полупроводников.



5.14.4. Соотношения Кельвина¹⁾

Ранее при выводе формул, характеризующих работу термопар, полагалось, что коэффициент Пельтье π равен αT . Теперь мы докажем это утверждение. Отметим также, что до сих пор мы сознательно пренебрегали эффектом Томсона, который был рассмотрен в предыдущем пункте. Здесь обоснуем справедливость такого подхода. Тепловой поток, направленный от источника тепла к термопаре,

$$P_H = \Lambda(T_H - T_C) + \pi_H I + I \int_{T_H}^{T_C} \tau_A dT - \frac{1}{2} I^2 R. \quad (121)$$

Подчеркнем, что в (121) учтен перенос тепла за счет эффекта Томсона. Коэффициент Томсона для материалов А и В принят равным τ_A и τ_B соответственно. Рассмотрим гипотетическую термопару, которая не обладает теплопроводностью и не имеет электрического сопротивления. В таком устройстве отсутствуют потери, так как Λ и R равны нулю, и

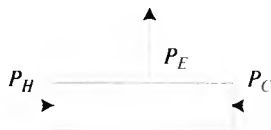
$$P_H = \pi_H I + I \int_{T_H}^{T_C} \tau_A dT. \quad (122)$$

Из тех же соображений тепловой поток, который направлен от холодильника к термопаре,

$$P_C = -\pi_C I + I \int_{T_C}^{T_H} \tau_B dT. \quad (123)$$

Поскольку потери отсутствуют, мощность $V_L I$, выделяемая на нагрузке, равна суммарному тепловому потоку $P_H + P_C$. Более того, из-за отсутствия собственного сопротивления термопары напряжение на нагрузке V_L равно напряжению холостого хода V_{OC} .

$$V_{OC} I = \pi_H I - \pi_C I + I \int_{T_C}^{T_H} (\tau_B - \tau_A) dT, \quad (124)$$



$$V_{OC} = \pi_H - \pi_C + \int_{T_C}^{T_H} (\tau_B - \tau_A) dT. \quad (125)$$

¹⁾ Вильям Томсон за создание трансатлантического телеграфа в 1866 г. был посвящен в рыцари и удостоен звания лорд Кельвин.

Определим коэффициент Зеебека α при заданной температуре. Будем считать, что температура T_C постоянна и посмотрим, как V_{OC} зависит от T_H :

$$\frac{\partial V_{OC}}{\partial T_H} = \frac{\partial \pi_H}{\partial T_H} + \frac{\partial}{\partial T_H} \int_{T_C}^{T_H} (\tau_B - \tau_A) dT = \frac{\partial \pi_H}{\partial T_H} + \tau_B(T_H) - \tau_A(T_H). \quad (126)$$

Так как это уравнение справедливо при любом значении температуры T_H , можно обозначить её просто как T . Тогда коэффициент Зеебека

$$\alpha \equiv \frac{\partial V_{OC}}{\partial T} = \frac{\partial \pi}{\partial T} + \tau_B - \tau_A. \quad (127)$$

Энтропия на входе в термопару

$$S_{in} = \frac{P_H}{T_H}, \quad (128)$$

Энтропия на выходе

$$S_{out} = \frac{-P_C}{T_C}, \quad (129)$$

следовательно, полное изменение энтропии в устройстве

$$\Delta S = \frac{P_H}{T_H} + \frac{P_C}{T_C} \leq 0. \quad (130)$$

Знак неравенства есть следствие второго начала термодинамики. Однако в рассматриваемой термопаре отсутствуют потери (она изоэнтروпическая), поэтому

$$\Delta S = \frac{P_H}{T_H} + \frac{P_C}{T_C} = 0 \quad (131)$$

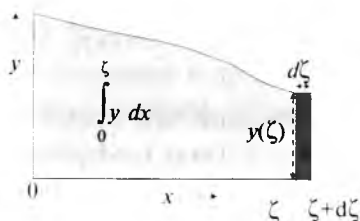
и $\frac{d\Delta S}{dT} = 0$, поскольку уравнение (131) справедливо при любых T ,

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta S}{dT_H} &= \frac{d}{dT_H} \left[\frac{\pi_H I}{T_H} - \frac{\pi_C I}{T_C} + I \int_{T_C}^{T_H} \frac{\tau_B}{T} dT - I \int_{T_C}^{T_H} \frac{\tau_A}{T} dT \right] = \\ &= I \left[\frac{1}{T_H} \frac{\partial \pi_H}{\partial T_H} - \frac{\pi_H}{T_H^2} + \frac{\tau_B(T_H) - \tau_A(T_H)}{T_H} \right] = 0. \end{aligned} \quad (132)$$

Здесь мы заменили производную от определенного интеграла по его верхнему пределу на подынтегральную функцию, взяв в качестве ее аргумента верхний предел интеграла (см. ниже).



Немного математики



Для тех, кто забыл, приведем простой вывод того, как нужно брать производную от определенного интеграла по одному из его пределов. Рассмотрим

$$Int = \int_0^{\zeta} y dx, \quad (133)$$

где y — некая определенная функция от x . Обратимся к рисунку. Интеграл равен площади под кривой, закрашенной серым цветом, и имеет верхний предел $x = \zeta$. Спрашивается, что изменится, если увеличить верхний предел интегрирования на бесконечно малую величину $d\zeta$? Ясно, что при этом площадь под кривой возрастет на величину $y(\zeta)d\zeta$, которая равна площади небольшого, закрашенного черным цветом прямоугольника. Величина $y(\zeta)$ есть не что иное, как значение функции y при $x = \zeta$ (т. е. значение y при верхнем пределе интегрирования). Таким образом, изменение интеграла равно

$$dInt = y(\zeta)d\zeta, \quad (134)$$

а скорость этого изменения

$$\frac{dInt}{d\zeta} = y(\zeta). \quad (135)$$

Из этого следует, что производная определенного интеграла по верхнему пределу интегрирования равна подынтегральной функции в точке, совпадающей с верхним пределом интегрирования.

Исключив I из уравнения (132), упростив его и воспользовавшись тем, что полученное соотношение справедливо при любых значениях T_{II} , получим

$$\frac{\partial \pi}{\partial T} + \tau_B - \tau_A = \alpha = \frac{\pi}{T}. \quad (136)$$

Таким образом, соотношение между величинами α и π , использовавшееся в этой главе, справедливо.

Интересно установить зависимость α от T :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} - \frac{\pi}{T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} - \frac{\partial \pi}{\partial T} + \tau_A - \tau_B \right), \quad (137)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{\tau_A - \tau_B}{T}. \quad (138)$$

Из полученного соотношения следует, что если обе ветви термопары имеют одинаковый коэффициент Томсона, то коэффициент Зеебека не зависит от температуры. Однако такое совпадение очень часто не имеет места.

Вклад эффекта Томсона в ЭДС термопары равен

$$V_\tau = \int_{T_c}^{T_H} (\tau_B - \tau_A) dT. \quad (139)$$

Используя уравнение (138) и игнорируя знак, получаем

$$V_\tau = \int_{T_c}^{T_H} T \frac{d\alpha}{dT} dT = \int_{T_c}^{T_H} T d\alpha. \quad (140)$$

Проинтегрировав по частям, будем иметь

$$V_\tau = (\alpha T) \Big|_{T_c}^{T_H} - \int_{T_c}^{T_H} \alpha dT. \quad (141)$$

Среднее значение $\langle \alpha \rangle$ в температурном интервале от T_C до T_H

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\int_{T_c}^{T_H} \alpha dT}{T_H - T_C}. \quad (142)$$

Следовательно,

$$V_\tau = \alpha_H T_H - \alpha_C T_C - \langle \alpha \rangle (T_H - T_C), \quad (143)$$

$$V_\tau = \alpha (T_H - T_C) - \langle \alpha \rangle (T_H - T_C). \quad (144)$$

Если использовать среднее значение коэффициента Зеебека, т. е. принять, что $\alpha_H = \alpha_C = \langle \alpha \rangle$, то $V_\tau = 0$. Таким образом, можно пренебречь переносом тепла, обусловленным эффектом Томсона, при использовании **среднего** значения коэффициента Зеебека.

5.15. НАПРАВЛЕНИЯ И ЗНАКИ

В различных примерах, обсуждавшихся ранее в тексте, не было последовательного изложения вопроса о направлении различных тепловых потоков, связанных с работой термопары. Направления и соответствующие знаки в уравнениях для тепловых потоков P_H , P_C и P_E выбирались в каждом случае так, как было удобно при обсуждении конкретной рассматриваемой задачи.

Хотя выбор направлений для различных потоков совершенно произволен, тем не менее он должен быть последовательным и непротиворечивым в процессе



рассмотрения обсуждаемой проблемы. Когда термопара используется в качестве генератора, априори понятно, что наиболее целесообразным представляется выбор направлений тепловых потоков, совпадающий с общепринятым выбором, представленным рис. 5.21. На этом рисунке тепловой поток идет от источника тепла в термопару, часть его передается холодильнику, а часть выходит в виде потока электрической энергии. При этом все мощности больше нуля. Для холодильников и тепловых насосов целесообразнее использовать схему тепловых потоков, изображенную на рис. 5.22. На этом рисунке термопара отбирает тепло у холодильника и затем передает его более горячему резервуару. Естественно, что для осуществления такого процесса необходимо потратить некоторое количество электроэнергии, которую термопара забирает.



Рис. 5.21. Направление тепловых потоков в термопаре, используемой как генератор

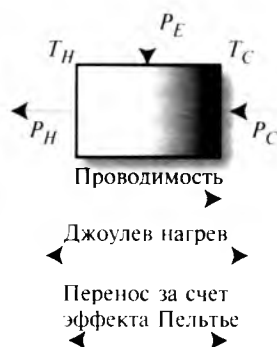


Рис. 5.22. Направление тепловых потоков в термопаре для холодильника

Давайте проанализируем уравнения для величин P_H и P_C . В них входит три члена, описывающих теплопроводность, джоулев нагрев и перенос теплоты за счет эффекта Пельтье.

Очевидно, что член, ответственный за теплопроводность, положителен, когда тепловой поток направлен от T_H к T_C . На рис. 5.21 этот поток совпадает по направлению с потоками P_H и P_C , и поэтому в уравнениях он будет иметь положительный знак. На рис. 5.22 член, описывающий теплопроводность, имеет направление, противоположное направлению потоков P_H и P_C , и поэтому в соответствующих уравнениях он будет отрицательным.

Одна половина джоулева тепла выходит из горячего торца, а другая половина из холодного. На рис. 5.21 на горячем торце джоулево тепло направлено против P_H , а на холодном торце оно совпадает по направлению с P_C . На рис. 5.22 наблюдается противоположная картина.



Поток тепла, обусловленный эффектом Пельтье, может иметь любое направление, которое зависит от направления тока, протекающего через термопару. Соответственно в одном из уравнений (скажем, в уравнении для P_H) знак члена, ответственного за этот поток, может быть выбран произвольным образом для обоих случаев, изображенных на рис. 5.21 и 5.22. Но, однажды выбрав знак этого члена в уравнении для P_H , мы должны использовать тот же знак и в уравнении для P_C при условии, что P_H и P_C имеют одно и то же направление. Эти утверждения станут более очевидными, если рассмотреть уравнение для $P_E = P_H - P_C$ на обоих рисунках.

На рис. 5.21:

$$P_H = \Lambda(T_H - T_C) + \alpha T_H I - \frac{1}{2} R I^2, \quad (145)$$

$$P_C = \Lambda(T_H - T_C) + \alpha T_C I + \frac{1}{2} R I^2, \quad (146)$$

$$P_E = \alpha(T_H - T_C) I - R I^2. \quad (147)$$

На рис. 5.22:

$$P_H = -\Lambda(T_H - T_C) - \alpha T_H I + \frac{1}{2} R I^2, \quad (148)$$

$$P_C = -\Lambda(T_H - T_C) - \alpha T_C I - \frac{1}{2} R I^2, \quad (149)$$

$$P_E = -\alpha(T_H - T_C) I + R I^2. \quad (150)$$

Заметим, что P_E на рис. 5.21 имеет направление, противоположное тому, что показано на рис. 5.22.

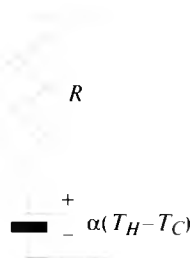


Рис. 5.23. Электрическая модель термопары

Термопара может быть промоделирована как источник напряжения с ЭДС холостого хода, равной $\alpha(T_H - T_C)$ и возникающей в результате эффекта Зеебека, с внутренним сопротивлением R (рис. 5.23). Видно, что любое из двух уравнений для P_E соответствует этой модели.



ПРИЛОЖЕНИЕ

Добротность термопары $Z = \alpha^2 / \Lambda R$ имеет максимальное значение, когда произведение ΛR минимально. Определим геометрические параметры термопары, соответствующие этому условию:

$$R = \frac{l_A}{A_A \sigma_A} + \frac{l_B}{A_B \sigma_B},$$

$$\Lambda R = \frac{A_A \lambda_A}{l_A} \frac{l_A}{A_A \sigma_A} + \frac{A_B \lambda_B}{l_B} \frac{l_A}{A_A \sigma_A} + \frac{A_A \lambda_A}{l_A} \frac{l_B}{A_B \sigma_B} + \frac{A_B \lambda_B}{l_B} \frac{l_B}{A_B \sigma_B},$$

следовательно,

$$\Lambda R = \frac{\lambda_A}{\sigma_A} + \frac{\lambda_B}{\sigma_B} + \frac{l_A A_B \lambda_B}{l_B A_A \sigma_A} + \frac{l_B A_A \lambda_A}{l_A A_B \sigma_B}.$$

Для выбранной пары материалов величина $\frac{\lambda_A}{\sigma_A} + \frac{\lambda_B}{\sigma_B}$ фиксирована и минимум ΛR будет иметь место, когда $\frac{l_A A_B \lambda_B}{l_B A_A \sigma_A} + \frac{l_B A_A \lambda_A}{l_A A_B \sigma_B}$ будет минимальным. Пусть

$$x \equiv \frac{l_A A_B}{l_B A_A}, \quad a_1 \equiv \frac{\lambda_A}{\sigma_B}, \quad a_2 \equiv \frac{\lambda_B}{\sigma_A},$$

тогда минимум получается при $\frac{d}{dx} \left(a_2 x + \frac{a_1}{x} \right) = 0$ или $a_2 = \frac{a_1}{x^2}$, откуда следует, что

$$\frac{l_A A_B}{l_B A_A} = \sqrt{\frac{\lambda_A \sigma_A}{\lambda_B \sigma_B}}. \quad (25)$$

Подставляя уравнение (25) в выражение для ΛR , имеем

$$\Lambda R_{\min} = \left(\sqrt{\frac{\lambda_A}{\sigma_A}} + \sqrt{\frac{\lambda_B}{\sigma_B}} \right)^2. \quad (26)$$

ЗАДАЧИ

5.1. Термоэлектрическое охлаждающее устройство способно понижать температуру на 100 К при температуре горячего контакта 300 К. Чему равна добротность термопары?

5.2. Коэффициент Зеебека (мкВ/К) для спая термопары выражается как

$$\alpha = 100 + T - 10^{-3} T^2.$$

1. При какой температуре коэффициент Пельтье будет иметь максимальное значение?



2. Чему равен коэффициент Пельтье при этой температуре?
3. При какой температуре коэффициенты Томсона для материалов термопары равны?

5.3. Термоэлектрическая ячейка имеет добротность $0,002 \text{ K}^{-1}$ и внутреннее сопротивление 100 мОм . Среднее значение коэффициента Зеебека 200 мВ/К . Для измерения теплового потока, идущего от источника тепла к ячейке, P_H , и теплового потока, идущего от ячейки к холодильнику, P_C , используется специальный измеритель теплового потока. Какой-либо другой теплообмен между ячейкой и окружающей средой отсутствует. Температура источника тепла 600 К , а температура холодильника 300 К .

1. Чему равны величины P_H и P_C , при отсутствии электрического тока через ячейку?
2. Через ячейку протекает электрический ток I , что приводит к изменению значения P_H . Какой ток I должен протекать через ячейку, чтобы поток P_H стал равен нулю?
3. Каково соответствующее значение P_C ?
4. В каком диапазоне значений электрического тока I ячейка будет работать как электрогенератор?

5.4. Металлический блок с температурой 850 К установлен на подставку на платформе, имеющей температуру 350 К .

Планируемый эксперимент требует, чтобы теплообмен между блоком и платформой был полностью исключен. Для того чтобы добиться выполнения этого условия, подставка была переделана в термопару, через которую пропустили электрический ток соответствующего значения. Теплопроводность термопары равна 1 Вт/К , электрическое сопротивление 1 МОм . Добротность термопары составляла $0,001 \text{ K}^{-1}$. Все эти данные соответствуют средним значениям указанных величин в интересующем нас интервале температур.

Какой ток необходимо пропустить через термопару? Чему равна термоЭДС? Какова потребляемая электрическая мощность?

5.5. Необходимо отбирать 100 Вт тепловой мощности в точке с температурой 210 К и передавать ее к точке с температурой 300 К . Для этой цели используется два каскада термопар: второй каскад работает в температурном интервале от 210 К до T_{H2} , а первый — в интервале от $T_{C1} = T_{H2}$ до 300 К . Термопары изготовлены из одних и тех же материалов: $\alpha = 0,001 \text{ В} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Lambda R = 0,0005 \text{ K} \cdot \text{В}^2$.

Геометрические параметры каждой термопары оптимизированы. Ток, протекающий через каждую термопару, соответствует режиму максимального охлаждения. Ток, протекающий через первый каскад термопар, может отличаться от тока, протекающего через второй каскад.



Термопары каждого каскада электрически соединены между собой последовательно.

Суммарная электрическая мощность, потребляемая системой, зависит от выбора температуры T_{H2} .

При какой температуре T_{H2} потребляемая электрическая мощность P_E будет минимальной? Чему равна мощность P_E ? Чему равно напряжение на каждом каскаде?

5.6. Термоэлектрическая батарея имеет мощность 5 кВт, напряжение на нагрузке 24 В. Она спроектирована для работы с максимальной эффективностью при вышеописанных условиях.

Горячая сторона термобатареи имеет температуру 1100 К. Температура холодной стороны 400 К.

Добротность каждого термоэлектрического элемента в батарее равна $0,0015 \text{ K}^{-1}$. Чему равна эффективность батареи?

5.7. Чему равна теплопроводность металлического стержня, постоянная температура которого $T = 400 \text{ K}$, если электрическое сопротивление стержня равно 4 Ом?

5.8. Для того чтобы через термопару, имеющую одинаковую температуру на обоих концах (300 К), пропустить ток, равный 100 А, необходимо затратить 50 Вт электрической мощности. Та же термопара при температурах ее контактов 800 и 300 К имеет термоЭДС, равную 0,5 В. Будем считать, что сопротивление термопары не зависит от температуры T .

Какая мощность необходима для того, чтобы через термопару протекал электрический ток, равный 100 А, при указанных выше температурах на её контактах? Существует ли другой вариант ответа на этот вопрос?

5.9. Температура горячего контакта термопары равна 500 К, а холодного — 300 К. Электрическое сопротивление термопары 0,0005 Ом, а её теплопроводность 0,2 Вт/К. Среднее значение коэффициента Зеебека в рассматриваемом интервале температур равно 0,001 В/К.

Чему равна термоЭДС термопары?

При отсутствии электрического тока тепловой поток направлен от горячей стороны к холодной.

Можно ли сделать так, чтобы тепловой поток, идущий от источника тепла к термопаре, стал равен нулю? Чему при этом будет равен тепловой поток, идущий от холодильника к термопаре? Какова при этом будет затрачиваемая электрическая мощность? Чему равно напряжение на термопаре? Куда направлен поток



электрической энергии — в термопару или из нее (т. е. термопара работает как генератор или как нагрузка)?

5.10. Температура горячего контакта термопары 900 К, а холодного — 300 К. Ток короткого замыкания термопары равен 212 А, термоЭДС — 0,237 В. Размеры термопары оптимизированы для работы при средней температуре 600 К. В термопаре используются полупроводниковые материалы, имеющие пренебрежимо малую решеточную теплопроводность.

1. Определите тепловой поток, идущий от источника тепла, когда к термопаре не подключена нагрузка?
2. Чему равна электрическая мощность, выделяемая на нагрузке 500 мкОм?
3. Какова эффективность устройства при нагрузке 500 мкОм?

5.11. Небольшой термоэлектрический генератор (единичная пара) снабжен двумя тепловыми сенсорами. Один измеряет температуру T_H (с горячей стороны), а второй T_C (с холодной стороны). Горячая сторона нагревается с помощью электрического нагревателя, и все генерируемое нагревателем тепло поступает в термопару. Специальная контрольно-измерительная система с обратной связью поддерживает температуру горячей стороны равной 1000 К. Мощность, потребляемая электрическим нагревателем, может быть измерена. Соответствующая система с холодной стороны поддерживает ее температуру неизменной и равной 500 К.

Может быть установлено требуемое значение тока I , протекающего через термопару. Когда ток I равен нулю, для нагрева источника тепла с горячей стороны расходуется 10 Вт электрической мощности. При этом термоЭДС термопары составляет 5 В.

Пусть теперь через термопару протекает такой ток I , чтобы при отключенном электрическом нагревателе температура T_H оставалась постоянной и равной 1000 К. Если теперь направление тока поменяется на противоположное, то для поддержания температуры $T_H = 1000$ К, потребуется 18,3 Вт электроэнергии.

1. Чему равен ток I ?
2. Какое напряжение будет при токе равном I и $-I$?

5.12. Термопара присоединена к регулируемому источнику электрического тока. Сопротивлением соединительных проводов можно пренебречь. Температура соединительных проводов и холодного контакта термопары равна 300 К. Абсолютное значение электрического тока, протекающего через термопару, всегда равно 100 А. Примем, что сопротивление термопары не зависит от температуры.

1. При $T_H = T_C = 300$ К напряжение на зажимах источника тока равно 0,2 В. Чему будет равно это напряжение, если изменить направление электрического тока на противоположное?



2. При $T_H = 600$ К и $T_C = 300$ К абсолютное значение напряжения на источнике тока равно 0,59 В. Чему будет равно напряжение, если изменить направление электрического тока на противоположное?

5.13. Предположим, что для материалов, из которых сделана термопара, справедлив закон Виедманна–Франца–Лоренца. Коэффициент Зеебека α термопары равен 150 мкВ/К и не зависит от температуры. Электрическая проводимость σ (для обеих ветвей термопары) также не зависит от температуры. Такие предположения сделаны, чтобы упростить задачу. Как известно, в действительности коэффициенты α и σ зависят от температуры.

Устройство работает при температурах T_H и T_C . При расчетах значения любой величины, зависящей от температуры, используйте среднее арифметическое значение T_m двух предельных температур. Геометрия термопары оптимизирована, и присоединенная к ней нагрузка всегда имеет значение, соответствующее максимальной эффективности системы.

Докажите, что при сделанных предположениях электрическая мощность, выделяющаяся на нагрузке, не зависит от выбора температуры T_H при условии, что $\Delta T = T_H - T_C$ всегда одно и то же.

Каково значение ΔR для этой термопары при температуре 800 К?

5.14. Термоэлектрическая батарея, составленная из 100 термопар, имеющих последовательное электрическое и параллельное тепловое соединение, проходит испытания в качестве теплового насоса. Одна сторона батареи контактирует с холодной стенкой, и ее температура равна -3°C , другая сторона имеет температуру 27°C . ТермоЭДС батареи, измеренная с помощью идеального вольтметра, равна 900 мВ. При коротком замыкании, ток, протекающий через батарею, составляет 9 А.

Батарею удаляют от холодной стенки, и холодную сторону батареи теплоизолируют так, чтобы тепловой поток в нее был равен нулю. Через батарею пропускают ток, равный 50 А, от внешнего источника в таком направлении, чтобы тепловой поток был направлен от холодной стороны батареи к горячей. С помощью термометра измеряют температуру холодной стороны батареи. После того как установилось стационарное состояние, температура холодной стороны оказалась равной 260 К, а температура горячей осталась неизменной — 27°C .

Является ли достигнутая температура холодной стороны батареи предельной? Если нет, то какую самую низкую температуру можно получить и какой ток для этого необходим?

5.15. Термоэлектрическое устройство состоит из одной термопары, горячая сторона которой находится в тепловом контакте с электрическим нагревателем. Все



тепло, вырабатываемое нагревателем, поступает в термопару. Другими словами, мощность теплового потока P_H , входящего в термопару, равна электрической мощности нагревателя. Температура горячей стороны термопары 1000 К, холодной — 300 К. Температура с обеих сторон непрерывно измеряется специальными термометрами.

Оказалось, что в режиме холостого хода термоЭДС устройства равна 0,28 В. При этом мощность теплового потока от нагревателя составляла 14 Вт. Ток короткого замыкания термопары был равен 35 А.

1. Чему равна мощность теплового потока в случае короткого замыкания термопары?
2. Чему равна мощность теплового потока, если навстречу термоЭДС приложено напряжение 0,4 В?

5.16. Радиоизотопный термоэлектрический генератор используется в качестве источника электроэнергии на борту космического корабля. При напряжении 30 В генератор выдает мощность 500 Вт на нагрузку, оптимальным образом согласованную с генератором. При этом эффективность устройства составляет 12,6 %. С горячей стороны температура $T_H = 1300$ К, с холодной — $T_C = 400$ К. Будем считать, что характеристики термопары (α , R и Λ) не зависят от температуры.

1. Какой будет эффективность генератора, если сопротивление нагрузки изменится таким образом, что мощность упадет до 250 Вт?

Теперь предположим, что источником тепла является радиоизотопный источник, который вырабатывает постоянную мощность, не зависящую от нагрузки. В этом случае температура будет зависеть от нагрузки. Если радиоактивный материал будет помещен внутрь адиабатического контейнера, то температура будет повышаться до тех пор, пока контейнер не выйдет из строя. Наличие неизменных тепловых потерь приведет к ограничению температуры.

Пусть мощность радиоизотопного источника составляет 4984 Вт. Излучение внешней стенки контейнера таково, что ее температура T_l остается постоянной и равной 1000 К при всех условиях, включая и тот случай, когда термоэлектрический генератор отсутствует и, следовательно, тепловые потери определяются только теплоотдачей во внешнюю среду. Примем, что температура холодной стороны термоэлектрического генератора T_C постоянна и равна 400 К.

Когда от термоэлектрического генератора, установленного на радиоизотопный источник тепла, в согласованную нагрузку поступает электрическая мощность 500 Вт, температура горячей стенки $T_S = T_H$ становится равной 1300 К. В этом случае одна часть теплового потока от источника тепла идет на термоэлектрический генератор, а другая часть рассеивается в окружающую среду.



2. Определите температуру источника тепла в случае, когда термоэлектрический генератор не вырабатывает электроэнергию.
3. Чему равна температура источника тепла, когда мощность генератора равна 250 Вт? В этом случае будет несколько ответов. Запишите уравнения и используйте для их решения численный метод подбора.

5.17. Докажите, что напряжение, требуемое для работы термопары в режиме теплового насоса, не зависит от количества отводимого тепла и от температуры холодного контакта, если ток был выбран таким, чтобы отводить максимальный тепловой поток.

5.18. Электрическое сопротивление вольфрама (Ом) в температурном диапазоне от 1000 до 3600 К с приемлемой точностью можно описать следующим выражением:

$$\rho = -1,23 \cdot 10^{-7} + 3,49 \cdot 10^{-10} T.$$

Оцените теплопроводность вольфрама при температуре 1100 и 1600 К.

5.19. Идеально теплоизолированный контейнер оборудован электрическим нагревателем с регулируемой мощностью. Единственный способ, с помощью которого тепло может быть отведено от контейнера, это использование теплового насоса, работающего на основе эффекта Пельтье. Горячая стенка теплового насоса имеет постоянную температуру 300 К.

Ток I , проходящий через тепловой насос, контролируется с помощью электронного устройства, которое одновременно измеряет температуру внутри контейнера и поддерживает ее на постоянном уровне 280 К. Зависимость между мощностью электронагревателя в контейнере и током, проходящим через тепловой насос, представлена в таблице.

Мощность нагревателя, Вт	Ток, А
0,50	7,382
1,00	13,964
1,25	21,225
1,00	32,702

Определите коэффициент полезного действия теплового насоса для каждого из соотношений между мощностью и током, приведенных в таблице.

5.20. При температуре 300 К удельное электрическое сопротивление образца равно $0,002 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а его теплопроводность $0,03 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Опираясь на представленные данные, определите, к какому классу материалов относится образец: металл или полупроводник. Объясните почему.



5.21. Термоэлектрическая батарея состоит из 1000 идентичных термопар, электрически соединенных последовательно, а тепловое соединение — параллельное. Устройство работает в температурном диапазоне от 1000 до 500 К. Каждая из термопар имеет следующие характеристики:

- теплопроводность 3 Вт/К;
- электрическое сопротивление 200 мкОм;
- коэффициент Зеебека 0,0007 В/К.

Какую мощность батарея выделяет на нагрузке с сопротивлением 0,3 Ом?

5.22. Термоэлектрический генератор состоит из ряда последовательно соединенных термопар и работает в температурном диапазоне от 1000 до 400 К. При сопротивлении нагрузки 0,1 Ом через термоэлектрический генератор протекает ток 266,7 А. При этом тепловой поток, направленный от генератора к холодной стенке, составляет 48 кВт. В режиме холостого хода ЭДС термоэлектрического генератора равна 48 В.

Чему равна добротность Z устройства?

5.23. Призма из чистого натрия имеет размеры $1 \times 1 \times 10$ см. Две меньшие грани (1×1 см) призмы имеют постоянную температуру 370 и 300 К, соответственно. Электрическая проводимость натрия (См/м) может быть представлена в виде

$$\sigma = 3,9 \cdot 10^7 - 6,6 \cdot 10^4 T,$$

где T берется в кельвинах.

Чему равен тепловой поток, проходящий через призму?

Решите эту задачу двумя способами. В первом случае используйте для приближенного решения задачи среднее по длине призмы значение теплопроводности. Во втором случае учтите, что теплопроводность натрия меняется в зависимости от температуры по длине призмы.

5.24. Термоэлектрическое устройство, состоящее из n последовательно соединенных термопар, работает как тепловой насос. При заданном значении тока I была измерена минимально достижимая температура $T_{C \min}$. При этом холодная сторона устройства была теплоизолирована.

Измерения повторили при других значениях тока I . Таким образом была построена зависимость $T_{C \min}$ от I . При проведении измерений температура горячей стороны T_H была постоянной и равной 320 К.

Оказалось, что наименьшая температура $T_{C \min} = 244$ К достигается при токе $I = 32,08$ А. Напряжение, которое необходимо приложить к устройству для получения соответствующего тока, составляет 16 В.

Чему равны электрическое сопротивление, теплопроводность и коэффициент Зеебека α термоэлектрической батареи?



5.25. Поглотителем тепла для горячего контакта термопары является сосуд с водой, температура которой постоянна и равна 373 К при давлении 1 атм. Потери тепла водой связаны только с ее испарением. Любым другим механизмом теплообмена, за исключением теплообмена с термопарой, можно пренебречь. Удельная теплота испарения воды 40 МДж/кмоль. В сосуде достаточно воды для того, чтобы в течение эксперимента она не испарилась полностью. Тепловой поток от термопары таков, что способен поддерживать температуру воды, по крайней мере, равной 373 К.

Будем считать, что в диапазоне температур, рассматриваемых в этой задаче, термопара имеет следующие характеристики: $\Delta R = 300 \cdot 10^{-6} \text{ В}^2/\text{К}$, $\alpha = 0,002 \text{ В/К}$, и они не зависят от температуры.

Отметим, что приведенное значение коэффициента Зеебека очень велико. На сегодняшний день не существует материалов с таким значением коэффициента Зеебека. Возможно, они появятся в будущем.

Холодный конец термопары контактирует с другим сосудом, заполненным жидкостью (не водой). Температура жидкости равна 350 К, а ее объем — 10 см³. Сосуд, в котором находится жидкость, идеально теплоизолирован, а потерями на испарение жидкости можно пренебречь.

Будем считать, что температура воды в точности равна температуре горячего контакта термопары, а температура жидкости равна температуре холодного.

Ток I , проходящий через термопару и равный 11,67 А, соответствует максимальному тепловому потоку, который может обеспечить термопара, работая в качестве теплового насоса при условиях, описанных выше.

1. Чему равен тепловой поток, отбираемый от холодной жидкости?
2. Если эксперимент продолжать достаточно долго (при $I = 11,67 \text{ А}$), какую температуру будет иметь вода (с горячей стороны) и жидкость (с холодной стороны)?
3. Чему равна скорость испарения воды (кг/с), если температура холодной жидкости $T_c = 350 \text{ К}$? Какова будет скорость испарения воды, когда температура холодной жидкости достигнет минимального значения?
4. Сравните электрическую мощность термопары с тепловым потоком, идущим на испарение воды для случаев, когда $T_c = 350 \text{ К}$ и когда температура холодной жидкости имеет минимальное значение.
5. Какое напряжение необходимо приложить, чтобы обеспечить ток 1,67 А? Вычислите это напряжения для двух температур холодной жидкости, о которых шла речь в предыдущем пункте.

5.26. Обычно коэффициент Зеебека α является нелинейной функцией температуры T . При каких условиях этот коэффициент не зависит от температуры?



5.27. На графике представлены характеристики охлаждающего устройства, работа которого основана на эффекте Пельтье. Устройство состоит из 127 термопар, имеющих последовательное электрическое соединение и параллельное тепловое соединение. Представленные данные соответствуют допущению о том, что коэффициент Зеебека α , электрическое сопротивление R и теплопроводность Λ не зависят от температуры (в действительности эти параметры зависят от температуры).

1. Оцените термоЭДС устройства при $T_H = 65^\circ\text{C}$ и $T_C = -15^\circ\text{C}$.
2. Чему равна добротность устройства Z при работе в этих условиях?
3. Чему равна добротность каждой термопары? Не гадайте, выведите результат строго.
4. Если описанное выше устройство обеспечивает тепловой поток 22 Вт от стенки с температурой 298 К к стенке с температурой 338 К ($\Delta T = 40$ К), какой тепловой поток поступает на горячую стенку?
5. Какой ток при работе описанного выше устройства обеспечивает максимальный тепловой поток от стенки с температурой 298 К к стенке с температурой 338 К?
6. Предположим, что α , R , и Λ не зависят от температуры. Пусть $T_H = 500$ К, $T_C = 300$ К. Какова будет мощность описанного выше устройства, если его использовать как генератор, работающий на нагрузку, соответствующую максимальной эффективности?

5.28. Полупроводник, который с помощью введения различных примесей можно сделать полупроводником p - или n -типа, имеет следующие характеристики, которые не зависят от температуры:

Величина	p	N	Единица
α	400	-400	мкВ/К
ρ	0,005	0,005	Ом · см
λ	0,02	0,02	Вт · см ⁻¹ · К ⁻¹
J_{max}	10	10	А · см ⁻²

При атмосферном давлении аммиак имеет температуру кипения $-33,2^\circ\text{C}$. Сосуд, в котором хранится аммиак при давлении 1 атм, хотя и является теплоизолированным, тем не менее пропускает внутрь тепловой поток мощностью 5 Вт. Для того чтобы предотвратить выкипание аммиака, необходимо отводить тепловой поток мощностью 5 Вт. Для этих целей используется тепловой насос, изготовленный из описанных выше материалов. Тепловой насос состоит из двух каскадов. Температура горячей стенки второго (более холодного) каскада $T_H = 261,2$ К. Температура горячей стенки первого каскада $T_H = 40^\circ\text{C}$. Ток через каскады одинаков, поскольку электрически они соединены последовательно. Пусть значение тока



отвечает максимально допустимому значению для выбранных материалов. Ток каждого каскада должен соответствовать максимальной мощности отводимого тепла. Второй каскад состоит из 10 термопар.

1. Чему равна потребляемая электрическая мощность? Какое напряжение необходимо приложить, если все термопары соединены электрически последовательно?
2. Если электрическая цепь разорвется, то тепловой насос перестанет работать, а сами термопары будут представлять собой канал для подвода тепла. В предположении, что температура горячей стенки теплового насоса по-прежнему 40°C , определите, чему будет равна мощность теплового потока внутрь сосуда (пока аммиак находится в жидком состоянии). Удельная теплота испарения аммиака $1,38 \text{ МДж/кг}$. Через какое время при заданных условиях полностью испарится 1 кг аммиака?

5.29. Из трех различных материалов А, В и С были изготовлены прямоугольные параллелепипеды длиной L (см) с площадью поперечного сечения A (см²) и отправлены на испытания в лабораторию.

Задачей испытаний было измерение мощности теплового потока P_H между квадратными гранями параллелепипеда, если разность температур между ними равна 1 К . Средняя температура каждого образца T . Кроме того, во время испытаний через образцы в направлении от одной квадратной грани к другой пропускали электрический ток I , а возникающее при этом напряжение V измеряли. Результаты эксперимента представлены в таблице.

	V , В	I , А	P_H , Вт	T , К	A , см ²	L , см
А	0,00971	100	0,0257	500	10	1
В	0,0042	100	0,029	50	2	5
С	22,2	0,001	$4,17 \cdot 10^{-5}$	1000	8	3



Полученные результаты для одного или нескольких образцов могут быть ошибочными. Если это так, укажите на этот образец и объясните, почему Вы так считаете.



5.30. Термоэлектрическое устройство состоит из n элементов. В случае отсутствия разности температур на концах устройства его электрическое сопротивление равно 4 Ом, $\Lambda = 0,3$ Вт/К. Когда разность температур на концах устройства равна 80 К, оно генерирует напряжение 1,71 В на внешней нагрузке, равной 3 Ом. Для простоты примем, что α , R и Λ не зависят от температуры.

1. Чему равен электрический ток, необходимый для обеспечения теплового потока мощностью 10 Вт от $T_C = 300$ К к $T_H = 350$ К?

Определим коэффициент преобразования термоэлектрической системы как отношение передаваемой тепловой мощности к затрачиваемой для этого электрической мощности.

2. Чему равен коэффициент преобразования (КП) устройства в условиях, соответствующих предыдущему пункту ($T_C = 300$ К, $T_H = 350$ К)? Представьте коэффициент преобразования в виде функции от тока I . Определите значение тока I , при котором КП будет максимальным. Попробуйте получить ответ путем численного решения, используя метод подбора. Какова при этом будет передаваемая мощность?

5.31. Термоэлектрический генератор работает на разности температур от 1000 до 400 К. ТермоЭДС генератора равна 70 В. Геометрия каждой ячейки оптимизирована.

Измерения показали, что максимальная эффективность имеет место при токе 5,22 А и напряжении 38,68 В.

1. Чему равна эффективность генератора?
2. Чему равна эффективность генератора, когда на нагрузке выделяется только 100 Вт?
3. Почему эффективность генератора в случае, когда на нагрузке выделяется 100 Вт, существенно меньше, чем при выделении на нагрузке 200 Вт?

5.32. Термопара связана с двумя теплообменниками, через которые протекает вода. Температура воды, втекающей в теплообменники, составляет 300 К. Поток воды организован таким образом, что ее температура на выходе из теплообменника, контактирующего с горячим концом термопары, равна 310 К, а на выходе из теплообменника, контактирующего с холодным концом, 290 К. Для упрощения задачи будем считать, что эти температуры совпадают с температурами горячего и холодного концов термопары. Значение тока через термопару таково, что от воды, протекающей через холодный теплообменник, отбирается 10 Вт тепловой мощности. Причем это минимальный ток, при котором можно отобрать 10 Вт от холодного теплообменника. Термопара имеет следующие характеристики: $\alpha = 0,0006$ В/К, $\Lambda R = 120 \cdot 10^{-6}$ В²/К.



1. Чему равен расход воды, протекающей через холодный теплообменник?
 2. Чему равен электрический ток I через термопару?
 3. Чему равен расход воды, протекающей через горячий теплообменник?
 4. Чему равен коэффициент преобразования этого холодильника? Коэффициент преобразования определяется как $\phi_C = P_C / P_E$.
 5. С помощью данной термопары, работающей при тех же значениях температур T_H и T_C , можно получить более высокий коэффициент преобразования. Очевидно, что тепловой поток уже не будет равен 10 Вт. Каково наилучшее значение коэффициента преобразования?
- 5.33. Докажите, что ток, соответствующий максимальному значению коэффициента преобразования ϕ_C ,

$$I = \frac{\Lambda \Delta T}{\alpha \langle T \rangle} (m + 1)$$

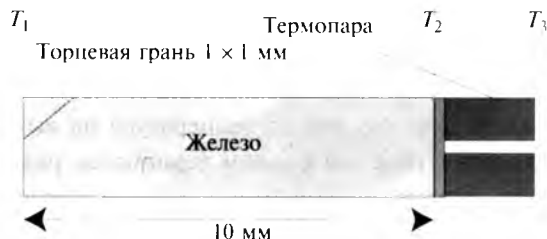
может быть также представлен в виде:

$$I = \frac{\alpha \Delta T}{R(m - 1)}.$$

5.34. Докажите, что эффективность цикла Карно для теплового насоса равна $T_C / \Delta T$, где T_C — температура холодного контакта и ΔT — разность температур между холодным и горячим контактами.

5.35. В этой главе были представлены характеристики РТГ, применявшегося на аппарате Галилео во время полета к Юпитеру в 1981 г. Используя данные, приведенные в табл. 5.6 и 5.7, рассчитайте стоимость топлива, использовавшегося в этом РТГ.

5.36.



На рисунке представлена экспериментальная установка для определения характеристик термопары. Она состоит из прямоугольного параллелепипеда, сделанного из чистого железа (теплопроводность $80 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), к которому присоединяется тестируемая термопара. Железный брусок хорошо теплоизолирован



с боков так, что тепловой поток может проходить только через торцевые грани. Температуры торцевых граней бруска и температура свободного конца термопары могут быть аккуратно измерены. Будем считать, что свойства всех элементов установки не зависят от температуры. В таблице представлены результаты двух выполненных тестов.

1. Из представленных данных определите добротность термопары.
2. Чему равна температура T_1 в первом эксперименте?

№ п/п	T_1 , К	T_2 , К	T_3 , К	Пропускаемый ток, А	Измеренное напряжение, В
1		300	300	5	0,1
2	440,6	400	300	0	0,05

5.37. Имеется 2 л воды в адиабатическом контейнере. Необходимо охладить воду, используя батарею из 10 термопар, каждая из которых имеет следующие, не зависящие от температуры, характеристики: $\alpha = 0,055$ В/К, $R = 4,2$ Ом, $\Lambda = 0,25$ Вт/К. Температура горячей стороны термопар поддерживается постоянной и равной 300 К.

1. Сколько времени потребуется на охлаждение воды от 300 до 285 К, если ток, идущий через каждую термопару, равен 4 А?
2. Можно ли изменить режим работы термопары, чтобы сократить время, необходимое для охлаждения воды? Чему равно минимальное время?
3. Сколько электроэнергии потребуется на охлаждение воды при токе, определенном при ответе на предыдущий вопрос? Сравните полученное значение с количеством тепла, отведенного от воды. Чему равен коэффициент преобразования системы?
4. Определите значение тока, при котором коэффициент преобразования будет оптимальным. Чему в этом случае равен коэффициент преобразования?
5. Чему будет равен коэффициент преобразования идеального теплового насоса, охлаждающего воду?

6.1.

ВВЕДЕНИЕ

Открытая Эдисоном в 1885 г. термоэлектронная эмиссия нашла широкое практическое применение лишь в XX столетии, и первый термоэмиссионный преобразователь тепловой энергии в электрическую был продемонстрирован только в 1956 г. Принцип работы вакуумного термоэмиссионного преобразователя энергии достаточно прост, однако его реализация затруднена из-за пространственного заряда, создаваемого электронами в межэлектродном пространстве. Введение в вакуумный промежуток плазмы, содержащей положительные ионы, позволило решить проблему, связанную с отрицательным пространственным зарядом, но в свою очередь создало дополнительные трудности. Возникла необходимость использовать плазму не только для компенсации отрицательного пространственного заряда, но и в качестве источника дополнительных электронов.

В данной главе описаны основы эмиссионных процессов, переноса электронов в вакууме, работы вакуумного диода, методов генерации цезиевой плазмы и ее свойства при условии, что ионизацией в объеме можно пренебречь. В заключительном параграфе кратко изложена работа преобразователя в случае, когда ионизация в результате соударений является принципиально важной. Свойства столкновительной плазмы слишком сложны для того, чтобы детально обсуждать их в этой книге. Для тех читателей, которые хотят более подробно ознакомиться с работой плазменных диодов, особенно в практически наиболее важном дуговом режиме, можно рекомендовать обратиться к специальной литературе.

Поясним некоторую используемую в дальнейшем терминологию. Обычно в инженерной электронике под термином «анод» подразумевают положительный электрод, а под термином «катод» — отрицательный. Это не очень точно. В переводе с греческого «anodos» и «katodos» означают «дорогу вверх» и «дорогу вниз» соответственно. Применительно к электротехнике эти слова означают просто направление «в» и направление «из» прибора (подразумевая условное



направление электрического тока). Таким образом, в диоде анодом является электрод, через который ток втекает в устройство, а катодом — электрод, через который ток вытекает. Может показаться, что в этом случае анодом действительно является электрод, который подсоединен к положительному зажиму источника напряжения. В батарее, однако, электрический ток (условно) вытекает из положительного электрода, который поэтому называется катодом. Для того чтобы упростить терминологию, мы будем, где это возможно, использовать такие термины, как эмиттер (электронов) для катода термоэмиссионного устройства и коллектор для анода.

Термоэмиссионные приборы, став однажды «душой» электроники, все еще занимают в ней значительное место. Термоэмиссионная электроника является основой радиоламп, используемых в большинстве мощных радио- и телепередатчиков, электронно-лучевых трубок, применяемых в осциллографах, в телевизионных и компьютерных мониторах. На смену электронно-лучевым трубкам постепенно приходят другие устройства, обладающие более высоким разрешением, такие как более компактные жидкокристаллические и плазменные панели. Термоэмиссионные процессы играют существенную роль в работе большинства электронных ламп микроволнового диапазона, таких как клистроны, магнетроны и лампы бегущей волны.

Большинство классических термоэмиссионных устройств относилось к категории вакуумных приборов, в которых электроны распространяются в вакууме. Тем не менее порой использовались плазменные устройства, например, популярный когда-то ртутный вентиль (выпрямитель). Вакуумные устройства переживают период возрождения благодаря развитию микроэлектроники. Однако в них используется не термоэлектронная, а автоэлектронная эмиссия. В настоящей главе рассматриваются лишь термоэмиссионные преобразователи тепловой энергии в электрическую и не затрагиваются вопросы, связанные с явлением автоэлектронной эмиссии.

Говоря упрощенно, термоэмиссионный преобразователь — это тепловая машина, в которой электроны испаряются с горячей поверхности (эмиттер) и собираются на холодной поверхности (коллектор). Энергия, необходимая для испарения электронов с твердой поверхности, является неким аналогом теплоты испарения с поверхности жидкости. Минимальная энергия, необходимая для выхода электрона с поверхности металла или полупроводника, называется работой выхода. Отношение работы выхода к заряду электрона определяет потенциал (напряжение), который имеет то же числовое значение, что и работа выхода, выраженная в электрон-вольтах. Далее потенциал будет обозначаться символом ϕ , и, следовательно, работа выхода равна $q\phi$. Хотя это и не совсем точно, под работой выхода в дальнейшем будет подразумеваться и энергия, и потенциал, как



это принято в большинстве областей электроники. Надеемся, что читатель сможет различить два эти понятия из контекста.

Работа выхода зависит от природы эмитирующей поверхности. Если работа выхода с поверхности горячего эмиттера больше, чем с поверхности холодного коллектора, то их разность может быть выделена в качестве электрической энергии на нагрузке. Так, если работа выхода эмиттера равна 3 эВ, а коллектора — 2 эВ, то напряжение на нагрузке может составлять 1 В.

Электроны, улетающие с эмиттера, аккумулируются коллектором до тех пор, пока обеспечивается их сток. Последнее может быть осуществлено за счет установления внешней цепи между коллектором и эмиттером. Такая цепь может включать в себя нагрузочное сопротивление R_L (рис. 6.1), через которое протекает ток I . Падение напряжения во внешней цепи приводит к появлению электрического поля между электродами, препятствующего потоку электронов. Отметим, что коллектор или анод является отрицательной клеммой термоэмиссионного преобразователя. На рис. 6.1 диод изображен с помощью условных символов, принятых в электронике.

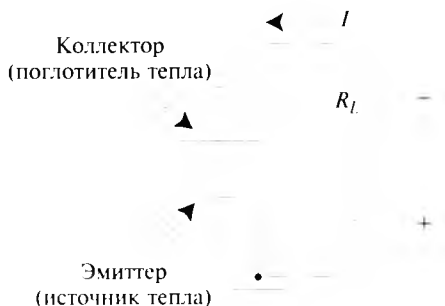


Рис. 6.1. Термоэмиссионный преобразователь

Энергия, диссипируемая в нагрузке, в конечном итоге связана с нагревом эмиттера. Необходимость поддержания высокой температуры приводит к существенным радиационным тепловым потерям. Сложной проблемой является также обеспечение большого тока через вакуумный зазор между эмиттером и коллектором. Для того чтобы решить эту проблему, в вакуумный промежуток может быть введен положительный ионный газ. К сожалению, это вызывает дополнительные потери из-за электрон-ионных соударений.

Хотя термоэмиссионные преобразователи являются тепловыми машинами и их коэффициент полезного действия ограничен КПД цикла Карно, они имеют ряд важных достоинств, а именно:

- 1) вырабатывают непосредственно электрическую энергию, а не механическую, как это делают другие тепловые машины;
- 2) работают при высоких температурах с соответствующим высоким КПД цикла Карно;
- 3) срабатывают высокотемпературное тепло, что способствует упрощению конструкции поглотителей тепла и дает возможность использовать их как машины верхнего уровня (настройки к обычным тепловым машинам);
- 4) работают при высоких плотностях энерговыведения, что обеспечивает компактность устройства и позволяет ограничить расход дорогих конструкционных материалов;
- 5) работают при низких давлениях и не имеют движущихся частей.

Для лучшего понимания принципов работы термоэмиссионных устройств полезно отдельно рассмотреть два основных процесса, а именно: тепловую эмиссию электронов с поверхности твердого тела и перенос эмитированных электронов через межэлектродное пространство.

6.2. ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

На качественном уровне явление термоэлектронной эмиссии легко понять. В металлах или полупроводниках при температуре выше абсолютного нуля свободные электроны находятся в состоянии хаотического движения, а их функция распределения по скоростям является функцией температуры. При достаточно высокой температуре отдельные электроны обладают энергией, достаточной для того, чтобы преодолеть силы, которые удерживают их в твердом теле. Однако, недостаточно, чтобы электроны имели энергию, превышающую энергию вылета; они должны иметь избыток кинетической энергии, связанный с компонентой скорости, нормальной к эмитирующей поверхности.

Ток термоэлектронной эмиссии экспоненциально зависит от ϕ и выражается формулой

$$J_0 = q \frac{4\pi}{h^3} m k^2 T^2 \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) = A_{th} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right), \quad (1)$$

где

$$A_{th} \equiv \frac{4\pi m q k^2}{h^3}; \quad (2)$$

A_{th} — универсальная постоянная эмиссии.

Приняв массу электрона равной $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, для A_{th} получим значение $1,2 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$. Вообще говоря, эффективная масса электрона может меняться при переходе от материала к материалу. Уравнение (2) известно как уравнение Ричардсона. Такое название оно получило в честь Оуэна Уильяма Ричардсона,



который за свои работы в области термоэлектронной эмиссии получил Нобелевскую премию по физике в 1928 г.

Характеристикой эмиссионной поверхности служит величина работы выхода. Так как она зависит от температуры, то соответствующий потенциал (эВ) может быть выражен как

$$\phi = \phi_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots \quad (3)$$

Члены высокого порядка в соотношении (3) предположительно малы. Пренебрегая ими и оставляя только линейный член, получим уравнение Ричардсона в виде

$$J_0 = A_{th} T^2 \exp \left[-\frac{q}{kT} (\phi_0 + a_1 T) \right] = A_{th} \exp \left(-\frac{qa_1}{k} \right) T^2 \exp \left(-\frac{q\phi_0}{kT} \right) = AT^2 \exp \left(-\frac{q\phi_0}{kT} \right), \quad (4)$$

где

$$A \equiv A_{th} \exp \left(-\frac{q}{k} a_1 \right). \quad (5)$$

В принципе можно выбрать запись уравнения Ричардсона (1) в форме, использующей универсальную постоянную эмиссии, одинаковую для всех эмиттеров, и работу выхода ϕ , зависящую не только от природы эмитирующей поверхности, но и от ее температуры. Либо записать уравнение Ричардсона в форме (4), в которой работа выхода не зависит от температуры и определяется только материалом эмиттера, в то время как константа эмиссии не зависит от температуры, но зависит от материала эмиттера. Первый вариант лучше описывает физическую природу термоэмиссионных явлений, а второй более удобен для практического использования. Экспериментальные данные по термоэлектронной эмиссии табулируются в виде значений A и ϕ_0 . Обычно нижний индекс 0 опускают, подразумевая при этом, что во второй форме записи уравнения Ричардсона необходимо брать значение работы выхода при абсолютном нуле.

В табл. 6.1 представлены свойства некоторых материалов, используемых в термоэмиссионных приборах. Работа выхода меняется в пределах от 1 эВ до чуть больше 5 эВ, в то время как константа эмиссии A перекрывает значительно более широкий диапазон — от 100 до 600 000 $A \cdot m^{-2} \cdot K^{-2}$, что является результатом изменения температурного коэффициента для ϕ при переходе от одного материала к другому.

Необходимо подчеркнуть, что значение ϕ очень чувствительно к способу подготовки материала и состоянию его поверхности. Некоторые из табулированных величин относятся к монокристаллам представленных материалов с абсолютно чистой поверхностью.



Таблица 6.1. Свойства некоторых термоэлектронных эмиттеров

Материал	Работа выхода ϕ_0 , эВ	Постоянная эмиссии A , $\text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$	Точка плавления, К	Температурный коэффициент, эВ/К
Pt	5,32	320 000	2045	0,000 114
Ni	4,61	300 000	1726	0,000 120
Cr	4,60	480 000	2130	0,000 079
W	4,52	600 000	3683	0,000 060
Mo	4,20	550 000	2890	0,000 067
Ta	4,19	550 000	3269	0,000 067
Th/W	2,63	30 000	—	
BaO + SrO	1,03	100	—	0,000 318
Cs	1,81	—	302	0,000 810

В устройствах, используемых в электронике, предпочитают эмиттеры с низкой работой выхода, поскольку они позволяют работать при относительно низких температурах, что снижает тепловую нагрузку и в ряде случаев приводит к увеличению срока службы. Так, для небольших электронных ламп весьма популярно оксидное покрытие эмиттера (BaO + SrO). Однако срок службы эмиттера может быть ограничен слабостью границы раздела между керамическими кристаллами.

Каждый эмиттер имеет свою рабочую температуру. Для вольфрамовых катодов она лежит в области 2500 К, для катодов из торированного вольфрама составляет 1900 К, а для оксидных катодов 1150 К. Эмиттеры из торированного вольфрама до сих пор используются в мощных электровакуумных устройствах благодаря их более низкой работе выхода и более продолжительному сроку службы по сравнению с эмиттерами из чистого вольфрама. При нагревании чистого вольфрама до рабочей температуры начинается рост монокристаллов, что приводит к разрушению поверхности. Добавки тория уменьшают рост кристаллов.

Для работы термоэмиссионных преобразователей необходимо, чтобы работа выхода эмиттера превышала работу выхода коллектора. Для нейтрализации пространственного заряда большинство термоэмиссионных преобразователей работает в атмосфере паров цезия (см. п. 6.7.1.). Поскольку цезий конденсируется на более холодной поверхности коллектора, работа выхода последнего обычно близка к работе выхода, соответствующей цезию, а именно 1,81 эВ. Отсюда следует, что эмиттер должен иметь работу выхода, превышающую 1,81 эВ.



Благодаря экспоненциальной зависимости от ϕ ток эмиссии более чувствителен к величине ϕ , чем к величине A . Например, плотность тока эмиттера из $\text{BaO} + \text{SrO}$ при стандартной рабочей температуре 1150 K

$$J_0 = 100 \cdot 1150^2 \exp\left(-\frac{1,03q}{1150k}\right) = 4090 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (6)$$

При той же температуре эмиттер из вольфрама может обеспечить гораздо меньший ток, несмотря на то что константа эмиссии A у него в 6000 раз больше:

$$J_0 = 600\,000 \cdot 1150^2 \exp\left(-\frac{4,52q}{1150k}\right) = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (7)$$

По этой причине эмиттеры из вольфрама работают при высоких температурах.

Высокие температуры не единственный способ, с помощью которого можно получить электронную эмиссию. Существуют и другие механизмы, а именно: облучение фотонами (фотоэлектронная эмиссия), бомбардировка субатомными частицами, в частности эмитированными электронами (вторичная электронная эмиссия), использование сильных электрических полей, уже упоминавшееся выше (автоэлектронная эмиссия). Сильное электрическое поле в области эмиттера может изменить значение тока эмиссии. Однако в большинстве термоэмиссионных преобразователей электрические поля достаточно малы, что позволяет пренебречь этим эффектом.

6.3.

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНОВ

Простейший термоэмиссионный генератор состоит из эмитирующей поверхности (эмиттер), нагретой до достаточно высокой температуры T_H , и расположенной в ее окрестности собирающей поверхности (коллектор), находящейся при более низкой температуре T_C . Пространство между этими поверхностями может быть вакуумировано. Источник тепла может иметь любую природу: пламя, ядерный реактор, тепло за счет реакций ядерного распада, концентрированное солнечное излучение и т.д.

Геометрия прибора влияет на его работу, но здесь мы ограничимся простейшей конфигурацией, состоящей из двух параллельных плоских электродов.

Итак, электроны вылетают из эмиттера и движутся в межэлектродном пространстве по направлению к коллектору. Условное направление тока во внешней цепи при любых обстоятельствах — от эмиттера к коллектору. Другими словами, коллектор является анодом, а эмиттер — катодом.

При работе в качестве генератора устройство связано с внешней нагрузкой, как показано на рис. 6.2. Падение напряжения на внешней нагрузке приводит к тому, что потенциал коллектора становится отрицательным по отношению к эмиттеру. В электронных приложениях приборы обычно работают с внешним



напряжением смещения, благодаря которому потенциал коллектора положителен по отношению к эмиттеру, и возникает ускоряющий межэлектродный потенциал (рис. 6.3).



Рис. 6.2. Простейший термоэмиссионный генератор



Рис. 6.3. Термоэмиссионный диод с приложенным напряжением смещения

Можно предположить, что при наличии ускоряющего напряжения смещения все эмитированные электроны достигнут коллектора, т. е. плотность тока в межэлектродном зазоре J будет равна току эмиссии J_0 . Однако зачастую J меньше J_0 из-за ограничений, вызванных пространственным зарядом (ненасыщенный режим), в то время как при $J = J_0$ значение тока ограничено значением тока эмиссии (режим насыщения).

Большинство термоэмиссионных усилителей работают в режиме, когда пространственный заряд ограничивает ток прибора. В этом случае ток зависит от приложенного напряжения и описывается законом Чайлда–Ленгмюра, который будет рассмотрен ниже. Максимальная эффективность термоэмиссионного генератора достигается при максимально возможной плотности тока, и, следовательно, он должен работать в режиме насыщения.

В вакуумных устройствах отсутствует механизм рассеяния эмитированных электронов. Поэтому движение электронов определяется локальными электрическими полями, или, иными словами, межэлектродным потенциалом.



При отсутствии заряда в межэлектродном пространстве устройства, имеющего плоскопараллельные электроды, т. е. при отсутствии между электродами эмиттированных электронов, электрическое поле в зазоре постоянно, и потенциал изменяется линейно с расстоянием от опорного электрода (эмиттер на рис. 6.3), как показано на рис. 6.4, кривая *a*. Электрон, инжектированный в межэлектродное пространство, будет двигаться с постоянным ускорением. Однако если число электронов будет достаточно велико, то их коллективный заряд изменит профиль распределения потенциала, вызвав его прогиб — кривая *b*.



Рис. 6.4. Профиль потенциала в плоском термоэмиссионном диоде

Увеличение числа электронов в межэлектродном пространстве может привести к такому прогибу профиля потенциала, при котором электрическое поле около эмиттера станет отрицательным (кривая *c*), что, в свою очередь, приведет к появлению тормозящей силы, действующей на эмиттированные электроны. Только электроны, вылетевшие с достаточно большой начальной скоростью, будут способны преодолеть этот барьер и попасть на коллектор. В результате ток прибора будет ограничен и его значение будет меньше, чем значение, соответствующее максимальной эмиссионной способности эмиттера.

6.3.1. Закон Чайлда–Ленгмюра

Большинство термоэмиссионных преобразователей работает в режиме насыщения, т. е. при отсутствии ограничений, связанных с наличием в межэлектродном зазоре пространственного заряда. При этих условиях ток не зависит от напряжения. Для лучшего понимания того, как наличие пространственного заряда приводит к ограничению тока, мы выведем уравнение, устанавливающее соотношение между приложенным напряжением и результирующим током в случае работы устройства в ненасыщенном режиме.



Рассмотрим источник электронов (эмиттер), представляющий собой плоскую поверхность, находящуюся в плоскости с координатой $x = 0$ и способную создавать ток эмиссии плотностью J_0 (рис. 6.5). Другая плоская поверхность (коллектор) расположена параллельно поверхности эмиттера на расстоянии d от нее. Предположим, что в пространстве между электродами существует абсолютный вакуум. Вначале рассмотрим случай, когда эмитированные электроны имеют нулевую кинетическую энергию.

Пусть между эмиттером и коллектором приложен ускоряющий электроны потенциал. Плотность тока J (где $J \leq J_0$), которая установится между электродами:

$$J = qnv, \quad (8)$$

где q — заряд электрона; n — концентрация электронов, т. е. число электронов в единице объема; v — скорость электронов; J есть не что иное, как поток заряда.

Значение J должно быть постоянным в межэлектродном пространстве, в то время как n и v являются функциями координаты x . Мы хотим вывести соотношение между плотностью тока J и потенциалом V в любой плоскости с координатой x . Примем, что $V(x=0) = 0$. Тогда, учитывая предположение о том, что начальная скорость эмитированных электронов равна нулю, имеем:

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV, \quad (9)$$

откуда

$$qn = J \sqrt{\frac{m}{2q}} V^{-1/2}. \quad (10)$$

Однако наличие электронов, преодолевающих межэлектродное пространство, приводит к появлению пространственного заряда плотностью qn , так что согласно уравнению Пуассона

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{nq}{\epsilon_0}, \quad (11)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Далее

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{J}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2q}} V^{-1/2} = -KV^{-1/2}, \quad (12)$$

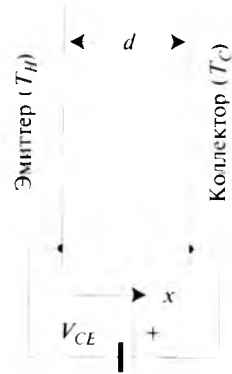


Рис. 6.5. Вакуумный диод



где

$$K \equiv \frac{J}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2q}}. \quad (13)$$

Решение уравнения (12) ищем в виде

$$V = a + bx^\alpha. \quad (14)$$

Из условия $V(x=0) = 0$ следует, что $a = 0$. Таким образом,

$$\alpha(\alpha - 1)bx^{\alpha-2} = -Kb^{-1/2}x^{-\alpha/2}, \quad (15)$$

следовательно,

$$\alpha - 2 = -\frac{\alpha}{2}, \quad \alpha = \frac{4}{3} \quad (16)$$

и

$$\frac{4}{9}b = -Kb^{-1/2}, \quad b^{3/2} = \left(-\frac{9}{4}K\right)^2 = \left(\frac{9}{4}K\right)^2, \quad (17)$$

$$b = \left(\frac{9}{4}K\right)^{2/3}. \quad (18)$$

Итак,

$$V = \left(\frac{9}{4}K\right)^{2/3} x^{4/3}. \quad (19)$$

Подставляя в (19) выражение для K из (13), получаем (А/м²)

$$J = \frac{4}{9}\epsilon_0 \sqrt{\frac{2q}{m}} \frac{V^{3/2}}{x^2} = \frac{2,33 \cdot 10^{-6}}{x^2} V^{3/2}. \quad (20)$$

При $V = V_{CE}$ (напряжение между эмиттером и коллектором или анодное напряжение) и $x = d$, где d — межэлектродное расстояние, получим (А/м²)

$$J = \frac{2,33 \cdot 10^{-6}}{d^2} V_{CE}^{3/2}. \quad (21)$$

Полученное соотношение, записанное в более общем виде, когда вместо плотности тока используется значение полного тока, известно как закон Чайлда–Ленгмюра:

$$I = BV_{CE}^{3/2}. \quad (22)$$

Постоянная в законе Чайлда–Ленгмюра (постоянная пространственного заряда) имеет вид

$$B = \frac{2,33 \cdot 10^{-6}}{d^2} A, \quad (23)$$

где A — площадь электрода.



Закон Чайлда–Ленгмюра справедлив для диодов любой формы, однако постоянная в одноименном уравнении зависит от геометрии устройства.

В действительности скорость электронов, покидающих поверхность эмиттера, не равна нулю. Спектр скоростей достаточно широк. Как говорилось выше, электроны на пути к коллектору формируют пространственный заряд, наличие которого приводит к тому, что потенциал в межэлектродном пространстве становится ниже, чем в случае, когда электроны отсутствуют. Фактически значение отрицательного потенциала в окрестности эмиттера может стать больше, чем самого эмиттера. В результате возникает тормозящее электрическое поле или «барьер».

Закон Чайлда–Ленгмюра справедлив и в этом случае, однако постоянная пространственного заряда в уравнении теперь является функцией расстояния $(d - x_m)$, а ток пропорционален величине $(V + V_m)^{3/2}$, где x_m — расстояние от эмиттера до плоскости, в которой имеет место минимум потенциала (см. рис. 6.4). Эта плоскость представляет собой виртуальный эмиттер, а V_m — значение потенциала при $x = x_m$.

Даже при наличии пространственного заряда термоэмиссионный диод может работать в режиме насыщения, если приложить достаточное напряжение смещения. Рассмотрим диод, эмиттером которого служит вольфрамовая пластина, нагретая до 2500 К. При этой температуре ток эмиссии с поверхности вольфрама составляет $J_0 = 3000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Если падение напряжения между коллектором и эмиттером V_{CE} достаточно мало, то $J < J_0$ и закон Чайлда–Ленгмюра справедлив. При достаточно больших напряжениях между коллектором и эмиттером значение тока, вычисленное по уравнению Чайлда–Ленгмюра, может превысить значение, соответствующее эмиссионной способности катода.

Поскольку физически это невозможно, при больших значениях V_{CE} величина J остается равной J_0 и не зависит от V_{CE} . Напряжение, при котором происходит насыщение тока, определяется постоянной в уравнении Чайлда–Ленгмюра, т. е. зависит от межэлектродного расстояния d . Чем больше межэлектродный зазор, тем больше напряжение насыщения.

Вольт-амперные характеристики двух диодов с разными значениями постоянной пространственного заряда представлены на рис. 6.6. Диод с межэлектродным расстоянием 1 мм будет работать в режиме с ограничением, вызванным пространственным зарядом, т. е. подчиняться закону Чайлда–Ленгмюра, до тех пор, пока напряжение на коллекторе будет равно или меньше 118 В. Диод с межэлектродным зазором, равным 0,2 мм, переходит в режим насыщения уже при 13,8 В.

Термоэмиссионные преобразователи работают в режиме обратного напряжения смещения, и их ток строго ограничен значением суммарного пространственного заряда в межэлектродном пространстве.



Для того чтобы уменьшить суммарный пространственный заряд, электроды должны быть расположены очень близко или должен быть использован некий способ нейтрализации пространственного заряда. Существуют устройства с межэлектродным зазором на уровне 10 мкм, однако сделать такие устройства с большой площадью электродов очень трудно.



Рис. 6.6. I, J - характеристики двух вакуумных термоэмиссионных диодов

Можно получить практически нулевой межэлектродный зазор (по крайней мере теоретически), используя конфигурацию, показанную на рис. 6.7, в которой эмиттер и коллектор компланарны, а напротив них расположен третий электрод — ускоряющий.

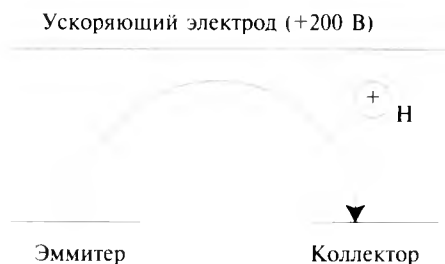


Рис. 6.7. Схема вакуумного диода с фактически нулевым межэлектродным зазором

Пусть между эмиттером и ускоряющим электродом приложено напряжение порядка 200 В. Наличие магнитного поля, направленного перпендикулярно плоскости рисунка, приводит к тому, что направление движения электронов искривляется от ускоряющего электрода в сторону коллектора. Эффективная постоянная



пространственного заряда для такого устройства будет бесконечно большой, и, таким образом, ток всегда будет равен току насыщения. Поскольку в идеальном случае электроны не достигают ускоряющего электрода, то энергия в него не вкладывается. На практике, однако, заметное количество электронов достигнет этого электрода, что приведет к определенным энергетическим потерям. Таким образом, только путем уменьшения межэлектродного пространства или использования каких-либо схем вряд ли удастся нивелировать эффект пространственного заряда.

В твердом теле дрейфовая скорость свободных электронов или других носителей ограничивается частотой соударений. Диссипируемая энергия проявляет себя как сопротивление протеканию электрического тока. Хотя в вакууме нет рассеяния электронов, тем не менее существует серьезная помеха для свободного протекания тока — электроны своим присутствием создают пространственный заряд, который препятствует их движению. Если вместо вакуума электроны будут двигаться в разреженном газе положительных ионов, то определенное рассеяние и соответствующие потери будут иметь место, но пространственный заряд будет нейтрализован и электростатическая помеха протеканию тока будет устранена. В подавляющем большинстве термоэмиссионных преобразователей пространственный заряд нейтрализуется. В следующем параграфе мы рассмотрим режимы работы термоэмиссионного диода в предположении отсутствия пространственного заряда в межэлектродном зазоре.

6.4. ДИОД БЕЗ ПОТЕРЬ С КОМПЕНСИРОВАННЫМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ

6.4.1. Межэлектродный потенциал

Для пропускания больших токов через термоэмиссионный диод необходимо нейтрализовать пространственный заряд. Остановимся на случае, когда пространственный заряд в межэлектродном пространстве отсутствует. Тогда в плоском диоде потенциал меняется линейно с изменением расстояния от эмиттера.

Если электроды внешне короткозамкнуты и термоэлектрическими эффектами можно пренебречь, то между эмиттером и коллектором отсутствует разность потенциалов: нулевой энергетический уровень (уровень Ферми) один и тот же для обоих электродов. На рис. 6.8 представлено распределение потенциала в короткозамкнутом диоде.

Через ϕ_E обозначим работу выхода эмиттера, а ϕ_C — работу выхода коллектора. Заметим, что чем больше значение ординаты, тем больше значение отрицательного потенциала (напряжения). Для того чтобы электрон покинул эмиттер, он должен как минимум иметь энергию, равную $q\phi_E$; другими словами, потенциал непосредственно у эмиттера (по отношению к уровню Ферми) равен $-\phi_E$. На рисунке представлен случай, соответствующий соотношению $\phi_E > \phi_C$.



Так как обычно принято увеличение напряжения изображать графиком, направленным вверх, то следует перевернуть рис. 6.8 (рис. 6.9). Видно, что потенциал непосредственно у коллектора выше, чем потенциал непосредственно у эмиттера, и, следовательно, при отсутствии пространственного заряда ток через диод J будет равен току насыщения $J = J_0$ (при условии, что эмиссией с коллектора можно пренебречь):

$$J_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{q\phi_E}{kT}\right). \quad (24)$$

Если эмиттер и коллектор соединены между собой через внешнюю нагрузку, как показано на рис. 6.1, то ток от генератора вызовет падение напряжения на внешней нагрузке V , что в свою очередь приведет к тому, что напряжение на зажиме эмиттера станет положительным. Распределение потенциала для этого случая представлено на рис. 6.10 и 6.11 для двух возможных соотношений между ϕ_E и $(V + \phi_C)$.

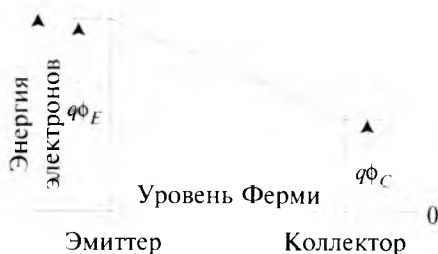


Рис. 6.8. Энергетическая диаграмма короткозамкнутого термоэмиссионного диода

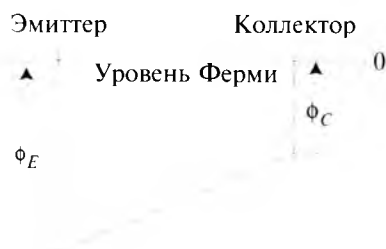


Рис. 6.9. Распределение потенциала в короткозамкнутом термоэмиссионном диоде

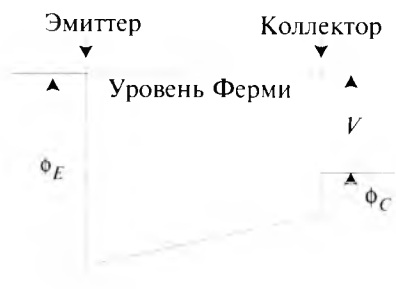


Рис. 6.10. Распределение потенциала в термоэмиссионном диоде, замкнутом на нагрузку $(V + \phi_C) < \phi_E$

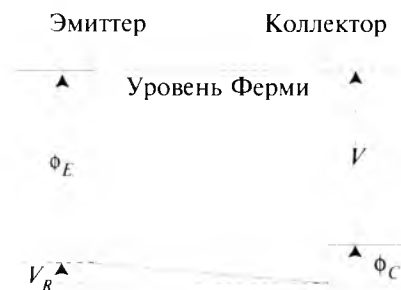


Рис. 6.11. Распределение потенциала в термоэмиссионном диоде, замкнутом на нагрузку $(V + \phi_C) > \phi_E$



До тех пор пока выполняется неравенство $|V + \phi_C| < |\phi_E|$, межэлектродный потенциал будет по-прежнему ускорять электроны и ток будет оставаться равным току насыщения J_0 .

Однако если V станет достаточно большим, чтобы нарушить приведенное выше неравенство, то между электродами возникнет задерживающий потенциал V_R

$$|V_R| = |V + \phi_C - \phi_E| = |V - \Delta V|, \quad (25)$$

где

$$\Delta V \equiv \phi_E - \phi_C. \quad (26)$$

В этом случае только электроны, которые, находясь в эмиттере, имеют энергию, превышающую суммарный потенциальный барьер $q(V + \phi_C)$, смогут достичь коллектора. Плотность тока еще описывается законом Ричардсона, но эффективный барьер теперь выше, чем прежде. Электроны эмиттера теперь должны преодолеть не только эмиссионный барьер $q\phi_E$, но также дополнительный барьер qV_R . Только электроны с энергией, превышающей $q(\phi_E + V_R) = q(\phi_C + V)$, могут достичь коллектора:

$$J = AT^2 \exp\left[-\frac{q}{kT}(V + \phi_C)\right] = AT^2 \exp\left[-\frac{q}{kT}(\phi_E + V - \Delta V)\right] = J_0 \exp\left[-\frac{q}{kT}(V - \Delta V)\right]. \quad (27)$$

6.4.2. Вольт-амперные характеристики

Вольт-амперная характеристика термоэмиссионного преобразователя показана на рис. 6.12.

Рассмотрим диод с вольфрамовым эмиттером ($\phi_E = 4,52$ эВ) и цезиевой плазмой ($\phi_C = 1,81$ эВ). Из-за конденсации цезия на коллекторе работа выхода последнего совпадает с работой выхода цезия.

Точка излома на вольт-амперной характеристике должна иметь место при $V = 4,52 - 1,81 = 2,71$ В. В эксперименте она появляется при 2,5 В, что, по крайней мере частично, объясняется термоэлектродвижущей силой, возникающей за счет разницы температур электродов.

6.4.3. Напряжение холостого хода

Если допустить, что эмитируемые электроны имеют максвелловское распределение по скоростям, что предполагает наличие некоторого количества электронов, имеющих сколь угодно большую скорость, то мы придем



к выводу, что напряжение холостого хода термоэмиссионного диода должно быть бесконечно большим, потому что только бесконечно большой задерживающий потенциал может остановить все электроны. В действительности напряжение холостого хода невелико, потому что незначительный ток высокоэнергетичных электронов с эмиттера компенсируется малыми фотоэлектрическим и термоэмиссионным токами с коллектора.

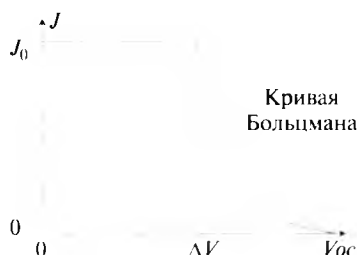


Рис. 6.12. Вольт-амперная характеристика термоэмиссионного преобразователя с компенсированным пространственным зарядом

При разомкнутой цепи (пренебрегая фотоэлектрическим и термоэлектрическим эффектами) имеем:

$$J_E = J_C; \quad (28)$$

$$|V + \phi_C| = |\phi_E|; \quad (29)$$

$$A_E T_E^2 \exp\left[-\frac{q}{kT_E}(V + \phi_C)\right] = A_C T_C^2 \exp\left[-\frac{q}{kT_C}\phi_C\right]; \quad (30)$$

$$\exp\left[-\frac{q}{kT_E}V - \frac{q}{k}\phi_C\left(\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_C}\right)\right] = \frac{A_C}{A_E}\left(\frac{T_C}{T_E}\right)^2; \quad (31)$$

$$\frac{q}{kT_E}V = -\frac{q}{k}\left(\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_C}\right)\phi_C - \ln\left[-\frac{A_C}{A_E}\left(\frac{T_C}{T_E}\right)^2\right]; \quad (32)$$

$$V = \phi_C\left(\frac{T_E}{T_C} - 1\right) - \frac{k}{q}T_E \ln\left[\frac{A_C}{A_E}\left(\frac{T_C}{T_E}\right)^2\right]. \quad (33)$$

Пример

Диод имеет эмиттер из вольфрама и коллектор из торированного вольфрама. Рабочая температура $T_E = 2500$ К и $T_C = 500$ К. Напряжение холостого хода

$$V = 2,63 \left(\frac{2500}{500} - 1 \right) - \frac{1,38 \cdot 10^{-23}}{1,6 \cdot 10^{-19}} 2500 \ln \left[\frac{30\,000}{600\,000} \left(\frac{500}{2500} \right)^2 \right] = 10,5 + 1,3 = 11,8 \text{ В}.$$

6.4.4. Максимальная выходная мощность

Вольт-амперная характеристика идеального термоэмиссионного диода с компенсированным пространственным зарядом может быть разделена на две области:

область I $|V| \leq |\phi_E - \phi_C|$, где $J = J_0$;

область II $|V| > |\phi_E - \phi_C|$, где $J = J_0 \exp \left\{ -\frac{q}{kT} [V - (\phi_E - \phi_C)] \right\}$.

В области I диод находится в режиме насыщения, в то время как в области II ток экспоненциально зависит от V . В области II график зависимости J от V имеет вид больцмановской кривой (см. рис. 6.12).

В области I мощность, выделяющаяся на нагрузке P_{out} , линейно растет с ростом выходного напряжения (увеличивающегося с ростом сопротивления нагрузки R_L). Она достигает максимума, равного $J_0(\phi_E - \phi_C)$, при $V = (\phi_E - \phi_C)$. При дальнейшем увеличении сопротивления нагрузки происходит лишь небольшое увеличение значения V , что связано с экспоненциальным уменьшением значения J . В результате выходная мощность падает. Это интуитивное заключение может быть подтверждено математически путем нахождения максимума функции (применительно к области II):

$$P_{\text{out}} = VJ = VJ_0 \exp \left\{ -\frac{q}{kT} [V - (\phi_E - \phi_C)] \right\}. \quad (34)$$

Максимум имеет место при $V = kT/q$. Даже при высокой температуре, например 2500 К, значение kT/q составляет только 0,22 В, что меньше значения, соответствующего точке перехода $(\phi_E - \phi_C)$. Это означает, что максимум соответствует значению напряжения, недопустимого в области II. Таким образом,

$$P_{\text{out max}} = J_0 (\phi_E - \phi_C). \quad (35)$$

Для цезиевого плазменного диода с эмиттером из вольфрама, рассмотренного в предыдущем примере, $\phi_E - \phi_C = 2,5$ В и при температуре 2500 К плотность тока $J_0 = 3000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Максимальная выходная мощность равна $7500 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$.



6.5. ПОТЕРИ В ВАКУУМНЫХ ДИОДАХ БЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА

6.5.1. Коэффициент полезного действия

Если термоэмиссионный генератор работает без каких-либо потерь, а подведенное тепло расходуется лишь на то, чтобы электроны покидали поверхность с нулевой скоростью, то все подведенное тепло будет истрачено на испарение электронов. В действительности испаренные электроны покидают поверхность эмиттера с некоторой кинетической энергией. Предположим на минуту, что кинетическая энергия электронов равна нулю (что не соответствует действительности), тогда подведенное к генератору тепло $P_{\text{in}} = J\phi_E$, а максимальная выходная мощность будет равна $J_0(\phi_E - \phi_C)$. Отсюда следует, что эффективность преобразования (коэффициент полезного действия)

$$\eta = \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_0(\phi_E - \phi_C)}{J_0\phi_E} = 1 - \frac{\phi_C}{\phi_E}. \quad (36)$$

Для рассматриваемого примера

$$\eta = 1 - \frac{1,81}{4,52} = 0,60. \quad (37)$$

Мы пока ничего не говорили о температуре электродов, хотя именно этот параметр определяет предельную эффективность устройства (по Карно). Неявное предположение состояло в том, что $T_E \gg T_C$, в противном случае нельзя было бы пренебрегать током эмиссии коллектора по сравнению с током эмиттера.

В реальном генераторе источник тепла в дополнение к энергии, затраченной на испарение электронов, должен компенсировать многочисленные потери. Эти потери обусловлены

- 1) тепловым излучением;
- 2) избыточной энергией эмитированных электронов;
- 3) теплопроводностью;
- 4) сопротивлением подводящих проводов.

а в случае плазменных диодов еще и

- 5) конвекционным теплообменом;
- 6) потерями на ионизацию;
- 7) внутренним сопротивлением (падением напряжения в плазме).

6.5.2. Радиационные потери

Механизм наиболее серьезных потерь связан с потерями за счет излучения горячего эмиттера.



6.5.2.1. Тепловое излучение

Уединенное абсолютно черное тело согласно закону Стефана–Больцмана излучает энергию (Вт/м^2):

$$P_r = \sigma T_E^4. \quad (38)$$

где σ — константа Стефана–Больцмана ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$). Однако излучение реальных тел не следует точно этому закону. Необходимо ввести поправочный коэффициент, называемый относительной излучательной способностью ϵ . Закон Стефана–Больцмана приобретает вид (Вт/м^2):

$$P_r = \sigma \epsilon T_E^4. \quad (39)$$

Относительная излучательная способность есть отношение энергии, излучаемой данным телом при определенной температуре, к энергии излучения абсолютно черного тела при той же температуре. Коэффициент относительной излучательной способности всегда меньше единицы.

Еще более усложняет ситуацию то обстоятельство, что ϵ зависит от частоты излучения. Можно использовать усредненные данные по широкому спектральному интервалу и ввести интегральный коэффициент относительной излучательной способности, который не будет зависеть от частоты излучения, но при этом следует помнить, что он справедлив только для рассмотренного спектрального интервала. Тела, излучение которых описывается не зависящим от частоты коэффициентом, называются серыми. Как видно из рис. 6.13, интегральная излучательная способность зависит от температуры. Относительную излучательную способность, определенную для узкого спектрального интервала, называют спектральной излучательной способностью ϵ_λ .

Если эмиттер расположен вблизи другого объекта (например, коллектора термоэмиссионного преобразователя), реальная излучательная способность изменяется. Нас, в частности, интересует оценка радиационного обмена между плоским эмиттером и плоским коллектором, расположенными настолько близко, что их можно рассматривать как две бесконечные параллельные плоскости. Падающее на поверхность излучение может проникнуть через нее (если материал полупрозрачный или прозрачный), отразиться или поглотиться. В интересующем нас случае материал является непрозрачным и не пропускает излучение.

Отражение может быть зеркальным (как от зеркала), диффузным или комбинированным. Мы остановимся только на случае диффузного отражения. Часть излучения, которая не отразилась, поглощается и ее значение определяется коэффициентом поглощения α .

В равновесных условиях согласно закону Кирхгофа излучательная способность поверхности должна быть равна ее поглощательной способности, т. е.

$$\epsilon = \alpha. \quad (40)$$



Когда излучение горячего эмиттера попадает на коллектор, то доля этого излучения $\alpha_C = \epsilon_C$ поглощается коллектором, а доля $1 - \alpha_C$ возвращается на эмиттер. На эмиттере часть излучения тоже поглощается, а часть возвращается на коллектор. Излучение продолжает «блуждать» между двумя пластинами, меняя кажущуюся излучательную способность эмиттера. Эффективная излучательная способность ϵ_{eff} определяется внешними условиями вокруг излучающего тела.

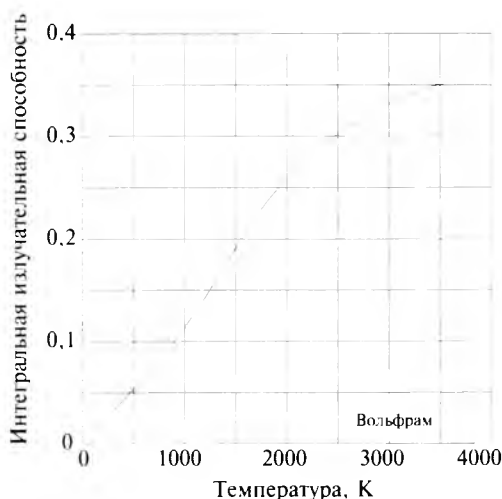


Рис. 6.13. Зависимость интегральной излучательной способности вольфрама от температуры

Ясно, что если излучатель окружен идеальным зеркалом, то его эффективная излучательная способность равна нулю — вся излученная энергия возвращается к нему. Эффективная излучательная способность эмиттера (в терминах излучательных способностей эмиттера и коллектора) может быть вычислена путем суммирования долей энергии, поглощаемой коллектором в процессе ее «блуждания». В задаче 6.1 предлагается провести такие вычисления. Результатом является выражение

$$\epsilon_{\text{eff} E} = \frac{1}{1 \epsilon_E + 1 \epsilon_C - 1}. \quad (41)$$

В случаях, когда эмиттер представляет собой уединенное тело или окружено абсолютно черным телом (обе ситуации соответствуют единичной поглощательной способности и, следовательно, единичной излучательной способности [$\epsilon_C = 1$]), предыдущее уравнение сводится к уравнению

$$\epsilon_{\text{eff} E} = \epsilon_E, \quad (42)$$



т. е. эффективная излучательная способность равна интегральной излучательной способности эмиттера.

Заметим также, что эффективная излучательная способность коллектора выражается как

$$\epsilon_{\text{eff } C} = \frac{1}{1/\epsilon_C + 1/\epsilon_E - 1} = \epsilon_{\text{eff } E}. \quad (43)$$

Таким образом, две пластины, находящиеся достаточно близко одна от другой, имеют одинаковую эффективную излучательную способность.

Пример

Рассмотрим вольфрамовую пластину, нагретую до температуры 2500 К и имеющую интегральную излучательную способность $\epsilon_E = 0,33$. Она расположена около другой металлической пластины, чья интегральная излучательная способность $\epsilon_C = 0,2$. По приведенной выше формуле можно вычислить эффективную излучательную способность для обеих пластин, которая составляет 0,14.

Плотность мощности излучения с поверхности эмиттера, обращенной к коллектору,

$$P_r = \sigma \epsilon_{\text{eff}} (T_E^4 - T_C^4). \quad (44)$$

Обычно коллектор имеет температуру, существенно меньшую, чем эмиттер, но тем не менее он довольно горячий. Предположим, что $T_C = 1800$ К. В этом случае для плотности мощности излучения (используя вычисленное значение $\epsilon_{\text{eff}} = 0,14$) получим 226 700 Вт/м².

При $T_C \ll T_E$ уравнение (44) сводится к

$$P_r = \sigma \epsilon_{\text{eff}} T_E^4, \quad (45)$$

и температурой коллектора можно пренебречь.

6.5.2.2. Коэффициент полезного действия с учетом только радиационных потерь

Из анализа уравнения (36), а также из общих соображений о работе термоэмиссионного преобразователя можно прийти к выводу, что при фиксированной работе выхода коллектора ϕ_C , чем больше работа выхода эмиттера ϕ_E , тем выше КПД устройства. Однако при учете тепловых потерь ситуация меняется. Фактически имеется некоторое значение ϕ_E , при котором КПД максимален.

Давайте вернемся к вольфрамовому эмиттеру при температуре 2500 К. При этой температуре плотность тока эмиссии с поверхности вольфрама составляет 3000 А/м². Если коллектор покрыт цезием, то выходное напряжение будет около 2,5 В, а



удельная выходная мощность будет равна 7.5 кВт/м^2 . Для того чтобы поддерживать эмиссию 3000 А/м^2 , вольфрамовый эмиттер должен потреблять тепловую мощность, равную $3000 \cdot 4.52 \approx 14 \text{ кВт}$. Для простоты предположим, что эмиттер излучает только в сторону коллектора. Противоположная сторона эмиттера обращена к источнику тепла, который полностью отражает тепло, приходящее от эмиттера. Тогда, как следует из примера, рассмотренного в предыдущем подпункте, мощность излучения эмиттера в сторону холодного коллектора будет составлять около 310 кВт . Это приводит к весьма малому значению коэффициента полезного действия, равному $7.5/(310 + 14) = 0.023$. Если учесть, что в действительности потери существенно больше, может показаться, что практически нет надежды на создание приемлемого термоэмиссионного преобразователя. Но это не так!

Из-за высокой работы выхода ϕ вольфрама для получения значительных токов эмиссии необходима высокая температура, что вызывает большие потери на излучение, интенсивность которого зависит от температуры как T^4 . Для решения проблемы надо искать материалы, способные обеспечить большие токи эмиссии при относительно низких температурах, т. е. материалы с низкой работой выхода ϕ_E . Это уменьшит радиационные потери, но одновременно приведет к уменьшению выходной мощности, которая пропорциональна $\phi_E - \phi_C$. Какой из эффектов превалирует?

Удельная выходная мощность

$$P_l = J_0 (\phi_E - \phi_C), \quad (46)$$

в то время как подводимая тепловая мощность (пренебрегаем всеми механизмами потерь, за исключением радиационных) определяется суммой мощностей, необходимых для эмиссии электронов $J_0 \phi_E$ и для компенсации радиационных потерь $\sigma \epsilon_{\text{eff}} T_E^4$. Таким образом, коэффициент полезного действия

$$\eta = \frac{J_0 (\phi_E - \phi_C)}{J_0 \phi_E + \sigma \epsilon_{\text{eff}} T_E^4} = \frac{\phi_E - \phi_C}{\phi_E + \frac{\sigma}{A_E} \epsilon_{\text{eff}} T_E^2 \exp\left(\frac{q}{k T_E}\right)}, \quad (47)$$

Здесь мы подставили в качестве J_0 выражение из уравнения Ричардсона.

Теперь мы можем использовать полученную формулу для того, чтобы провести численный эксперимент. Возьмем произвольную работу выхода коллектора, ϕ_C (в этом примере 1.81 В) и температуру эмиттера T_E . Примем также для постоянной эмиссии¹⁾ A_E значение $600\,000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$. Как и в предыдущих примерах, возьмем $\epsilon_{\text{eff}} = 0.14$.

¹⁾ Постоянная эмиссии зависит от выбранного материала эмиттера, в то время как у нас свободной переменной является ϕ_E . Поэтому, строго говоря, не совсем корректно использовать фиксированное значение A_E , изменяя величину ϕ_E . Мы поступили так для примера.

Из рис. 6.14 видно, что для получения максимального коэффициента полезного действия эмиттер, находящийся при температуре 2500 К, должен иметь работу выхода около 3,3 В, а при температуре 2000 К работа выхода должна составлять около 2,7 В.

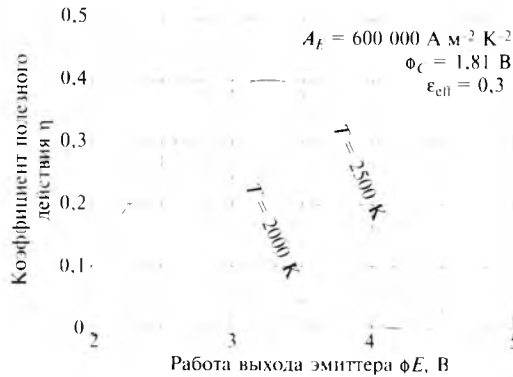


Рис. 6.14. Коэффициент полезного действия термоэмиссионного преобразователя при заданной температуре эмиттера в зависимости от работы выхода эмиттера

6.5.3. Избыток энергии электронов

Хвост функции распределения электронов по энергиям в эмиттере спадает экспоненциально. Для того чтобы покинуть эмиттер, электронам достаточно энергии, равной $q\Phi_E$. Избыток проявляется в виде кинетической энергии свободных электронов. Так как эта энергия, во-первых, должна быть обеспечена за счет подвода тепла и, во-вторых, она не преобразуется в электрическую, то она является составной частью потерь. Усредненный избыток энергии эмитированных электронов составляет от $2,0kT_E$ до $2,5kT_E$. Поэтому при плотности тока J_0 (А/м²) примерно $2J_0 kT_E/q$ (Вт/м²) удельной мощности теряются и возвращаются в виде тепла, когда электроны сталкиваются с коллектором.

С учетом этого вида потерь коэффициент полезного действия генератора

$$\eta = \frac{\Phi_E - \Phi_C}{\Phi_E + 2 \frac{k}{q} T_E + \frac{\sigma}{A_E} \epsilon_{\text{эф}} T_E^2 \exp\left(\frac{q}{kT_E} \Phi_E\right)}. \quad (48)$$

6.5.4. Теплопроводность

Через конструкцию, которая поддерживает эмиттер, неизбежно будет отводиться некоторое количество тепла. Источник тепла должен будет восполнять эти потери, что приведет к увеличению потребляемой тепловой



мощности на величину Q_E и выражение для коэффициента полезного действия устройства примет вид

$$\eta = \frac{\phi_E - \phi_C}{\phi_E + 2 \frac{k}{q} T_E + \frac{Q_E}{J_0} + \frac{\sigma}{A_E} \epsilon_{\text{эф}} T_E^2 \exp\left(\frac{q}{k T_E} \phi_E\right)} \quad (49)$$

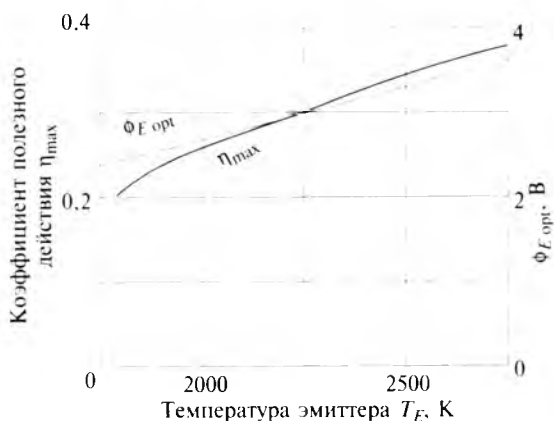


Рис. 6.15. Зависимость коэффициента полезного действия и оптимальной работы выхода от температуры эмиттера при $A_E = 600\,000 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}^{-2}$, $\phi_C = 1,81 \text{ В}$, $\epsilon_{\text{эф}} = 0,3$

6.5.5. Сопротивление подводящих проводов

Сопротивление подводящих проводов R_{int} приводит к диссипации энергии $I^2 R_{\text{int}} = J_0^2 S^2 R_{\text{int}}$ (Вт) и тем самым уменьшает мощность, выделяющуюся на нагрузке. В приведенном соотношении S — площадь эмиттера. Выражение для коэффициента полезного действия принимает вид

$$\eta = \frac{\phi_E - \phi_C - J_0 S^2 R_{\text{int}}}{\phi_E + 2 \frac{k}{q} T_E + \frac{Q_E}{J_0} + \frac{\sigma}{A_E} \epsilon_{\text{эф}} T_E^2 \exp\left(\frac{q}{k T_E} \phi_E\right)} \quad (50)$$

6.6. РЕАЛЬНЫЕ ВАКУУМНЫЕ ДИОДЫ

В реальном вакуумном термоэмиссионном преобразователе ток короткого замыкания жестко ограничен пространственным зарядом электронов. Вольт-амперная характеристика преобразователя такого типа представлена на рис. 6.16 вместе с идеальной вольт-амперной характеристикой диода аналогичной конструкции, в котором неким волшебным образом удалось устранить пространственный заряд.

Для того чтобы уменьшить эффект ограничения тока, связанный с отрицательным пространственным зарядом, желательно сделать межэлектродный зазор как можно меньше. Однако технически очень трудно изготовить устройство с межэлектродным зазором меньше 10 мкм. Но даже в этом случае пространственный заряд ограничит ток до такой степени, что удельная выходная мощность не превысит 20 кВт/м^2 (2 Вт/см^2), что на порядок величины меньше, чем требуется для практических приложений. Именно это обстоятельство объясняет причину, по которой вакуумные диоды не нашли практического применения. Решение проблемы, состоящее в нейтрализации влияния пространственного заряда, обсуждается ниже.

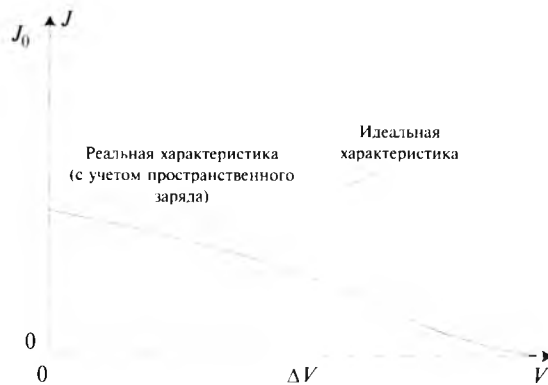


Рис. 6.16. Ухудшение характеристики вакуумного диода, связанное с пространственным зарядом

Корректный анализ вольт-амперных характеристик вакуумного диода достаточно сложен. Впервые он был представлен Ленгмюром¹⁾ в 1913 г. Мы опустим этот частный вопрос, тем более что, как было замечено ранее, вакуумные диоды, по-видимому, не имеют большого будущего.

6.7. ПЛАЗМЕННЫЕ ДИОДЫ

Вакуумный диод без пространственного заряда — всего лишь идеализация, поскольку единственный практический способ устранить пространственный заряд состоит в замене вакуума на ионный газ низкого давления. Для создания ионов можно заполнить диод нейтральным газом низкого давления, а

¹⁾ Ирвинг Ленгмюр был выдающимся ученым, который, работая в компании General Electric, внес громадный вклад в развитие физики термоэлектронных процессов. Ленгмюр, кроме того, ввел в техническую лексику слово «плазма», а также предложил методы искусственного вызывания дождя. В 1932 г. он получил Нобелевскую премию по химии за «открытия и изобретения в области химии поверхности».



затем произвести его ионизацию. Нас интересуют два механизма ионизации, а именно: поверхностная ионизация и столкновительная ионизация (иначе, ионизация за счет соударений).

Влияние на работу плазменных диодов паров цезия, используемых в большинстве такого рода устройств, можно свести к пяти основным факторам:

- 1) ионы цезия могут компенсировать отрицательный пространственный заряд в межэлектродном пространстве;
- 2) атомы цезия конденсируются на электродах, изменяя их эффективную работу выхода предсказуемым образом;
- 3) атомы и ионы цезия рассеивают электроны, тем самым препятствуя их плавному движению от эмиттера к коллектору;
- 4) неупругие столкновения электронов с атомами цезия могут приводить к ионизации последних, что увеличивает ионный ток;
- 5) тепловая конвекция паров цезия увеличивает потери в диоде.

При относительно низкой концентрации паров цезия существенными являются только первые два фактора, и речь идет о плазменных диодах низкого давления. В противном случае мы имеем дело с плазменными диодами высокого давления, которые способны работать при высоких удельных мощностях (свыше 300 кВт/м², или 30 Вт/см²).

Цезиевый пар, который служит для создания ионов, получают путем испарения цезия, содержащегося в специальном резервуаре, температура которого T_r может быть подобрана таким образом, чтобы установилось требуемое давление паров цезия p_{Cs} . Эмпирическое выражение, связывающее температуру T_r и равновесное давление паров p_{Cs} (Па), имеет вид

$$p_{Cs} = \frac{32,6 \cdot 10^9}{\sqrt{T_r}} \exp\left(-\frac{8910}{T_r}\right). \quad (51)$$

Испарение цезия, будучи тепловым эффектом, должно подчиняться закону Больцмана

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_r}\right), \quad (52)$$

где $p_0 = 10^9$ Па.

Чаще всего энтальпия испарения цезия принимается равной 73,2 МДж/кмоль, что соответствует 0,75 эВ.

Давление p_{Cs} определяет:

- 1) степень покрытия поверхности электродов цезием, т. е. их работу выхода ϕ ;



- 2) степень компенсации пространственного заряда, измеряемую параметром β .

Мы собираемся показать, что случай $\beta = 1$ соответствует точной компенсации пространственного заряда, $\beta < 1$ — частичной компенсации (электронная плазма или недокомпенсированный режим), когда имеется избыток электронов, $\beta > 1$ — избыточной компенсации (ионная плазма, или перекомпенсированный режим), для которой характерен избыток ионов.

6.7.1. Адсорбция цезия

Термоэлектронная эмиссия относится к поверхностным явлениям, поэтому неудивительно, что частичное покрытие поверхности электрода цезием приводит к изменению работы выхода ϕ , точное значение которой будет зависеть от степени покрытия θ .

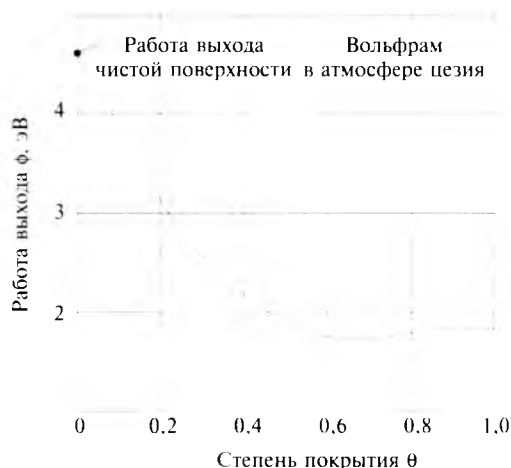


Рис. 6.17. Влияние адсорбции цезия вольфрамом на работу выхода

В качестве примера на рис. 6.17 приведена кривая, демонстрирующая влияние степени покрытия поверхности вольфрама цезием на работу выхода (работа выхода чистой поверхности вольфрама равна 4,52 эВ). Интересно отметить, что в области $\theta = 0,6$ работа выхода вольфрамового электрода, покрытого цезием, меньше, чем работа выхода чистого цезия, которая равна 1,81 эВ. Минимальное значение работы выхода вольфрама, покрытого цезием, составляет 1,68 эВ, что ниже работы выхода любого чистого металла. Комбинация вольфрам-цезий проявляет свойства, характерные для эвтектики¹⁾.

¹⁾ Слово «эвтектика» обычно применяют к сплаву, который имеет низшую точку плавления по сравнению со всеми сплавами из тех же составляющих.



Степень покрытия зависит от температуры поверхности и давления паров цезия. Чем выше температура, тем меньше степень покрытия. Следовательно, θ имеет тенденцию быть более высокой на холодном эмиттере по сравнению с горячим коллектором.

Очевидно, что степень покрытия очень чувствительна к давлению паров цезия p_{Cs} . Изменение давления является основным способом достижения такого значения ϕ , которое заложено в конструкции прибора. Как мы видели, p_{Cs} можно легко регулировать путем изменения температуры T_r резервуара с жидким цезием.

Соотношение между ϕ и θ может представлять академический интерес, но не стоит переоценивать его пользу для моделирования поведения плазменного диода, поскольку не существует простых способов измерения величины θ . Лучше иметь зависимость ϕ от параметров, которые могут быть легко измерены. Приближенная зависимость работы выхода типичного вольфрамового электрода от отношения температуры электрода T к температуре цезиевого резервуара T_r , имеющая приемлемую точность для значений $T/T_r > 2$, но не воспроизводящая минимум ϕ , который имеет место в окрестности этого значения, и полезная для общего моделирования и решения частных задач, имеет вид:

$$\phi = 9,499 - 9,9529 T/T_r + 4,2425 (T/T_r)^2 - 0,67592 (T/T_r)^3 + 0,03709 (T/T_r)^4. \quad (53)$$

При использовании этой формулы необходимо соблюдать аккуратность, чтобы не получить значения ϕ , превышающие значение работы выхода для чистого вольфрама, равное 4,52 В. Если получены большие значения (что свидетельствует о том, что вычисления проведены за рамками допустимого интервала), следует принять значение ϕ равным 4,52 В независимо от отношения T/T_r . Аналогично для $T/T_r < 1,9$ следует принимать ϕ равным 1,81 В.

Величина ϕ сильно зависит от отношения T/T_r , но вместе с тем она слабо зависит от абсолютного значения T_r . Поэтому приведенной выше формуле нельзя доверять при проведении точных расчетов в условиях, когда T_r сильно меняется.

Обозначения

При анализе работы плазменных диодов используется более сложная система обозначений, поскольку наряду с электронными токами необходимо принимать во внимание ионные токи.

При рассмотрении диода низкого давления приходится иметь дело с четырьмя токами:

- 1) J_{eE} — электронный ток от эмиттера к коллектору;
- 2) J_{eC} — электронный ток от коллектора к эмиттеру;
- 3) J_{iE} — ионный ток от эмиттера к коллектору, появляющийся вследствие поверхностной ионизации цезия на эмиттере;



Продолж. обозначений

4) J_{iC} — ионный ток от коллектора к эмиттеру, являющийся результатом поверхностной ионизации цезия на коллекторе.

Как электронный, так и ионный ток относится к термоэмиссионным явлениям на электродах. Первый подчиняется закону Ричардсона, обсуждавшемуся выше, второй — закону, который мы выведем в одном из следующих параграфов. Только в условиях насыщения весь ток эмиссии достигает противоположного электрода. Для того чтобы отличать ток насыщения, будем приписывать соответствующей величине подстрочный индекс «0». Например, ионный ток насыщения, генерируемый эмиттером, обозначим через J_{iE0} .

Ток через нагрузку описывается выражением

$$J_L = J_{eE} - J_{eC} - J_{iE} + J_{iC}. \quad (54)$$

Токи с коллектора на эмиттер будем называть обратной эмиссией.

6.7.2. Поверхностная ионизация

Взглянув на периодическую таблицу элементов, можно прийти к выводу, что потенциал ионизации щелочных металлов (группа I) меньше, чем потенциал ионизации элементов, расположенных в других группах. Очевидно также, что потенциал ионизации любого элемента в данной группе имеет тенденцию уменьшаться с увеличением атомного номера элемента. Следовательно, можно ожидать, что франций, расположенный в левом нижнем углу таблицы, должен иметь наименьший потенциал ионизации. Однако именно цезию, его ближайшему соседу сверху, принадлежит рекордно низкое значение потенциала, равное 3,89 эВ. Это обстоятельство является одной из причин, по которой цезий (чистый или с какими-либо добавками) так широко используется для нейтрализации пространственного заряда.

Пары цезия могут подвергаться поверхностной ионизации просто при соприкосновении с горячей металлической поверхностью при условии, что материал поверхности имеет работу выхода большую, чем потенциал ионизации атома цезия. Это условие выполняется для вольфрама (рис. 6.18).

В металле много незанятых энергетических уровней, расположенных выше уровня Ферми. Согласно классической механике электрон, принадлежащий атому в газовой фазе, может покинуть атом и перейти на один из свободных уровней в расположенном поблизости металле, если электрон обладает энергией, превышающей потенциал ионизации $\phi_{\text{ион}}$. Другими словами, электрон должен сначала сам освободиться из исходного атома цезия. Согласно квантовой механике вероятность того, что электрон даже с энергией, меньшей потенциала ионизации, может путем туннелирования мигрировать в металл, отлична от нуля. Атом «самопроизвольно» ионизируется при условии, что он находится достаточно близко



от поверхности металла и $\phi_{\text{ion}} < \phi_E$. Напомним, что «контакт» атома с горячей поверхностью фактически подразумевает, что атом расположен на некотором определенном расстоянии от поверхности.

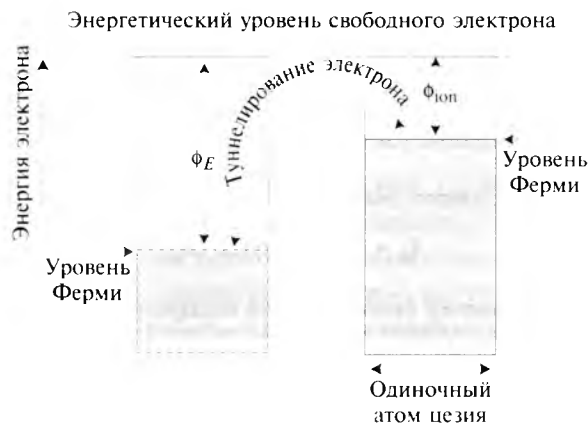


Рис. 6.18. Энергетическая диаграмма атома вблизи поверхности

Не следует путать потенциал ионизации (3,89 эВ) цезия с его работой выхода (1,81 эВ). Первый представляет собой энергию, необходимую для того, чтобы внешний (валентный) электрон покинул атом, в то время как вторая, равна энергии электрона проводимости, которая позволит ему покинуть твердое тело.

6.7.3. Ионная термоэмиссия

Выведем выражение для термоэмиссионного ионного тока, появляющегося в результате поверхностной ионизации паров цезия, обсуждавшейся выше. При поверхностной ионизации захватывается электрон атома цезия, а соответствующий ион освобождается.

В одномерном приближении поток атомов, движущихся в любом из двух возможных направлений

$$\Phi = \frac{1}{2} nv. \quad (55)$$

Коэффициент $1/2$ связан с тем, что половина атомов движется в одном направлении, а вторая половина — в противоположном.

Так как $1/2 m_{\text{Cs}} v^2 = 1/2 k T_{\text{Cs}}$ (здесь T_{Cs} — температура газа, состоящего из атомов цезия), то скорость

$$v = \sqrt{\frac{kT_{Cs}}{m_{Cs}}}, \quad (56)$$

где m_{Cs} — масса атома цезия. Теперь поток можно представить в виде

$$\Phi = \frac{n}{2} \sqrt{\frac{kT_{Cs}}{m_{Cs}}}. \quad (57)$$

Для идеального газа имеем $n = p_{Cs}/kT_{Cs}$ и, следовательно,

$$\Phi = p_{Cs} \sqrt{\frac{1}{4m_{Cs}kT_{Cs}}}. \quad (58)$$

В трехмерном случае правильное выражение для потока записывается в виде

$$\Phi = p_{Cs} \sqrt{\frac{1}{2\pi m_{Cs}kT_{Cs}}}. \quad (59)$$

Газ в межэлектродном пространстве состоит из электронов и тяжелых частиц двух видов: атомов и ионов (имеющих практически одну и ту же массу m_{Cs}). Следовательно, поток, который мы вычисляем, является суммой потока ионов Φ_i и потока нейтральных атомов Φ_n и уравнение (59) можно переписать в виде

$$\Phi_i + \Phi_n = p_{Cs} \sqrt{\frac{1}{2\pi m_{Cs}kT_{Cs}}}. \quad (60)$$

В нашем случае ионизация нейтральных атомов происходит за счет тепловой энергии и подчиняется закону Больцмана:

$$\frac{\Phi_i}{\Phi_n} \propto \exp\left[\frac{q}{kT}(\phi - \phi_{\text{ion}})\right], \quad (61)$$

где T — температура электрода; ϕ — работа выхода; ϕ_{ion} — потенциал ионизации атома цезия.

Для цезия коэффициент пропорциональности принимается равным $1/2$ и, следовательно,

$$\frac{\Phi_i}{\Phi_n} = \frac{1}{2 \exp\left[\frac{q}{kT}(\phi_{\text{ion}} - \phi)\right]}. \quad (62)$$

Полученное выражение известно как уравнение Саха–Ленгмюра. При $\phi < \phi_{\text{ion}}$ ионизация не прекращается полностью, однако она быстро уменьшается с уменьшением величины ϕ .

Нас интересует не отношение Φ_i к Φ_n , а отношение Φ_i к полному потоку тяжелых частиц, т. е. $\Phi_i + \Phi_n$:



$$\frac{\Phi_i}{\Phi_i + \Phi_n} = \frac{1}{1 + \frac{\Phi_n}{\Phi_i}} = \frac{1}{1 + 2 \exp \left[\frac{q}{kT} (\phi_{\text{ion}} - \phi) \right]}. \quad (63)$$

Из уравнений (63) и (60) можно получить

$$\Phi_i = \frac{p_{Cs}}{\sqrt{2\pi m_{Cs} k T_{Cs}} \left[1 + 2 \exp \left(\frac{q (\phi_{\text{ion}} - \phi)}{kT} \right) \right]}, \quad (64)$$

$$J_i = \frac{qp_{Cs}}{\sqrt{2\pi m_{Cs} k T_{Cs}} \left[1 + 2 \exp \left(\frac{q (\phi_{\text{ion}} - \phi)}{kT} \right) \right]}. \quad (65)$$

Последнее выражение представляет собой ионный ток насыщения, эмитируемый горячим электродом, находящимся в атмосфере паров цезия.

6.7.4. Условия нейтрализации пространственного заряда

Цезиевые пары вводятся в диод с целью нейтрализации отрицательного пространственного заряда, возникающего в результате движения электронов от эмиттера к коллектору. В предыдущем пункте мы показали, что наличие газа, состоящего из атомов цезия, приведет к появлению в устройстве ионного тока. Рассмотрим вопрос о значении ионного тока, которое позволит компенсировать пространственный заряд электронов.

Средняя тепловая скорость ионов и электронов дается следующими выражениями:

$$v_i = \sqrt{\frac{kT_i}{m_i}}, \quad (66)$$

$$v_e = \sqrt{\frac{kT_e}{m_e}}. \quad (67)$$

Плотности ионного и электронного токов (в предположении $T \equiv T_e = T_i$) соответственно равны:

$$J_i = qn_i v_i = qn_i \sqrt{\frac{kT}{m_i}}, \quad (68)$$

$$J_e = qn_e v_e = qn_e \sqrt{\frac{kT}{m_e}}, \quad (69)$$

а их отношение

$$\frac{J_i}{J_e} = \frac{n_i}{n_e} \sqrt{\frac{m_e}{m_i}}. \quad (70)$$

Для нейтрализации пространственного заряда концентрация электронов должна быть равна концентрации ионов, т. е. $n_e = n_i$. Тогда

$$J_i = \sqrt{\frac{m_e}{m_i}} J_e = \frac{J_e}{492}. \quad (71)$$

Следовательно, при

$$J_i > \frac{J_e}{492} \quad (72)$$

в плазме будет избыток ионов. Если приведенное неравенство не выполняется, плазма оказывается «обогащенной» электронами и отрицательный пространственный заряд не нейтрализуется.

Удобно ввести параметр компенсации

$$\beta = \frac{492 J_i}{J_e}. \quad (73)$$

При $\beta < 1$ отрицательный пространственный заряд компенсирован не полностью (недокомпенсированный режим, или режим с избытком электронов), при $\beta > 1$ отрицательный пространственный заряд полностью нейтрализован (перекompенсированный режим, или режим с избытком ионов).

6.7.5. Вольт-амперные V, J -характеристики

Выше было показано, что отрицательный пространственный заряд, обусловленный электронным током J_e , может быть нейтрализован ионным током J_i значение которого примерно в 500 раз меньше. Такое положение вызвано тем, что ионы цезия в 500 раз «медленнее» электронов. Малый ионный ток, необходимый для нейтрализации отрицательного пространственного заряда, незначительно влияет на выходной ток устройства. Фактически можно пренебречь влиянием J_i на выходной ток при условии $\beta < 10$, что эквивалентно условию $J_i < J_e/50$. Однако очень часто ионный ток значительно превышает значение, требуемое для компенсации отрицательного пространственного заряда, и его следует принимать во внимание при расчете V, J -характеристик диода. В большинстве случаев обратная эмиссия с коллектора пренебрежимо мала из-за его низкой температуры. Но это не всегда справедливо. Бывают случаи, когда обратный ток эмиссии J_{eC} необходимо учитывать. То же самое можно сказать и про те редкие случаи, когда ионный ток эмиссии с коллекто-



ра J_{iC} имеет заметное значение. В общем случае ток нагрузки J_L должен быть выражен как

$$J_L = J_{eE} - J_{eC} - J_{iE} + J_{iC}. \quad (74)$$

Каждый из токов, фигурирующих в (74), может быть записан в виде:

	$V < \Delta V$	$V > \Delta V$
J_{eE}	J_{eE_0}	$J_{eE_0} \exp \left[-\frac{q}{kT_E} (V - \Delta V) \right]$
J_{eC}	$J_{eC_0} \exp \left[-\frac{q}{kT_C} (\Delta V - V) \right]$	J_{eC_0}
J_{iE}	$J_{iE_0} \exp \left[-\frac{q}{kT_E} (\Delta V - V) \right]$	J_{iE_0}
J_{iC}	J_{iC_0}	$J_{iC_0} \exp \left[-\frac{q}{kT_C} (V - \Delta V) \right]$

При этом сделаны предположения:

- 1) межэлектродный пространственный заряд либо равен нулю, либо положителен, т. е. $\beta \geq 1$;
- 2) если межэлектродный пространственный заряд положителен, то он недостаточно велик, чтобы серьезно ограничить ионные токи. Это допущение часто нарушается, и ионные токи при $V > \Delta V$ могут быть значительно меньше, чем вычисленные по приведенным выше формулам.

Для того чтобы проиллюстрировать некоторые режимные условия, рассмотрим диод с вольфрамовыми электродами. Пусть температуры эмиттера и коллектора равны соответственно 1800 и 700 К. Изменение температуры резервуара с цезием дает возможность получить выбранные значения β . Зависимости, вычисленные для значений β , равных 1, 10 и 100, представлены на рис. 6.19, 6.20 и 6.21.

Кривая на рис. 6.19 соответствует случаю, когда температура резервуара с цезием равна 580 К, что обеспечивает практически точную компенсацию пространственного заряда. В этом случае V, J -характеристика представляет собой характеристику идеального вакуумного диода (диода без пространственного заряда). Ни ионные токи, ни обратная эмиссия не играют роли.

При β порядка 10 ионный ток становится достаточно большим, чтобы оказывать влияние на характеристики устройства. При большом напряжении на

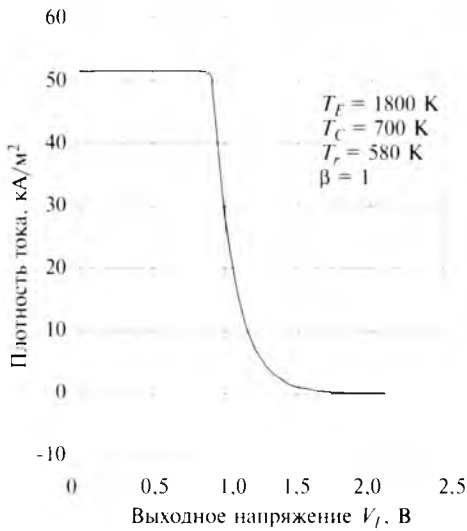


Рис. 6.19. При $\beta = 1$ единственный существенный ток — электронный ток с эмиттера

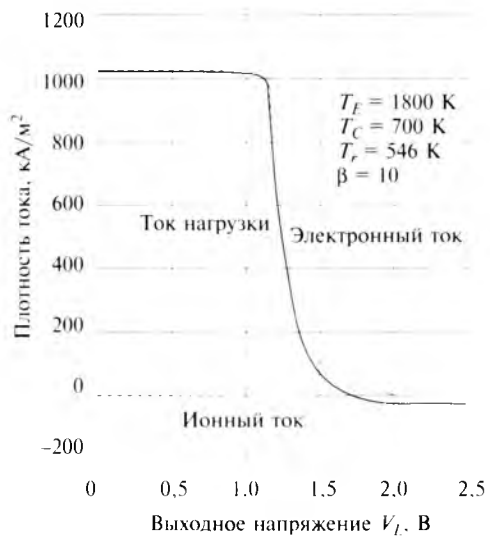


Рис. 6.20. При $\beta = 10$ ионный ток начинает влиять на значение выходного тока, который при большом выходном напряжении принимает отрицательное значение

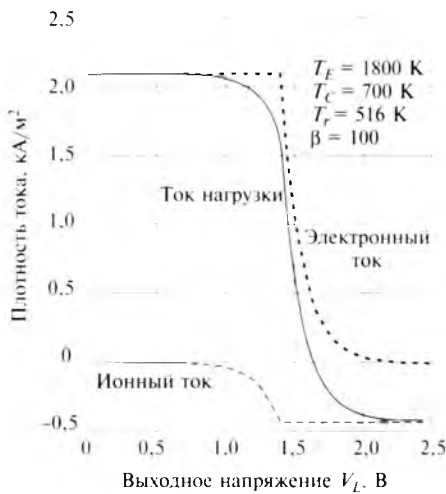


Рис. 6.21. При $\beta = 100$ ионный ток существенно влияет на выходной ток

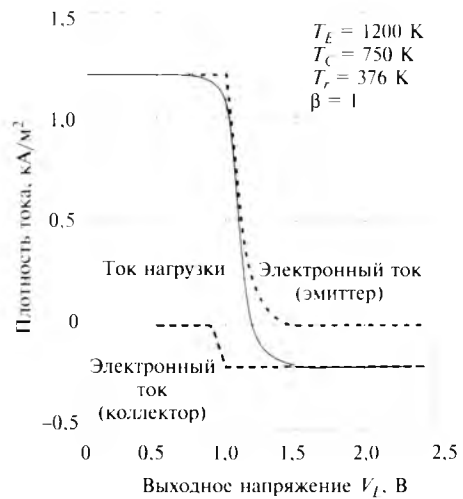


Рис. 6.22. При температуре эмиттера, недостаточно большой по сравнению с температурой коллектора, обратная эмиссия становится существенной



нагрузке ионный ток доминирует и выходной ток меняет свое направление. Наконец, при β порядка 100 вычисленное значение ионного тока становится очень большим. В действительности по результатам измерений должно быть, по-видимому, получено меньшее значение ионного тока, поскольку в наших расчетах не учитывается положительный пространственный заряд, образование которого приведет к серьезному ограничению ионного тока.

Понижая температуру эмиттера до 1200 К и одновременно поднимая температуру коллектора до 750 К, мы создаем условия, при которых обратная эмиссия становится существенной (рис. 6.22). Работа выхода коллектора при этих условиях равна 1,81 эВ (благодаря 100 %-ному цезиевому покрытию), поэтому естественно, что с него эмитируется большой электронный ток, в то время как работа выхода более горячего эмиттера все еще достаточно велика и составляет 2,82 эВ.

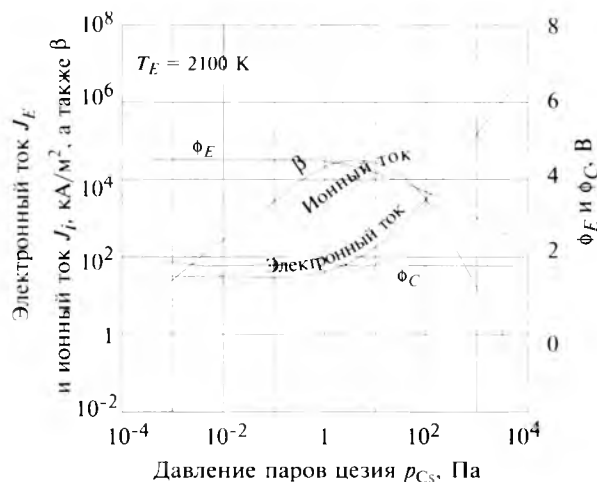


Рис. 6.23. Зависимость электронного и ионного токов от давления паров цезия

Те, кто внимательно изучил три V, J -характеристики на рис. 6.19–6.21, могут заметить очевидный парадокс. Кажется, что увеличение температуры резервуара с цезием (и, следовательно, повышение давления паров цезия) должно приводить к увеличению значения β , поскольку большее количество пара цезия может быть ионизовано, что в свою очередь будет способствовать увеличению ионного тока. Тем не менее для увеличения значения β необходимо уменьшать температуру T_r . Для понимания сложившейся ситуации обратимся к рис. 6.23.

При относительно высокой температуре эмиттера 2100 К конденсация паров цезия на нем незначительна до тех пор, пока давление паров не достигнет значения порядка 1 Па. Работа выхода эмиттера остается на уровне, соответ-

ствующем работе выхода с поверхности чистого металла 4,52 эВ, и, следовательно, электронный ток эмиссии относительно мал и практически не меняется. С другой стороны, в этом диапазоне низких давлений паров цезия ионный ток пропорционален величине p_{Cs} , т. е. он растет с ростом p_{Cs} . Величина β , будучи пропорциональна J_i / J_e , также растет. Когда давление паров превысит 1 Па, ϕ_E начинает уменьшаться, приводя к экспоненциальному росту J_E . Но так как ϕ_E падает, разность $(\phi_E - \phi_{ion})$ уменьшается, в результате снижается скорость ионизации газа. Ионный ток уменьшается, вызывая уменьшение β . Таким образом, зависимость β от p_{Cs} имеет немонотонный характер. В нашем примере величина β достигает максимума в окрестности $p_{Cs} = 8$ Па. Рис. 6.19–6.21 соответствуют диапазону изменения β , когда этот параметр падает с увеличением давления паров цезия.

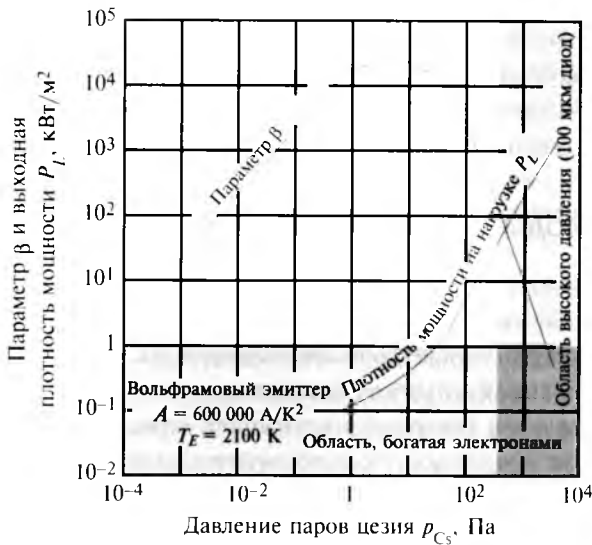


Рис. 6.24. Зависимость β и выходной мощности от давления паров цезия

Плазменные диоды работают в диапазоне спада β , где даже при умеренных температурах вольфрам, покрытый цезием, эмитирует плотности тока порядка 100 кА/м². Это должно было бы приводить к приемлемым выходным плотностям мощности. Однако диапазон высоких выходных мощностей соответствует таким высоким давлениям паров цезия, что даже при маленьких межэлектродных зазорах нельзя пренебречь столкновениями электронов с атомами цезия. Согласно эмпирическому правилу при $p_{Cs}d > 0,0033$ Н/м столкновения необходимо учитывать, и мы переходим из области диодов низкого давления в область



диодов высокого давления. В приведенном выше неравенстве d — межэлектродное расстояние (м).

На рис. 6.24 затененная область, в которой $\beta < 1$, соответствует наличию отрицательного пространственного заряда. В этой области режим работы диода является промежуточным между режимом работы вакуумного устройства и идеального устройства, в котором нет пространственного заряда. Незатененная область при $\beta > 1$ и $p_{Cs}d < 0,0033$ Н/м — это область с избытком ионов, где диод низкого давления имеет идеальную характеристику. В вертикальной прямоугольной области справа неравенство $p_{Cs}d < 0,0033$ Н/м нарушается. Ширина этой затененной области относится к диодам с малым межэлектродным расстоянием порядка 100 мкм. Здесь диод уже не является диодом низкого давления. Для диодов с большим межэлектродным расстоянием затененная область шире и соответственно ограничения на выходные параметры более жесткие. Хотя диоды, функционирующие в незатененной области, могут иметь почти идеальные характеристики, их выходная мощность оставляет желать лучшего: она сравнима с выходной мощностью вакуумных устройств. Мы возвращаемся к ситуации, в которой по аналогии с вакуумными приборами для создания приемлемого устройства требуется обеспечить исключительно малый зазор между эмиттером и коллектором.

6.8. ДИОДЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Трудности, возникающие в диодах низкого давления, связаны с двумя противоречивыми требованиями: с одной стороны, эмиттер должен иметь низкую работу выхода, чтобы получить достаточно высокую плотность тока, с другой стороны, высокую работу выхода, для того чтобы обеспечить достаточную ионизацию и тем самым нейтрализовать отрицательный пространственный заряд, который мешает достижению требуемых значений тока. Решение этой дилеммы состоит в использовании механизма ионизации, который не зависит от работы выхода эмиттера. Таким механизмом является ударная ионизация, когда сами электроны, чей заряд должен быть нейтрализован, сталкиваются с цезиевыми атомами с энергией, достаточной для ионизации последних. Несмотря на то что одновременно с образованием иона появляется дополнительный электрон, обеспечивается нейтрализация пространственного заряда, поскольку ион будет находиться в межэлектродном пространстве в 500 раз дольше, чем электрон.

Итак, при определенных условиях неупругие столкновения между электронами и атомами цезия в межэлектродном пространстве могут приводить к ионизации цезия. Этот процесс чрезвычайно важен с точки зрения работы плазменных диодов высокого давления. Ясно, что вероятность столкновения электрона с атомом пропорциональна как концентрации атомов (и, следовательно, давлению цезия p_{Cs}), так и длине пути, который должен преодолеть электрон, т. е. зазору d между электродами. Можно показать, что если произведение $p_{Cs}d$ меньше 0,0033 Н/м,



то столкновениями электрона с атомами можно пренебречь. Здесь давление цезия выражено в паскалях, а межэлектродное расстояние в метрах.

В диодах высокого давления столкновения между электронами и атомами газа в межэлектродном пространстве весьма многочисленны, что вызывает существенное рассеяние электронов. Это в свою очередь приводит к потере мощности (плазменные потери), выражающейся в уменьшении выходного тока и выходного напряжения. Тем не менее в результате столкновений может происходить значительная ионизация паров цезия, которая приводит к существенному росту концентрации носителей и большим значениям тока нагрузки. Могут быть реализованы плотности тока свыше $500\,000\text{ А/м}^2$.

Если взвесить недостатки и преимущества работы диода в режиме высокого давления, то последние перевесят. Действительно, диоды высокого давления могут реализовать сравнительно высокие плотности выходной мощности, существенно превосходящие значения аналогичного параметра, достижимые с помощью диодов низкого давления. Несмотря на то, что значения выходного напряжения у диодов высокого давления обычно ниже, чем у диодов низкого давления, плотность выходной мощности для диодов высокого давления может достигать 30 Вт/см^2 .

Анализ работы диодов высокого давления весьма сложен из-за взаимного влияния многих факторов. Здесь мы ограничимся упрощенным рассмотрением их функционирования.

На рис. 6.25, *а* представлен случай, когда $\beta \ll 1$, что соответствует значительному отрицательному пространственному заряду и, следовательно, малому току нагрузки. При высоких выходных напряжениях имеет место ситуация, когда характеристика диода схожа с присущей режиму ограничения тока пространственным зарядом: снижение напряжения приводит к незначительному росту тока и его насыщению на низком уровне. Этот момент соответствует полочке на характеристике, представленной на рис. 6.25, *а*.

При дальнейшем уменьшении напряжения диод переводится в режим, в котором в результате большого числа столкновений образуется количество ионов, достаточное для того, чтобы резко вырос ток нагрузки. В этом режиме работы, называемом режимом зажигания, ионы появляются в результате неупругих столкновений (количество ионов, вылетевших с эмиттера, незначительно), в отличие от начального режима, называемого режимом гашения, в котором превалируют ионы, эмитированные эмиттером.

При $\beta \gg 1$, как следует из рис. 6.25, *б*, режим гашения не проявляется: режим зажигания стартует при больших напряжениях нагрузки.

Именно большое количество ионов, возникших в результате неупругих столкновений, приводит к большим значениям тока в диодах высокого давления и приемлемым значениям выходной мощности. Но платой за это является то обстоятельство, что реальная характеристика отклоняется от идеальной в сторону



уменьшения как тока, так и напряжения (J_d и V_d , см. рис. 6.25, б). Величина V_d , называемая плазменными потерями, включает в себя три компоненты:

- 1) V_i — падение напряжения (порядка 0,4 В), связанное с ионизацией атомов цезия электронным ударом;
- 2) V_p — падение напряжения, обусловленное рассеянием электронов на атомах цезия;
- 3) V_s — потенциальный барьер, который формируется около электродов.

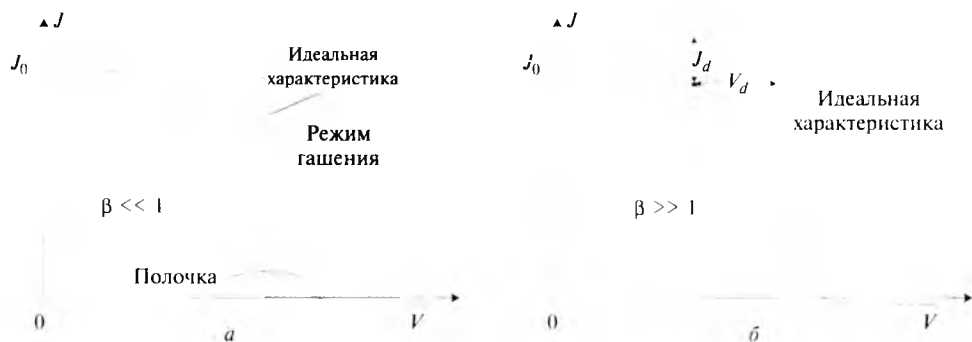


Рис. 6.25. Характеристики диода высокого давления: а соответствует очень малым значениям β ; б — очень большим

Относительно большое давление паров цезия способствует передаче заметного количества тепла от эмиттера к коллектору и тем самым отводу части вводимой тепловой энергии. С другой стороны, плотное цезиевое покрытие, которое имеет место в диодах высокого давления, уменьшает работу выхода эмиттера и снижает количество подводимого тепла, необходимого для эмиссии электронов с поверхности эмиттера.

Хотя, как указывалось, диоды высокого давления безоговорочно являются наиболее практичными термоэмиссионными преобразователями, они все же весьма дороги из-за того, что для их изготовления требуются специальные материалы.

ЗАДАЧИ

6.1. Рассмотрим две металлические пластины с линейными размерами, много большими, чем расстояние между ними (их можно считать бесконечными плоскостями). Докажите, что эффективная излучательная способность на стороне, обращенной к другой пластине, дается выражением

$$\epsilon_{\text{эф}} = \frac{1}{1/\epsilon_1 + 1/\epsilon_2 - 1},$$



где ϵ_1 и ϵ_2 — интегральные излучательные способности каждой из пластин.

6.2. Две металлические пластины расположены параллельно и разделены небольшим зазором. Между ними нет ни тепло-, ни электропроводности. Такой «сэндвич» установлен в космическом пространстве на расстоянии 1 а. е. от Солнца. Одна из пластин, сделанная из чистого вольфрама, освещается концентрированным солнечным излучением, в то время как другая, сделанная из торированного вольфрама, находится в тени.

Внешняя поверхность (поверхность, освещаемая солнечным излучением) обработана так, что ее лучеиспускающая способность и ее альbedo равны 10 %. Внутренняя поверхность (поверхность, обращенная к торированной пластине) имеет излучательную способность 25 %. Это абсолютная излучательная способность, и она не учитывает излучение, отраженное от холодной пластины. Излучательная способность последней составляет 100 % для каждой из ее сторон.

В пространстве отсутствует какое-либо излучение, кроме концентрированного солнечного излучения и излучения двух рассматриваемых пластин. Неконцентрированное солнечное излучение на расстоянии, равном 1 а. е., имеет плотность мощности 1350 Вт/м².

Площадь каждой пластины равна 1 м². Между пластинами нет никакого пространственного заряда. Излучательная способность не зависит от частоты излучения.

1. Какова должна быть относительная концентрация солнечного излучения, для того чтобы в стационарных условиях температура горячей пластины была на 1000 К больше, чем температура холодной пластины? Какова при этом температура пластин?
2. Пластины закорочены на внешнюю нагрузку, и относительная концентрация солнечного излучения такова, что вольфрамовая пластина нагрелась до 3100 К. На нагрузке выделяется максимально возможная мощность. Какова температура более холодной пластины? Какова при этом относительная концентрация солнечного излучения? Какая электрическая мощность генерируется? Предполагается, что имеет место стационарное состояние, а пространственный заряд отсутствует. Систему можно рассматривать как идеальный плазменный диод, но при этом можно пренебречь ионным током.

6.3. Плазменный диод на парах цезия низкого давления, работающий в условиях отсутствия отрицательного пространственного заряда, имеет эмиттер и коллектор площадью 2 см². Работа выхода коллектора равна 1,81 эВ. Работа выхода вольфрамового эмиттера может быть изменена путем изменения давления p_{Cs} паров цезия. Константа эмиссии не зависит от наличия цезия и составляет 600 000 А · м⁻² · К⁻².

Температуры эмиттера и коллектора равны 2100 и 1100 К соответственно. Эффективная излучательная способность эмиттера составляет 0,3 для стороны,



обращенной к коллектору, и равна нулю для противоположной стороны. Механизмы, определяющие потери, связаны только с эмиссией электронов, с избытком энергии этих электронов и с излучением эмиттера в сторону коллектора.

При какой работе выхода эмиттера реализуется максимальный КПД? Каков этот КПД?

6.4. Сошлемся на диод в задаче 6.3. Предположим, что нам надо получить работу выхода эмиттера 3 эВ.

1. Оцените долю θ площади эмиттера, которая должна быть покрыта пленкой цезия.
2. При больших межэлектродных зазорах существенны столкновения. Каково наибольшее межэлектродное расстояние d , при котором диод работает в бесстолкновительном режиме (т. е. как устройство низкого давления)?

6.5. В плазменном цезиевом диоде низкого давления реальный ток эмиссии электронов равен току насыщения эмиттера только в случае, если в межэлектродном зазоре нет отрицательного пространственного заряда. Есть ли отрицательный пространственный заряд в диоде, у которого работа выхода эмиттера равна 3,3 эВ, постоянная эмиссии $600\,000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$, а температура эмиттера 2350 К?

6.6. Если диод в задаче 6.5 работает как диод низкого давления, каков максимально допустимый межэлектродный зазор? Давление паров цезия равно 2000 Па.

6.7. Какова (приблизительно) максимальная выходная плотность мощности диода в задаче 6.5 в предположении, что он работает в режиме низкого давления, отрицательный пространственный заряд отсутствует, а обратным током эмиссии можно пренебречь?

6.8. Рассмотрим термоэмиссионный генератор на парах цезия, эмиттер которого имеет площадь 10 см^2 , постоянную эмиссии равную $5 \cdot 10^5 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$, и работу выхода 3 эВ. Коллектор имеет температуру 1000 К, а благодаря конденсации цезия его работа выхода равна 1,8 эВ. Излучательная способность эмиттера (работающего при 2000 К) составляет 0,3 для стороны, обращенной к коллектору. С другой стороны излучения не происходит. Потери в устройстве связаны только с излучением и избытком кинетической энергии эмитированных электронов. Потери теплопроводностью и плазменные потери отсутствуют. Нет отрицательного пространственного заряда. Можно пренебречь ионным током.

При каком сопротивлении нагрузки прибор обеспечит наибольшее возможное значение выходной мощности?

Каков будет КПД прибора при рассмотренных условиях?

Какова требуемая вводимая мощность?



6.9. Рассмотрим две твердые пластины: одна изготовлена из тантала, другая — из вольфрама. У какой из двух пластин плотность термоэмиссионного тока в вакуум больше?

6.10. Термоэмиссионный генератор имеет вольфрамовый эмиттер, нагретый до температуры 2500 К, и покрытый цезием коллектор, температура которого равна 1000 К. Размер электродов $10 \cdot 10$ см. При всех условиях диод ведет себя так, как если бы его внутреннее сопротивление составляло 10 мОм. Пренебрегая эмиссией с коллектора, термоэлектрическими эффектами и пространственным зарядом, вычислите мощность, выделяемую на нагрузке 80 и 100 мОм.

6.11. Предположим, что два материала имеют одинаковую температуру. Какой из них, независимо от температуры, обладает большей плотностью тока эмиссии — хром или тантал?

6.12. Изолированный куб со стороной d (м) из высоко радиоактивного материала находится в межгалактическом пространстве. На него не падает никакое внешнее излучение. Благодаря своей радиоактивности он генерирует мощность 1200 кВт/м^3 . Обозначим генерируемую мощность символом Γ . Материал, из которого изготовлен куб, имеет следующие характеристики:

постоянная эмиссии $200\,000, \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \text{ К}^{-2}$;

работа выхода 3 эВ;

излучательная способность (при интересующей нас температуре) 0,85.

Какова температура куба:

- 1) если $d = 1 \text{ м}$,
- 2) если $d = 10 \text{ см}$?

6.13. Эмиттер и коллектор вакуумного диода изготовлены из вольфрама. Межэлектродный зазор равен 1 мкм. Эмиттер имеет температуру 2200 К, коллектор — 1800 К.

1. Оцените максимальную мощность, которую диод может обеспечить на нагрузке?
2. В межэлектродное пространство введены пары цезия. Объясните, что произойдет, если давление паров цезия будет увеличиваться. Постройте зависимость выходной мощности от давления паров цезия p_{Cs} . Ударной ионизацией и ионными токами можно пренебречь.

6.14. Электроды термоэмиссионного диода представляют собой параллельные пластины размером 2×2 см, разделенные зазором, равным 1 мм. Как эмиттер, так и коллектор сделаны из тантала. Температура эмиттера равна 2300 К, коллектора — 300 К. В межэлектродном пространстве поддерживается вакуум.



Каково будет значение тока через диод, если к нему приложено напряжение $V_{CE} = 100$ В, причем потенциал коллектора положителен по отношению к эмиттеру? Повторить тоже самое для случая $V_{CE} = 50$ В.

6.15. Куб со стороной 1 м движется вокруг Солнца по круговой орбите радиусом 0,15 а. е. Это означает, что он находится на расстоянии от Солнца, составляющем 15 % расстояния от Земли до Солнца, а его орбита лежит внутри орбиты Меркурия. Орбита куба устойчива, причем одна из его сторон всегда обращена к Солнцу. Куб сделан из материала, поглощательная способность которого равна 90 % (т. е. его альбедо составляет 10 % и он является в достаточной степени черным). Излучательная способность 30 %. Солнечная постоянная на орбите Земли равна 1360 Вт/м^2 . Материал куба имеет низкую работу выхода для термоэмиссии: $\phi = 1,03 \text{ эВ}$. Эмиссионная константа равна $4000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$. Какова равновесная температура куба?

6.16. Ранее было приведено эмпирическое уравнение, связывающее работу выхода ϕ вольфрама с отношением T/T_r температуры электрода к температуре резервуара с цезием. Это уравнение предполагает, что ϕ является функцией от T/T_r , но не от T . Такое предположение не совсем верно, поскольку ϕ — слабая функция от T . Для интервала температур $1500 < T < 2000 \text{ К}$ величина, вычисленная по упомянутой формуле, имеет неопределенность порядка $\pm 0,1 \text{ В}$. Каков фактор неопределенности в вычисленном значении тока эмиссии при $T = 1500 \text{ К}$ и при $T = 2000 \text{ К}$?

6.17. Какова плотность выходной мощности цезиевого плазменного диода с вольфрамовыми электродами? Предположите, что отрицательный пространственный заряд отсутствует, а столкновениями между электронами и атомами цезия можно пренебречь.

Параметры диода:

температура эмиттера $T_E = 2100 \text{ К}$;

температура коллектора $T_C = 1000 \text{ К}$;

температура резервуара с цезием $T_r = 650 \text{ К}$;

температура паров цезия $T_{Cs} = T_r$;

постоянная эмиссии для электрода $A = 600\,000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$;

межэлектродный зазор $d = 0,1 \text{ мм}$.

Предположите, что ионный ток не влияет на ток нагрузки, но влияет на пространственный заряд. Проверьте справедливы ли предположения.

Какова природа пространственного заряда? Каков он — положительный, равный нулю или отрицательный? Можно ли пренебрегать столкновениями электрона с атомами цезия? Правильно ли вычислена плотность выходной мощности? Если нет, не пересчитывайте.

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Девятнадцатый век принято считать веком машиностроения, XX в. — веком электроники, а XXI — веком биологии. На самом деле, XX в. можно назвать веком механических тепловых машин. Если подсчитать количество легковых автомобилей, грузовиков и автобусов, произведенных в период с 1900 по 1999 г. в одной только Америке, то получится чуть больше 600 млн единиц техники. Добавив к этому числу количество выпущенных во всем мире мотоциклов, железнодорожных локомотивов, моторных газонокосилок, лодок, самолетов, а также тяжелой строительной техники, получим, что в XX в. было произведено почти 2 млрд двигателей внутреннего сгорания.

В механических тепловых машинах используется теплота, которая выделяется при взаимодействии химического вещества (топлива) с кислородом (обычно с кислородом, содержащимся в воздухе). Тепловая энергия преобразуется в механическую с помощью довольно сложного механического оборудования. Такая схема по своей сути неэффективна и громоздка. Она является результатом наших тысячелетних попыток научиться использовать энергию огня и управлять ею. Преобразование химической энергии непосредственно в электрическую — более простой способ, особенно если принять во внимание электрическую природу химической связи, соединяющей атомы в молекуле. Устройства, преобразующие химическую энергию непосредственно в электрическую, называются электрохимическими элементами.

Примерами электрохимических источников тока могут служить элементы питания, используемые в бытовых электроприборах, автомобильные аккумуляторы, топливные элементы.

Электрохимические элементы преобразуют химическую энергию непосредственно в электрическую без промежуточной тепловой стадии, поэтому их эффективность не ограничена КПД цикла Карно.

В современном языке термины «электрохимический элемент» и «батарея» взаимозаменяемы. Под элементом подразумевают отдельную электрохимическую



ячейку (хотя топливный элемент чаще всего состоит из нескольких ячеек, последовательно соединенных в цепь). Батареей называют набор элементов, однако элемент питания напряжением 1,5 В, используемый в бытовых фонариках, также обычно называют батареей.

Элемент, который невозможно повторно использовать после его разрядки, получил название первичного элемента (элемента одноразового действия). Элементы, которые можно повторно использовать после разрядки, делятся на две категории: электрохимические аккумуляторы и топливные элементы.

Электрохимический аккумулятор, называемый также вторичным элементом, это перезаряжаемое устройство, заряд которого восстанавливается с помощью внешнего источника электрического тока. Примером может служить автомобильный аккумулятор.

Топливный элемент работает непрерывно, так как расходуемые реагенты подают в него в процессе работы. Как правило, используют текучие реагенты (жидкости или газы), так как в этом случае легко обеспечить их непрерывную подачу в топливный элемент. Однако в некоторых типах топливных элементов используются и твердые реагенты, как, например, в цинково-воздушном элементе, описание которого будет приведено ниже в этой главе.

Электрохимические ячейки	Одноразового использования	Перезаряжаемые аккумуляторы Топливные элементы
	Многоразового использования	

Хотя топливные элементы были изобретены еще в 1829 г., когда сэр Вильям Гроувс впервые продемонстрировал свою «газовую гальваническую батарею», до недавнего времени технологическое развитие устройств находилось только на начальной стадии.

В США исследования в области создания и использования топливных элементов были возобновлены благодаря НАСА. Топливные элементы использовались как на спутниках Gemini и Apollo, так и на космических челноках. В ближайшем будущем наиболее важными областями применения топливных элементов станут транспорт, малая энергетика, электроника. Топливные элементы будут использоваться как источники электроэнергии в автомобилях и автобусах, в централизованных и автономных энергетических системах, как элементы питания для сотовых телефонов и других небольших электронных приборов.

7.2.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Назначение электрохимических элементов заключается в обеспечении движения электронов во внешней цепи, в которую включена полезная



нагрузка. Таким образом, для выполнения своей задачи топливный элемент должен содержать источник и сток электронов (рис. 7.1).

Реакции, которые протекают в электрохимическом элементе, носят название окислительно-восстановительных, так как термин «окисление» соответствует процессу высвобождения электронов, а термин «восстановление» — процессу захвата электронов.

Смысл многочисленных устаревших научных понятий зачастую не понятен из их названия. Термины «окисление» и «восстановление» требуют пояснений.

Слово кислород (oxugen) происходит от латинского корня *oxus* (кислый или острый, резкий) и означает «производитель кислоты». Такое название впервые было использовано в работе Морво и Лавуазье «*Nomenclature Chimique*», опубликованной в 1787 г. В то время химики придерживались ошибочного убеждения, что кислород является основным элементом, входящим в состав кислот. При растворении кислоты в воде часть входящих в ее состав атомов водорода теряет свой электрон — вода становится кислой, а водород окисляется. По аналогии любая реакция, сопряженная с процессом потери электронов, называется окислением. Обратная реакция — реакция захвата электронов — называется восстановлением.



Рис. 7.1. Электрохимический элемент должен содержать источник и сток электронов

В электрохимической ячейке общая реакция делится на две промежуточные реакции, которые протекают в отдельных областях устройства. Эти области соединены посредством электролита, который является проводником ионов, но не проводит электроны, высвобожденные в промежуточной реакции окисления. Электроны могут попасть в ту область, где протекает реакция восстановления, только через внешнюю цепь. Таким образом, во внешней цепи возникает электрический ток, а электрохимическая ячейка является его источником — в этом и заключается ее назначение. Положительным направлением электрического тока во внешней цепи условились считать направление от восстановительной к окислительной области элемента — электрический ток выходит из элемента в области восстановления, которая, таким образом, является катодом топливного элемента, и входит в область окисления, которая является анодом. Как и в любом другом электрическом источнике, катод — это положительно заря-



женный электрод, а анод — отрицательно заряженный электрод. Когда же речь идет о потребителях электрической энергии (нагрузке), названия меняются на противоположные. Во введении к гл. 6 термины «анод» и «катод» обсуждаются более подробно.

В качестве примера электрохимической ячейки рассмотрим мембрану, выполняющую роль электролита. Пусть одна из боковых поверхностей мембраны находится в контакте с водородом. При нормальных условиях газ будет состоять преимущественно из молекулярного водорода, однако небольшое количество молекул может диссоциировать на атомы

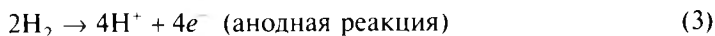


а часть атомов — окислиться (ионизироваться), т.е. потерять свой электрон:



Так как мембрана непроницаема для электронов, то они все останутся по одну ее сторону, в то время как образовавшиеся ионы посредством диффузии через мембрану окажутся по другую ее сторону. В данном случае ионы переносят положительный заряд, поэтому та поверхность мембраны, на которой находится водород, станет отрицательно заряженной из-за избытка электронов, накопившихся на ней, а противоположная поверхность — положительно заряженной из-за положительных ионов, оказавшихся на ней вследствие диффузии. Возникшее электрическое поле заставляет часть ионов двигаться в обратном направлении к «водородной» поверхности мембраны. Динамическое равновесие в рассматриваемой системе устанавливается тогда, когда диффузионный поток ионов становится равным обратному току.

Теперь нанесем на обе поверхности мембраны электропроводный порошок. Таким образом получатся два пористых электропроводных слоя, которые будут выполнять роль электродов. Подключим к электродам внешнюю нагрузку, обеспечив электрическое соединение электродов. Сопротивление нагрузки обозначим R_L . Ионы не могут перемещаться во внешней цепи, а электроны начнут двигаться из «водородной» части, где имеется их избыток, к противоположной стороне мембраны, образуя во внешней цепи электрический ток, как показано на рис. 7.2. Реакция, представляющая для нас интерес, протекает на «водородном» электроде и описывается уравнением



Описанная схема работы элемента имеет один существенный недостаток — она противоречит первому закону термодинамики. Действительно, при протекании электрического тока через внешнюю нагрузку в ней выделяется теплота, количество которой определяется произведением $I^2 R_L$. При этом электроны,



пришедшие в катодную область, соединяются с ионами H^+ , которые протифундировали через мембрану, образуя атомы водорода H и в конечном счете регенерируя молекулы газа H_2 , использованного в качестве «топлива». Если бы процесс протекал согласно приведенной схеме, мы получили бы теплоту без каких-либо затрат топлива.

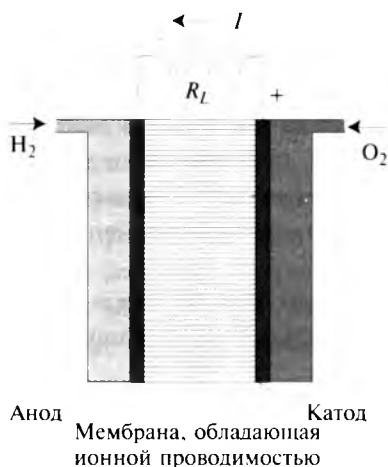


Рис. 7.2. Простейшая электрохимическая ячейка

Внешняя цепь образует только путь для перемещения электронов, однако сама по себе она не может являться причиной возникновения электрического тока. Точно так же, как если опустить трубу одним концом в озеро, сама вода по трубе не потечет. Для того чтобы вода потекла, нужно чтобы другой конец трубы находился ниже уровня поверхности воды. Аналогично, для того чтобы получить во внешней цепи электрический ток, необходимо понизить потенциал (термодинамический) в катодной области. Проще всего это сделать, если подводить туда кислород, молекулы которого соединяются с электронами и ионами H^+ , в результате чего образуется вода:



Реакция является экзотермической, т. е. протекает с выделением преимущественно электрической энергии, а не тепловой, как это происходит при сжигании водорода. Очевидно, что именно эта энергия и питает топливный элемент.

Описанная схема электрохимической ячейки представлена на рис. 7.2.

При нормальных условиях доля протифундировавших молекул водорода в анодной области мала. Ее можно слегка увеличить, изменив физические пара-



метры в соответствии с принципом Ле Шателье, например повысив температуру системы. Степень диссоциации молекул водорода может быть также увеличена с помощью действия катализаторов.

Полная реакция, протекающая в электрохимической ячейке, описывается уравнением:



Электрохимический элемент, изобретенный Алессандро Вольта (1745–1827) в 1800 г., был первым устройством, генерирующим электрический ток в непрерывном режиме. Он состоял из цинковых и серебряных (или медных) дисков, разделенных листами бумаги, пропитанными раствором соли. Гальваническая батарея была образована путем последовательного соединения элементов — медный электрод одного элемента соединялся непосредственно с цинковым электродом другого элемента.

Электрохимический элемент Вольты можно сделать, если опустить цинковый и медный электроды в разбавленный (например, 10 %-ный) раствор серной кислоты. Цинк окислится:



в результате чего образуются свободные электроны. Ионы цинка растворимы в воде. Серная кислота, будучи сильной кислотой¹⁾, диссоциирует на ионы:



Ионы цинка, соединяясь с ионами сульфата, образуют сульфат цинка. Протоны в виде иона гидроксония $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ будут двигаться через электролит к медному электроду, на котором в виде газовых пузырей будет выделяться водород (при захвате ионом гидроксония электронов, пришедших на электрод из внешней цепи). Этот тип электрохимической ячейки на практике почти бесполезен, так как очень быстро медный электрод покрывается пузырьками водорода, прилипшими к его поверхности, которые существенно уменьшают поток поступающих на электрод ионов. В так называемых «сухих элементах» применяются некоторые методы, препятствующие образованию изолирующего газового слоя на катоде. Химический реагент, который используется для абсорбции водорода, называется деполаризатором. Одним из расходуемых реагентов, как правило, является ме-

¹⁾ Сила кислоты определяется степенью диссоциации ее молекул в водном растворе. Соляная кислота полностью диссоциирует на ионы H^+ и Cl^- — это сильная кислота. Серная кислота несколько слабее, но тоже относится к сильным кислотам. Удивительно, но плавиковая кислота, несмотря на высокую коррозионную активность, является слабой кислотой — в водном растворе при комнатной температуре доля ионов H^+ от общей концентрации нейтральных молекул HF составляет менее 3 %.



талл, легко подвергающийся окислению; чаще всего используют цинк. Отметим, что медный электрод в элементе Вольты не вступает в химические реакции, и потому медь не расходуется.

До недавнего времени в качестве недорогих гальванических батарей использовались элементы Лекланше, в которых анод выполнен из цинка, а катод — из графитового стержня, покрытого слоем порошкообразного диоксида марганца с добавлением графита (для увеличения электропроводности). Диоксид марганца поглощает выделяющийся водород, что предотвращает образование газового слоя на поверхности катода. В качестве электролита используется хлористый аммоний. В современных (щелочных) батареях используется щелочной электролит.

Если бы используемый для материала анода цинк был абсолютно чистым, то он расходовался бы только при протекании через элемент электрического тока. Наличие же примесей вызывает коррозию электрода даже в случае, когда элемент не используется (примеси образуют многочисленные микроскопические электрохимические ячейки внутри материала электрода). Для обеспечения продолжительного срока хранения таких батарей анод изготавливается из сплава цинка и ртути (амальгамируется). В настоящее время элементы Лекланше практически полностью заменены щелочными батареями.

7.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Как и во многих других областях техники, сфера технологии топливных элементов изобилует аббревиатурами, которые могут сбить неподготовленного человека с толку. Мы будем использовать некоторые из них:

ЩТЭ — топливные элементы с щелочным электролитом;

МТЭ — метанольные топливные элементы;

РКТЭ — топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом;

ФКТЭ — топливные элементы с фосфорнокислым электролитом;

ТОТЭ — топливные элементы с твердооксидным электролитом;

ТПТЭ — топливные элементы с твердополимерным электролитом.

В начале XX века, по крайней мере, три технологии боролись за преимущество в автомобильной промышленности — паровые, электрические двигатели и двигатели внутреннего сгорания. Сейчас, в начале XXI века, почти также конкурируют различные типы топливных элементов. Хотя ЩТЭ, РКТЭ и ФКТЭ еще находят коммерческое применение, скорее всего, только ТПТЭ и ТОТЭ имеют реальный шанс завоевать рынок.

Классификация топливных элементов может быть произведена по нескольким критериям.



7.3.1. Рабочий диапазон температур

Напряжение разомкнутой цепи идеального топливного элемента зависит от используемого топлива и незначительно понижается при увеличении температуры. Однако максимальная плотность тока быстро увеличивается при повышении температуры, так как растет скорость химических реакций, которая также зависит и от вида используемого топлива и может быть увеличена с помощью катализаторов. Чем выше температура, тем больше плотность тока, которую может генерировать топливный элемент. С другой стороны, высокая температура может быть несовместима с электролитом или другими материалами, используемыми в элементе, что существенно ограничит срок его службы.

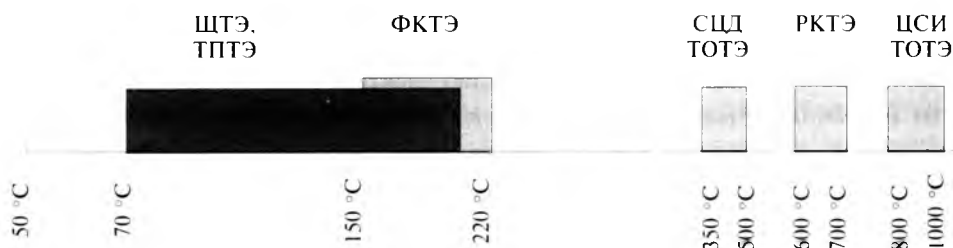


Рис. 7.3. Рабочий диапазон температур для различных типов топливных элементов включает в себя довольно узкие области. Отметим, что на рисунке приведены данные для двух различных типов ТОТЭ: СЦД — диоксид церия, легированный самарием; ЦСИ — цирконий, стабилизированный иттрием

Для крупных электростанций, работающих в непрерывном режиме, высокий уровень температур выгоден: реакции протекают быстро, катализаторы либо не нужны, либо, если они все-таки необходимы, устойчивы к отравлению монооксидом углерода¹⁾, а отходящие газы могут быть использованы для комбинированного производства энергии, что повышает общую эффективность станции. На станциях, работающих при более низких температурах, может производиться горячая вода для общих нужд, что является преимуществом для районных или автономных станций. Для периодического использования, особенно в автомобилях, важно, чтобы топливный элемент работал при достаточно низкой температуре для сокращения времени выхода на рабочий режим. Однако при низких температурах появляются недостатки, связанные с высокой чувствительностью катализаторов к отравлению монооксидом углерода, необходимостью увеличения количества катализаторов, использованием более сложных систем охлаждения.

¹⁾ Отравление катализатора монооксидом углерода CO может быть серьезной проблемой при использовании низкотемпературных топливных элементов с водородным топливом, полученным из ископаемых углеводородов.



В настоящее время наиболее распространенные ТПТЭ работают при температурах ниже 100 °С, т. е. при условиях, не обеспечивающих оптимальной производительности, тогда как температуры, при которых работают ТОТЭ, слишком высоки, особенно для использования этих топливных элементов (ТЭ) в автомобилях. Действительно, в современных ТПТЭ, работающих при низких температурах, важными проблемами являются сложность катализа и чувствительность катализаторов к отравляющему действию СО, тогда как в ТОТЭ преимущества работы при высокой температуре уравниваются рядом недостатков, описанных в п. 7.5.4. По этой причине исследования в области ТПТЭ направлены на разработку высокотемпературных пластмасс, таких как полибензимидазольные мембраны, созданные фирмой Celanese AG. Эти мембраны могут работать при температуре 200 °С. Исследования в области ТОТЭ, напротив, направлены на поиск низкотемпературной керамики. В качестве электролитов предлагаются модифицированные галлаты лантана и диоксид церия.

7.3.2. Агрегатное состояние электролита

До недавнего времени в большей части топливных элементов использовались электролиты в жидком состоянии, недостатками которого являются вероятность утечки, необходимость контроля уровня и концентрации электролита, коррозионная активность. В современных ТЭ при высоких температурах используются твердые керамические электролиты, а при низких — твердые полимерные. В некоторых ТЭ второго поколения вспомогательного типа в качестве электролита используются расплавленные карбонаты.

7.3.3. Тип топлива

Наиболее простым видом топлива для топливного элемента, по крайней мере для лабораторного использования, является водород. Однако этот газ трудно хранить (см. гл. 9). Особенно актуальна эта проблема для автотранспорта. Были проведены исследования по использованию веществ, которые легко хранить и из которых водород может быть легко извлечен при необходимости (см. гл. 8). Процесс получения водорода чаще всего включает в себя этап паровой конверсии, при которой исходное сырье, содержащее углеводороды, преобразуется в синтез-газ, или реформат, состоящий преимущественно из водорода H_2 и угарного газа СО. Затем при необходимости проводят реакцию сдвига, в которой полученный на предыдущем этапе угарный газ СО вступает в реакцию с водой, в результате чего образуется водород H_2 и углекислый газ CO_2 .

В высокотемпературных топливных элементах, таких как РКТЭ и ТОТЭ, моноксид углерода СО может использоваться в качестве топлива, поэтому продукты реформинга, содержащие смесь H_2 и СО, могут быть направлены непосредственно в ТЭ.



В некоторых, особенно малоразмерных ТЭ, применяемых для питания портативных электронных устройств, используется метанол. На начальной стадии развития технологии ТЭ использовались топлива с высокой реакционной активностью. В качестве окислителя использовалась, например, комбинация гидразина NH_2NH_2 с перекисью водорода H_2O_2 . Однако эти топлива имели сильную коррозионную активность и высокую стоимость.

7.3.4. Химический состав электролита

В качестве электролита может использоваться раствор щелочи или кислоты, расплавленный карбонат или твердый оксид.

Щелочные электролиты, например гидроксид калия, используются обычно в электролизерах (двойник топливного элемента — вместо производства электрической энергии за счет потребления топлива они производят топливо за счет потребления электроэнергии). Использование щелочи в топливных элементах стараются избегать, так как присутствие в воздухе (который используется в качестве окислителя) углекислого газа приводит к образованию нерастворимых карбонатов, которые ухудшают свойства электролита. Лишь в особых случаях, когда окислителем является чистый кислород, топливные элементы с электролитом КОН демонстрируют высокую эффективность. Такие топливные элементы используются в космической отрасли.

Растворы кислот имеют более высокую коррозионную активность, чем щелочи, однако относительно слабые кислоты могут достаточно эффективно использоваться в топливных элементах. В частности, широкое применение имела фосфорная кислота¹⁾. Она устойчива к диоксиду углерода. Для эффективной работы необходимо поддерживать температуру электролита в диапазоне от 150 до 220 °С. При этом давление в системе должно быть повышено, чтобы жидкость не закипела. При более низких температурах электрическая проводимость раствора слишком мала, а при более высоких возникают проблемы с прочностью используемых материалов. Предлагается также использовать твердые кислоты в качестве электролита для топливных элементов (см. п. 7.5.7). Их использование может помочь в решении неприятной проблемы, связанной с просачиванием метанола через мембрану от анода к катоду (см. п. 7.5.6).

Большая часть твердооксидных электролитов, таких как стабилизированный цирконий и диоксид церия, обладают анионной проводимостью, т. е. являются проводниками для отрицательных ионов, например O^{2-} . Существуют и предложены для использования и электролиты с катионной проводимостью.

Твердополимерный электролит, как правило, является проводником протонов, как и кислоты. Однако, как и в случае твердооксидных электролитов, разрабатываются и исследуются также и твердополимерные электролиты с катионной проводимостью.

¹⁾ Фосфорная кислота довольно слабая, что подтверждается ее ежедневным потреблением любителей напитка кока-кола, в состав которого она входит.



7.4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Тип химических реакций, протекающих в топливном элементе, зависит как от вида используемого топлива, так и от типа электролита. Некоторые из наиболее распространенных комбинаций описаны ниже и показаны на иллюстрациях (см. с. 278).

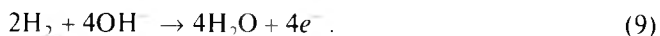
7.4.1. Щелочные электролиты

В водородно-кислородных топливных элементах с щелочным электролитом (обычно КОН) токообразующим является ион OH^- . Так как ион содержит атом кислорода, на аноде образуется вода.

Диссоциация КОН в электролите описывается уравнением:



На аноде нейтральные атомы водорода соединяются с гидроксильными ионами, в результате чего образуются молекулы воды и электроны, образующие ток во внешней цепи:



На катоде электроны снова образуют ионы гидроксила:



Электролит в этих реакциях, разумеется, не расходуется. Общее уравнение реакции



7.4.2. Кислотные электролиты

Если в качестве электролита используется раствор кислоты, то в нем присутствует ион H^+ . Он может образовываться в результате ионизации водорода (как это происходит в ТПТЭ) либо вследствие диссоциации молекул кислоты в растворе электролита. Для фосфорной кислоты уравнение реакции диссоциации имеет вид:



Во втором случае образование иона H^+ происходит за счет анодной реакции





Анод (отрицательный электрод) Окислительные реакции		Катод (положительный электрод) Восстановительные реакции		
Исходные вещества	Продукт реакции $2\text{H}_2\text{O}$	Исходные вещества	Продукт реакции $2\text{H}_2\text{O}$	Щелочной электролит $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$ Вода образуется на аноде. Токообразующий ион: гидроксил
$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4e^-$		$4e^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$		
Исходные вещества	Продукт реакции $2\text{H}_2\text{O}$	Исходные вещества	Продукт реакции $2\text{H}_2\text{O}$	Кислотный электролит $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ Вода образуется на катоде. Токообразующий ион — протон
$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e^-$		$4e^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$		
Исходные вещества	Продукт реакции H_2O	Исходные вещества	Продукт реакции CO_3^{2-}	Расплавленный карбонатный электролит, водородное топливо. Вода образуется на аноде. Токообразующий ион — кислород
$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2e^-$		$2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$		
Исходные вещества	Продукт реакции 2CO_2	Исходные вещества	Продукт реакции CO_3^{2-}	Расплавленный карбонатный электролит, топливо — монооксид углерода. Углекислый газ образуется на аноде. Токообразующий ион — кислород
$\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2e^-$		$2e^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$		
Исходные вещества	Продукт реакции $2\text{H}_2\text{O}$	Исходные вещества	Продукт реакции 2O^{2-}	Твердооксидный электролит, водородное топливо. Вода образуется на аноде. Токообразующий ион — кислород
$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$		$4e^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^{2-}$		
Исходные вещества	Продукт реакции 2CO_2	Исходные вещества	Продукт реакции 2O^{2-}	Твердооксидный электролит, топливо — монооксид углерода. Углекислый газ образуется на аноде. Токообразующий ион — кислород
$2\text{CO} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4e^-$		$4e^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^{2-}$		

На катоде в присутствии молекул кислорода O_2 происходит рекомбинация ионов H^+ с электронами, пришедшими из внешней цепи, с образованием молекул воды:

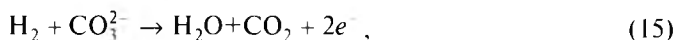


Уравнение общей реакции то же, что и в предыдущем случае. Вода образуется на аноде, а активным ионом является ион гидроксония.

7.4.3. Расплавленные карбонатные электролиты

Электролит из расплавленного карбоната не подвержен влиянию диоксида углерода. Этот тип электролита может использоваться в высокотемпературных ТЭ, а следовательно, при более высоких скоростях протекающих процессов.

Если в качестве топлива используется водород, то уравнения реакций будут иметь вид:



Если топливом служит монооксид углерода CO , то анодная реакция описывается уравнением



а катодная реакция та же, что и в случае использования водорода в качестве топлива.

7.4.4. Твердооксидные электролиты

Твердооксидные электролиты обычно являются проводниками отрицательных ионов. На катоде молекулы кислорода ионизируются, захватывая электроны, пришедшие из внешней цепи:



На аноде молекулы топлива высвобождают электроны, соединяясь с ионами O^{2-} , которые перемещаются от катода к аноду через электролит. Топливом может служить как водород



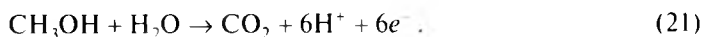


так и монооксид углерода

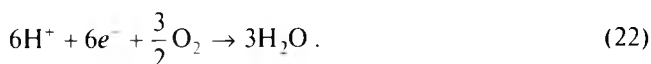


7.4.5. Метанольные топливные элементы

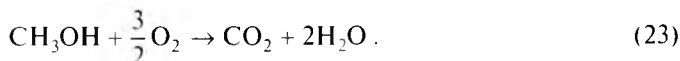
Реакция на аноде



Реакция на катоде



Уравнение общей реакции



7.5. ТИПОВЫЕ КОНСТРУКЦИИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

7.5.1. Пример конструкции топливного элемента

Создать небольшой топливный элемент для демонстрационных целей достаточно просто (рис. 7.4)

По ободу двух крышек, сделанных из органического стекла, выполнены шесть отверстий, предназначенных для винтов, скрепляющих корпус. Диаметр устройства составляет 8 см.

Топливо и окислитель поступают из двух миниатюрных баллонов, в одном из которых находится водород, а в другом — кислород. Избыточный газ отводится в специальную емкость с водой.

Как можно видеть, ячейка выполнена геометрически симметричной — между катодной и анодной частями устройства разница в конструкции отсутствует. Сетчатые электроды выполнены из платины. Для повышения каталитической активности перед эксплуатацией топливного элемента на сетчатые электроды наносится платиновая чернь.

Напряжение разомкнутой цепи равно примерно 1 В, а при подключении нагрузки элемент может выдавать во внешнюю сеть ток 200 мА при напряжении 0,7 В, т. е. его мощность составляет 140 мВт.

В качестве электролита используется диск из фильтровальной бумаги, пропитанной раствором КОН.



Рассмотренная конструкция устройства довольно примитивна и относится к тем временам, когда создание ионообменных мембран представляло серьезную трудность. В настоящее время для демонстрационных целей рядом производителей выпускаются более совершенные модели топливных элементов. Необходимую информацию можно найти в поисковой системе Google по поисковому запросу «Fuel cell demonstration kit». Некоторые из предлагаемых демонстрационных наборов хорошо спроектированы, и их легко использовать. Для этого требуется дистиллированная вода, но это не создает особых трудностей при эксплуатации. Особенно поучительны наборы, включающие в себя помимо собственно топливного элемента также и фотоэлектрический преобразователь, электролизер и простую систему хранения водорода. С помощью этих устройств легко продемонстрировать, что можно получать водород без выделения CO_2 . Проблема заключается только в том, что пока отсутствуют экономические выгодные способы получения водорода без эмиссии CO_2 в промышленных масштабах.

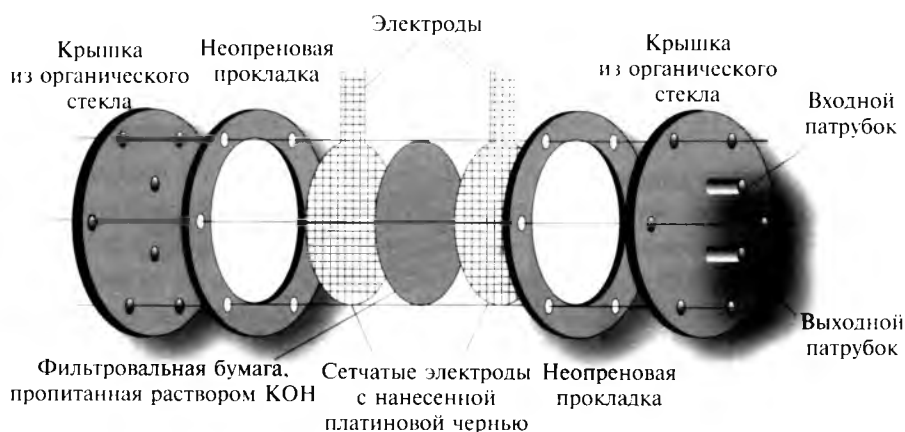


Рис. 7.4. Демонстрационная модель топливного элемента в разобранном виде

7.5.2. Топливные элементы с фосфорнокислым электролитом

7.5.2.1. Батарея топливных элементов Engelhard

Топливные элементы работают при низких напряжениях и высоких плотностях тока, поэтому соединение элементов должно быть последовательным. Наиболее простым вариантом такого соединения является биполярная схема: каждый электрод является одной своей боковой поверхностью анодом для одного элемента и противоположной боковой поверхностью катодом для другого.



Топливный элемент фирмы Engelhard, в котором в качестве электролита используется фосфорная кислота (устаревшая модель), относится в биполярному типу элементов, охлаждаемых воздухом (рис. 7.5). Алюминиевый электрод покрыт тонким слоем золота для защиты от коррозии, на угольный электрод также сделана накладка из золота для уменьшения контактного сопротивления.

Толщина пластины составляет 3 мм, на обеих ее боковых поверхностях выполнены канавки или каналы. Каналы, по которым движется окислитель, расположены перпендикулярно каналам, проточенным с другой стороны пластины, по которым движется водород. Пластина имеет прямоугольную форму, причем воздух движется по каналам, расположенным вдоль короткой грани пластины, что сделано для уменьшения гидравлического сопротивления. Каналы на пластинах служат не только для подвода газов, они также увеличивают площадь активной поверхности электродов.

Лист из многослойной бумаги пропитан раствором электролита и прикреплен к электродам через уплотнительные резиновые прокладки. Как видно, этот тип конструкции топливного элемента не имеет принципиальных отличий от конструкции демонстрационной модели, описанной в предыдущем параграфе.

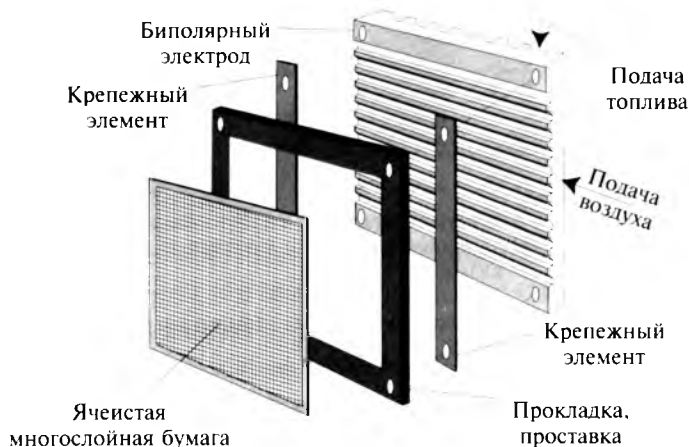


Рис. 7.5. Один из элементов топливного элемента Engelhard с фосфорнокислым электролитом

Рассматриваемый топливный элемент работает при температуре 125 °С. Окислителем является воздух, который поступает в ТЭ при температуре окружающей среды, а выходит из ТЭ горячим и влажным. Таким образом, от устройства отводятся избыточная теплота и влага, образующаяся в результате окисления топ-



лива. Расход воздуха подбирается таким образом, чтобы обеспечить ТЭ достаточным количеством кислорода, а также поддерживать соответствующий отвод теплоты и влаги.

Очевидно, катализаторы в рассматриваемой модели ТЭ не используются. В сочетании с относительно низким уровнем рабочей температуры это приводит к слабой кинетике и, как следствие, низкой эффективности.

В коммерческих моделях ТЭ Engelhard этого типа, соединенных в батарею мощностью 750 Вт, используется в качестве топлива водород, полученный разложением аммиака. Аммиак — это гидрид азота, он очень удобен для хранения водорода. В состав системы входят источник аммиака (баллон под давлением), крекинг-установка, газоочиститель, топливные элементы, а также насосы и вспомогательные механизмы управления.

Топливные элементы работают с КПД примерно 45 %, если определять по максимальной температуре нагрева аммиака. Однако часть топлива необходимо сжигать для подвода теплоты к крекинг-установке, чтобы обеспечить рабочую температуру 850 °С, таким образом, общий КПД системы снижается до значения, близкого к 30 %. При уменьшении общей мощности системы КПД становится еще ниже.

7.5.2.2. Энергетическая установка на топливных элементах первого поколения

Корпорацией United Technologies (UTC) была сделана первая попытка использования топливных элементов для получения электроэнергии в составе распределенной электросети общего назначения. Энергоблок, который предполагалось установить на о. Манхэттен, имел мощность 4,8 МВт, в качестве топлива использовался природный газ.

В топливных элементах компании UTC электролитом служила фосфорная кислота, а генерируемое напряжение на одной ячейке составляло 0,68 В. В рабочем диапазоне температур от 150 до 190 °С плотность тока могла достигать значений от 1600 до 3100 А/м². Предполагалось, что срок эксплуатации элементов составляет до 40 000 ч (около 5 лет).

Проект компании UTC страдал от продолжительных задержек, связанных с процессом его согласования с городскими властями Нью-Йорка, поэтому к тому времени, когда он был полностью одобрен (1984 г.), оборудование настолько устарело, что ввод его в эксплуатацию уже не представлял интереса. Впервые коммерческое применение в той же области топливные элементы получили в Японии, где блок мощностью 4,5 МВт был введен в эксплуатацию в 1983 г. Той же компанией Tokyo Electric Power Company в настоящее время эксплуатируется установка мощностью 11 МВт, созданная фирмой Toshiba на базе американских топливных элементов, произведенных International Fuel Cell Company, дочерним предприятием UTC.



Компания ONSI, которая является дочерним предприятием International Fuel Cell Company, производит энергетические установки на основе топливных элементов с фосфорнокислым электролитом мощностью 200 кВт, известные под маркой PC25. В период с 1991 по 2001 г. мировые продажи этих установок превысили 220 шт. Энергоустановки производят как электрическую энергию (с КПД 37 %), так и тепловую. Тепловая составляющая мощности равна 220 кВт и может быть получена либо в виде горячей воды с температурой 60 °С, либо в виде горячей воды (130 кВт) и теплоты при температуре 120 °С. Топливом для них служит либо природный газ, либо биогаз, полученный в метатенках. С 2004 г. некоторое количество этих моделей можно приобрести на рынке.

В современных топливных элементах с фосфорнокислым электролитом используются платиновые катализаторы, чувствительные к наличию СО в топливе. К счастью, устойчивость платины к СО увеличивается при повышении температуры: при 175 °С допустимая концентрация СО составляет 1 %, а при 190 °С — 2 %. Данные условия существенно отличаются от более строгих требований, накладываемых на состав топлива для низкотемпературных ТПТЭ, в которых при 80 °С используемый водород должен содержать менее 10 промилле монооксида углерода. В противном случае необходимо применять специальные методики или специальные катализаторы¹⁾. С другой стороны, фосфорная кислота может разлагаться под воздействием аммиака или серы, концентрацию которых в топливе необходимо поддерживать на низком уровне, тогда как электролит, используемый в ТПТЭ, обладает высокой устойчивостью.

7.5.3. Топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом

В 1988 г. Американская общественная энергетическая ассоциация (American Public Power Association) совместно с Исследовательским электроэнергетическим институтом (Electric Power Research Institute) объявила международный конкурс на проект топливных элементов, предназначенных специально для городских нужд. Победителем был признан проект топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом мощностью 2 МВт, разработанный Корпорацией энергетических исследований (Energy Research Corporation), переименованной в дальнейшем в Fuel Cell Energy. Были проведены оценки характеристик этих элементов второго поколения, а в 1996 г. были созданы элементы, рабочие характеристики которых приблизились к расчетным. Тщательно измеренный КПД энергетической установки на базе этих элементов достигал 43,6 %, а мощность, отдаваемая в сеть, составляла 1,93 МВт.

¹⁾ При использовании платиновых катализаторов допустимая концентрация СО λ (в промилле) может быть приблизительно рассчитана по формуле $\lambda = 255 \cdot 10^{-12} \exp(T/14.5)$, где T — абсолютная температура (К).



Отдельные элементы соединены в батарею по биполярной схеме (см. описание батареи Engelhard). Концевые пластины выполнены из нержавеющей стали, покрытой никелем. Разделяют элементы в батарее биполярные пластины, изготовленные из того же материала. Сами элементы представляли собой «сэндвич», собранный из анода, матрицы электролита и катода. Никель-керамический анод и катод из оксида никеля сделаны пористыми. Газы-реагенты поступают в элемент со стороны торца, противоположного тому, который находится в контакте с электролитом. В качестве электролита используется смесь карбонатов лития и калия, расположенная в матрице из алюмината лития.

Рабочая температура лежит в диапазоне от 600 до 700 °С. Этот уровень температуры достаточно высок, что позволяет избежать использования дорогостоящих катализаторов на основе платины, а также делает возможным осуществление конверсии природного газа внутри элемента. Газы, получаемые в процессе работы батареи, могут быть эффективно использованы в комбинированном цикле. Срок службы батареи ограничен вследствие медленного растворения катода и отравления карбонатного электролита катализаторами, используемыми для конверсии природного газа.

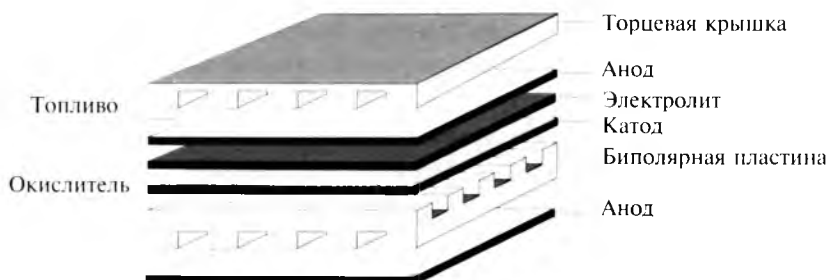


Рис. 7.6. РКТЭ в разобранном виде

На основе опыта, полученного в процессе эксплуатации станции в Санта-Клара, а также в результате других исследовательских и проектных работ, в 2004 г. корпорация Fuel Cell Energy начала производство коммерческих моделей энергоустановок мощностью 2 МВт.

7.5.4. Топливные элементы с керамическим электролитом

Одним из наиболее важных компонентов топливного элемента любого типа является электролит. Топливные элементы с твердооксидным электролитом не являются исключением. Ионная проводимость керамических соединений, используемых в этих элементах в качестве электролита, должна быть существенно выше электронной проводимости. Это условие несложно выполнить. С другой сто-



роны, для обеспечения высокой ионной проводимости обычно требуется работать при повышенных температурах. Как видно из рис. 7.7, рабочая температура оказывает сильное влияние на мощность, которой можно достигнуть при использовании топливного элемента с циркониевым электролитом. Эффективность элемента ограничена относительно низкой проводимостью последнего. Данные, приведенные на рисунке, получены в исследованиях корпорации Global Thermoelectric. Информация о толщине слоя электролита не приведена. Естественно, возникает желание понизить уровень рабочей температуры в ТОТЭ ниже того, при котором они работают сейчас (1100 К). Это связано со следующими факторами:

- 1) при высоких температурах необходимо использовать дорогостоящие сплавы;
- 2) циклическое изменение температуры приводит к возникновению механических напряжений в материалах;
- 3) электроды (но не электролиты) должны быть пористыми, однако высокие температуры способствуют спеканию пор, что существенно снижает их проницаемость для топлива и воздуха;
- 4) высокая температура способствует диффузии компонент электродов в электролит.

Факторы, перечисленные в пп. 2–4 снижают срок эксплуатации топливного элемента.

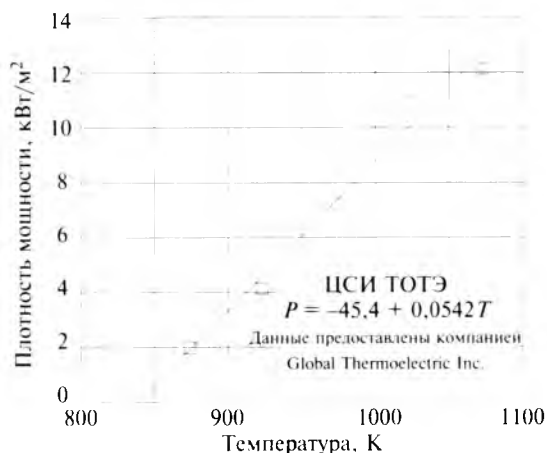


Рис. 7.7. Мощность ТОТЭ с циркониевым электролитом значительно увеличивается при увеличении температуры

Проводимость керамических электролитов зависит от трех факторов:

- 1) диапазона рабочих температур, как было сказано выше;
- 2) толщины слоя электролита;



- 3) материала электролита, в качестве которого в большинстве современных элементов используется оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, обычно $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$.

Чтобы проводимость достигала приемлемых значений, необходимо использовать достаточно тонкий слой электролита. В топливных элементах компании Global Thermoelectric были продемонстрированы электролиты с толщиной слоя 5 мкм, однако в коммерческих моделях толщина электролита почти на порядок больше. Основной причиной является тот факт, что электролит должен быть непроницаем для газов, а это условие трудно выполнить при использовании очень тонких слоев, так как пористость будет высокой, и возможно появление микроскопических отверстий в слое. Желательно, чтобы плотность слоя составляла не менее 98 % теоретического значения плотности. Кроме того, тонкие слои электролита очень хрупки, и поэтому либо анод, либо катод должен выполнять роль подложки (т. е. на один из двух электродов необходимо нанести тонкий компактный слой керамики).

Работа при низких температурах возможна, если отказаться от циркониевого электролита и применять другие керамические материалы. К примеру, диоксид церия, легированный самарием, является керамическим электролитом, который обладает намного более высокой ионной проводимостью, чем циркониевый электролит, при тех же рабочих температурах (см. пп. 7.5.4.2). В лабораторных условиях был получен и продемонстрирован керамический электролит, который проводит протоны, а не отрицательные ионы. Ожидается, что при 700 °С этот электролит, работая при тех же плотностях энергии, что и циркониевый электролит при 1000 °С, повысит КПД элемента на 10 %. Также многообещающим низкотемпературным керамическим проводником протонов является BaCeO_3 (см. работу Rocky Goldstein, ERPI). Любой из используемых керамических электролитов не должен вступать в химические реакции с теми материалами, с которыми он находится в непосредственном контакте.

Наиболее популярным материалом для изготовления катода в топливных элементах с циркониевым электролитом (ЦЭТЭ) является манганит лантана, легированный стронцием ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$), совместимый с указанным типом электролита. Легирование стронцием повышает электронную проводимость материала. Данный сплав является проводником электронов, поэтому необходимо проведение химической реакции, в которой отрицательные ионы, проводимые электролитом, были бы преобразованы в электроны, проводимые катодом. Эта реакция должна протекать в точке тройного контакта, где соприкасаются катод, электролит и кислород. Площадь поверхности тройного контакта может быть увеличена, как было показано в работе Юна и др., если покрыть поры катода макропористым оксидом циркония, легированного стронцием. Материал катода должен обладать высокой пористостью (скажем, 50 %) и быть устойчив



к окислителю. Необходимая пористость достигается с помощью порообразующего вещества, такого как крахмал, в смеси порошка, из которого изготавливают керамику.

Анод, который находится в восстановительной атмосфере, мог бы быть изготовлен из пористого никеля, если бы не высокий коэффициент термического расширения этого металла. Для устранения этого недостатка никель распределяют по матрице из циркония, стабилизированного иттрием, в результате чего получают металлокерамический электрод. Циркониевый порошок смешивают с оксидом никеля NiO_2 и спекают в среде, восстанавливающей оксид никеля до чистого никеля, который распределяется по порам керамического материала. Топливный электрод должен обладать хорошими каталитическими свойствами, если осуществляется внутренняя конверсия топлива. Если рабочая температура намного меньше 700°C , реализация внутренней конверсии сильно затрудняется или становится вообще невозможной.

Все три слоя в «сэндвиче» — катод, анод и электролит — должны быть подобраны так, чтобы их совместное термическое расширение не приводило к расслаиванию, а материалы, из которых они изготовлены, не вступали в химическую реакцию один с другим и не диффундировали в соседние элементы устройства.

Для создания батареи необходимо обеспечить соединение между отдельными элементами. Соединяющие элементы конструкции должны обладать хорошими механическими свойствами и хорошей электропроводностью; должны иметь подходящие значения коэффициентов термического расширения, высокую коррозионную стойкость, а также химическую совместимость с остальными элементами устройства. Ну и, конечно, они должны иметь низкую стоимость.

Сплавы железа, коррозионная стойкость которых повышена путем добавления хрома, удовлетворяют большей части сформулированных выше требований. Как и во всех марках нержавеющей стали, коррозионная стойкость сплава определяется формированием на его поверхности тонкого слоя хрома, который эффективно защищает основную массу металла от среды, вызывающей коррозию. К сожалению, при высоких рабочих температурах топливного элемента оксид хрома образует летучие соединения CrO_3 и $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, которые отравляют материал катода и несколько снижают КПД. Если в качестве окислителя в топливном элементе используется кислород или очень сухой воздух, то образуются преимущественно пары CrO_3 , если же окислителем является влажный воздух, то образуется оксигидрохлорид хрома $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Выпаривание хрома может быть уменьшено, если понизить уровень температуры и использовать сухой воздух. Последний способ может оказаться экономически невыгодным.

В лабораторных испытаниях были достигнуты плотности энергии до 12 кВт/м^2 . Этот уровень ниже плотности энергии, равной 20 кВт/м^2 , ко-

торая может быть получена в современных ТПТЭ (Ballard), и относится к отдельным ячейкам, а не к батарее в целом. Серийные модели ТОТЭ (рис. 7.8) имеют более скромные характеристики — плотность энергии в этих элементах не превышает 3 кВт/м^2 (Siemens Westinghouse). Для стационарных установок низкое значение плотности энергии не является ключевым недостатком, тогда как для использования на транспорте, где важным фактором является компактность установки, это может быть серьезной проблемой.

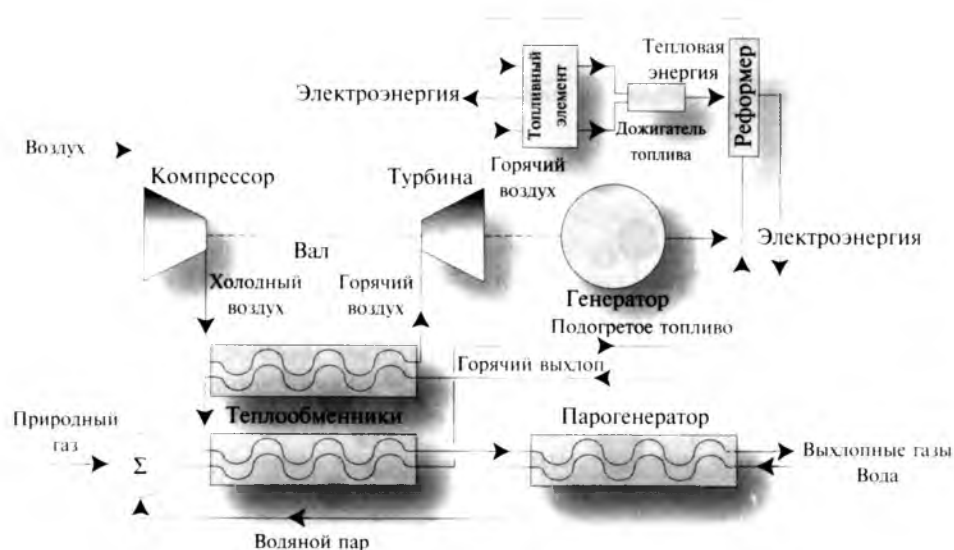


Рис. 7.8. Схема энергетической установки комбинированного типа с использованием ТОТЭ и микротурбины

Хром

Хром образует соединения, в которых он может иметь одну из, по крайней мере, трех степеней окисления¹⁾, поэтому существует несколько различных его оксидов: CrO (степень окисления II), Cr_2O_3 (степень окисления III) и CrO_3 (степень окисления VI).

Важное значение при использовании в топливных элементах сплава железа с хромом имеет тот факт, что хотя полуторная окись хрома достаточно тугоплавкая (температура плавления составляет 2435°C), триоксид хрома весьма летучий, так как его температура плавления равна 196°C . Условия внутри топливного элемента способствуют превращению устойчивых оксидов хрома в летучие соединения, которые могут отравлять катод топливной ячейки.

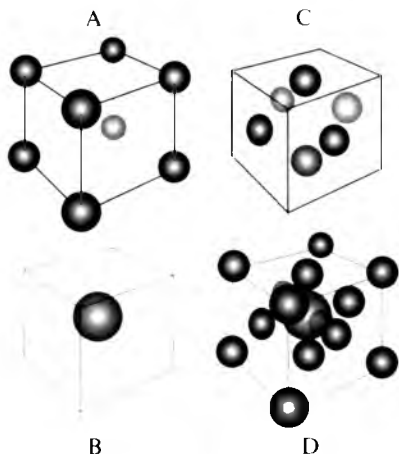
¹⁾ Степенью окисления называют разность между числом электронов в нейтральном атоме и числом электронов в ионе, участвующем в соединении.



Топливные элементы с твердооксидным электролитом имеют высокий КПД (выше 50 %), особенно при использовании в составе энергетических установок комбинированного типа, общий КПД которых может достигать 60 %. Срок службы этих ТЭ может быть достаточно продолжительным, так как в них не используются коррозионные вещества (такие как фосфорная кислота в ФКТЭ или расплавленные карбонаты в РКТЭ).

Была продемонстрирована непрерывная работа устройства в течение более 35 000 ч. Топливные элементы с твердооксидным электролитом имеют неограниченный срок хранения. Большая часть керамических веществ, используемых в топливных элементах, имеет структуру перовскита.

Перовскит



Перовскитом называется минерал CaTiO_3 . В дальнейшем перовскитом стали называть любое вещество, химическая формула которого имеет вид ABC_3 (где С обычно соответствует кислороду), а кристаллы имеют структуру кристалла перовскита.

Рассмотрим кубическую кристаллическую ячейку, в вершинах которой расположены восемь атомов элемента А (рис. А). При соединении отдельных ячеек решетки в одно целое получим, что каждый атом относится к восьми соседним ячейкам. Другими словами, в среднем на каждую ячейку приходится один атом элемента А.

Теперь обратимся к рис. В. Как изображено на рисунке, на одну ячейку приходится один атом элемента В.

Наконец рассмотрим рис. С. Атомы элемента С расположены в центрах граней кристаллической ячейки. В каждой ячейке шесть граней, и каждый атом в кристаллической решетке относится к двум соседним ячейкам. Таким образом, в среднем на одну ячейку приходится три атома элемента С.

На рис. D все три рассмотренных варианта объединены в одной ячейке, которая соответствует веществу с формулой ABC_3 .

Перовскит играет важную роль при использовании в ТОТЭ и высокотемпературных сверхпроводниках.



В топливных элементах с твердым электролитом, проводящим отрицательные ионы, реакция на электроде, на который поступает воздух (т. е. катоде), описывается уравнением (22), а реакция на электроде, на который подается топливо (т. е. на аноде), описывается уравнениями (21) или (23) в зависимости от вида используемого топлива.

ТОТЭ имеют, как правило, либо плоскую, либо цилиндрическую форму. В последнем случае, как было показано на примере ТЭ компании Siemens Westinghouse, имеется определенное преимущество, так как в цилиндрических топливных элементах можно обойтись без уплотнений, которые необходимо использовать в плоских топливных элементах.

7.5.4.1. Высокотемпературные топливные элементы с керамическим электролитом

Большая работа в области цилиндрических топливных элементов была проделана специалистами компании Siemens Westinghouse. В 2001 г. компанией была создана энергетическая установка мощностью 100 кВт, которая работала в Голландии в автоматическом режиме и отдавала вырабатываемую мощность в энергосеть. Кроме того, компания имела гибридную (работающую совместно с газовой микротурбиной) энергоустановку мощностью 220 кВт в Лос-Анджелесе на базе компании Southern California Edison. Установка мощностью 1 МВт, имеющая КПД 58 %, была запущена в форте Миди, штат Мэриленд, США, по заказу Агентства по охране окружающей среды, создание еще одной установки той же мощности планировалось в г. Марбах, Германия.

При запуске и остановке ТОТЭ возникают термические колебания большой амплитуды, которые приводят к возникновению проблем с герметичностью корпуса. Инженеры компании Siemens Westinghouse решили эту проблему, разработав остроумную конструкцию на основе цилиндрических элементов, в которой не используются уплотнения. Каждый отдельный элемент представляет собой трехслойную керамическую трубку, показанную на рис. 7.9. Внутренний слой является воздушным электродом (катодом), средний — электролит, а внешний — топливный электрод (анод). Создание топливного элемента начинают с изготовления воздушного электрода из манганита лантана $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}$. Циркониевый электролит располагается на катодной трубке, а анод укладывается поверх слоя электролита. Соединение с анодом осуществляется непосредственно через внешний электрод. Чтобы получить доступ к катоду, вдоль трубки располагается соединительная рейка, которая проходит сквозь внешние слои до внутреннего слоя (см. рис. 7.9). Соединительная рейка должна быть устойчива как в окислительной среде вблизи воздушного электрода, так и в восстановительной среде вблизи топливного электрода. Так же она должна быть непроницаема для газов. Этим требованиям удовлетворяет хромит лантана. Для увеличения электропроводности материал легируют Са, Mg, Sr или другими элементами с низкой валентностью.



Рис. 7.9. Цилиндрические концентрические электроды ТОТЭ фирмы Siemens Westinghouse

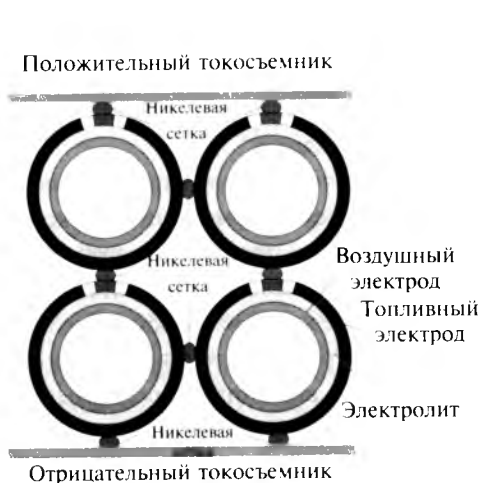


Рис. 7.10. Цилиндрические элементы могут быть легко собраны в батарею по последовательно-параллельной схеме



Рис. 7.11. Цилиндрические элементы собраны в модули без использования уплотнений

На рис. 7.10 показано, как трубный пучок может быть собран по последовательно-параллельной схеме в единый модуль. Никелевая сетка, изготовленная из никелевых нитей, которые были соединены спеканием, является механически



эластичным соединительным материалом. Отметим, что все соединения находятся в химически восстановительной среде.

Модули состоят из двух камер, как показано на рис. 7.11. В более длинную нижнюю **топливную камеру** поступает топливо через отверстия в нижней части. Топливо движется вверх, и большая его часть расходуется на аноде.

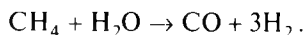
Непрореагировавшая часть топлива, которая составляет примерно 15 % общего расхода, поступает в **камеру отработавшего топлива**, где в избытке смешивается с воздухом, который поступает через верхнее сечение в каждой трубке. Остатки топлива сгорают, в результате чего образуется теплота, используемая для подогрева поступающего воздуха и повышения температуры (до 900 °С) отработавших газов, которые подаются в турбину. Турбина работает в нижней части цикла.



Стандартный 22-миллиметровый цилиндр Оребренные ячейки

Рис. 7.12. Поперечное сечение цилиндрического и уплощенного оребренного элементов

При смешении водяного пара и газов топлива реакция конверсии протекает автоматически вследствие каталитического действия никеля, содержащегося в материале анода (см. гл. 8):



«Обычные» топливные элементы компании Siemens Westinghouse представляют собой трубки диаметром 22 мм разной длины, обычно около 1,5 м. Использование альтернативной геометрии позволяет повысить эффективность.

Использование уплощенных элементов с ребрами не только повышает компактность батареи (в заданном объеме можно разместить большее число элементов), но и уменьшает стоимость производства. В уплощенных элементах сделан ряд усовершенствований, которые существенно повышают эффективность элемента. На рис. 7.13 показаны характеристики цилиндрического и оребренного элементов.

7.5.4.2 Низкотемпературные топливные элементы с керамическим электролитом

Было бы полезно для практики, если бы ТОТЭ могли работать при более низких температурах, чем современные элементы с циркониевым электролитом. Среди прочих преимуществ это дало бы возможность увеличить срок эксплуа-



тации батареи элементов. Задачу можно упростить, если сконструировать однокамерный топливный элемент.

В обычный топливный элемент газы, используемые в качестве топлива и окислителя, поступают отдельно. Каждый газ подводится к соответствующему электроду. В однокамерном топливном элементе топливо смешивается с воздухом в такой пропорции, чтобы полученная смесь была слишком обогащена топливом и потому невзрывоопасна. Топливоздушная смесь подается на оба электрода одновременно, на одном из них происходит преимущественно реакция с топливом, а на другом — с кислородом.

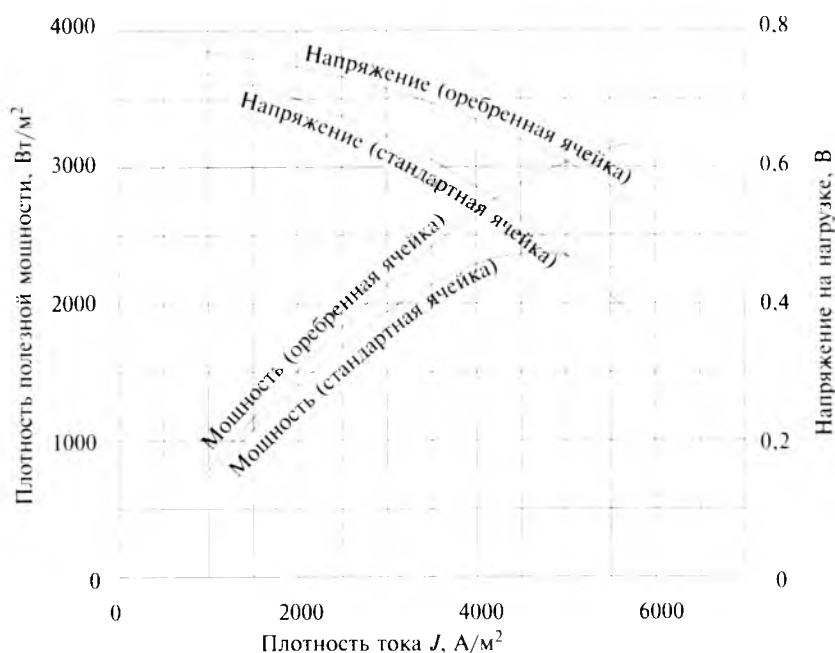
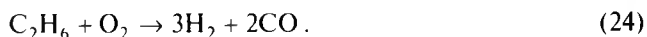


Рис. 7.13. Оребренные элементы демонстрируют более высокую эффективность по сравнению с цилиндрическими

В топливном элементе, описанном в работе Хибино, использовался электролит в виде диска толщиной 0,15 мм из диоксида церия, легированного самарием. Анод представлял собой слой из того же материала, обогащенного никелем, а катод изготовлен из оксида $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (рис. 7.14).

Смесь этана с воздухом (18 % этана) при контакте с анодом, обогащенным никелем, преобразуется в смесь водорода и монооксида углерода:



Затем оба полученных газа окисляются:



Таким образом, из одной молекулы этана получается 10 электронов, уходящих во внешнюю цепь. Перемещаясь через электролит от катода приходят пять ионов кислорода. Они образуются за счет соединения 10 электронов с 2,5 молекулы кислорода, содержащегося в топливовоздушной смеси:



Однокамерная конструкция упрощает изготовление топливного элемента, а также делает его более устойчивым к термическим и механическим нагрузкам.

Рабочие характеристики некоторых небольших экспериментальных ТЭ, сконструированных Хибино, выглядят многообещающе: плотности энергии составляют более 4 кВт/м² при 500 °С и более 1 кВт/м² при 350 °С. Сравните эти характеристики с параметрами более совершенного ТПТЭ, созданного Баллардом, в котором плотность энергии достигает 20 кВт/м².

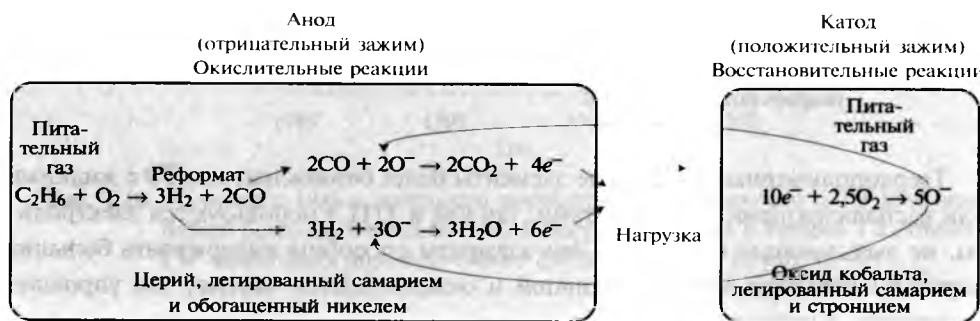


Рис. 7.14. Химические реакции в низкотемпературном ТОТЭ с диоксидом церия в качестве электролита

Вольт-амперная характеристика одного из экспериментальных ТЭ с электролитом из диоксида церия (толщина слоя электролита 0,15 мм) показана на рис. 7.15.

7.5.5. Топливные элементы с твердополимерным электролитом

Данный тип топливных элементов является наиболее простым по принципу действия, а также, возможно, и в изготовлении. Как следует из названия, электролитом в данном типе топливных элементов является твердая мембрана, вы-



полненная из ионопроводящего полимерного материала. Ионы могут быть как положительными (катионы), как правило, протонами, так и отрицательными (анионы), обычно ионы OH^- .

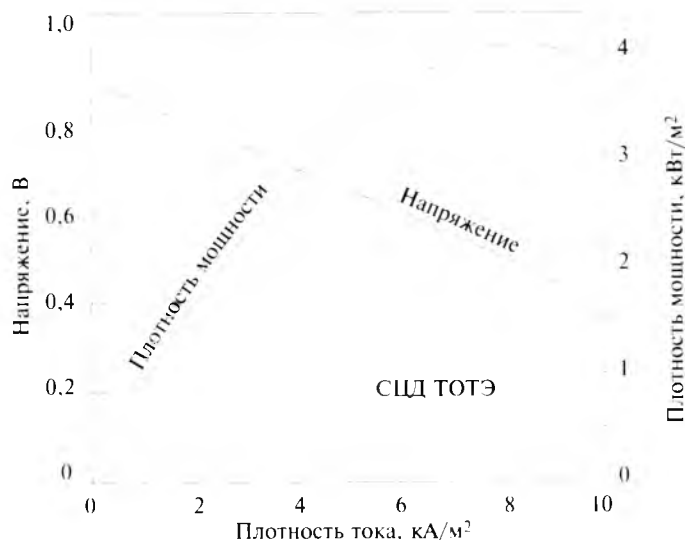


Рис. 7.15. Характеристики экспериментального ТЭ с электролитом из диоксида церия, разработанного Хибино

Твердополимерные топливные элементы более безопасны, чем ТЭ с жидкими или расплавленными электролитами, так как в ТПТЭ используются электролиты, не вызывающие коррозию. Эти элементы способны выдерживать большие перепады давления между топливной и окислительной частью, что упрощает управление потоками газов.

Краткую историю развития ТПТЭ можно найти в статье Дэвида Уоткинса.

Впервые ТПТЭ был создан компанией General Electric в 1959 г.. В 1982 г. технология их производства была передана компании United Technology Corporation/Hamilton Standart. Развитие продолжалось чрезвычайно медленно до тех пор, пока исследования не были активизированы и доведены до стадии производства компанией Ballard Power Systems¹⁾ совместно с Daimler Benz. До того, как за дело взялась компания Ballard, появление на рынке автомобилей на топливных элементах прогнозировалось не ранее 2020 г. Теперь же ожидается, что автомобили на топливных элементах для общего пользования появятся уже к 2010 г.!

Существенный прогресс в области топливных элементов может быть проиллюстрирован такой характеристикой, как плотность энергии, которая выросла

¹⁾ С историей компании Ballard можно ознакомиться в книге Тома Коппела.

с момента появления первого топливного элемента в 1959 г. в 160 раз: плотность мощности первого ТЭ составляла 50 Вт/м², а 1982 г. был создан ТЭ с плотностью мощности 8 кВт/м².

Такой быстрый рост стал следствием большого количества усовершенствований, таких как использование более эффективных мембран (в ранних моделях ТЭ использовался сульфированный полистирол, в более поздних — сульфированный тетрафторэтилен (нафийон)), уменьшение толщины мембраны (от 250 до 123 мкм), работа при более высоких температурах (от 25 до 150 °С), применение катализаторов с улучшенными характеристиками.

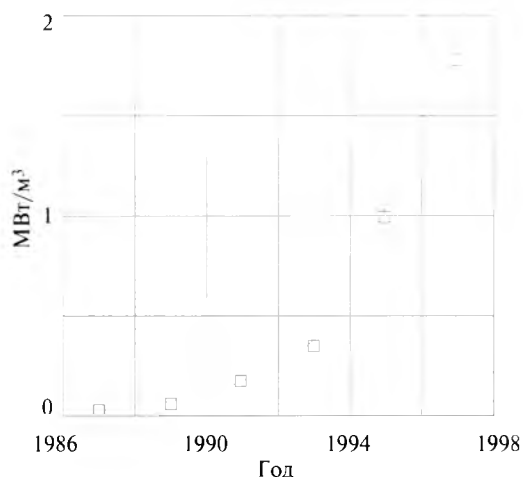


Рис. 7.16. Начиная с 1986 г. плотность вырабатываемой мощности в ТЭ компании Ballard росла экспоненциально. В настоящее время в батарее ТЭ объемом 1 м³ может быть получено свыше 2 МВт мощности (2 кВт/л)

Вскоре после появления ТПТЭ их стали рассматривать как предпочтительное решение для использования на транспорте, а также как конкурента стационарным электростанциям. Чрезвычайно быстрое развитие этого типа ТЭ — верный признак молодой и незрелой технологии — подтверждается экспоненциальным ростом плотности мощности в ТЭ компании Ballard (рис. 7.16). Плотность мощности в ТЭ этой компании превышает 20 кВт на 1 м² активной поверхности (в лучших моделях ТЭ компании General Electric 8 кВт/м²). Отношение мощности к массе элемента (гравиметрическая плотность мощности) также существенно увеличено — оно превышает 0,7 кВт/кг, приближаясь к значениям, характерным для современных авиационных двигателей¹⁾. Таким образом, весовые и объемные характеристики современных ТПТЭ позволяют

¹⁾ Справедливости ради надо сказать, что вес авиационного двигателя надо сравнивать с суммарной массой батареи топливных элементов и электродвигателя.



реагентов. При биполярной схеме включения все элементы в батарее соединены последовательно.

7.5.5.2. Мембрана

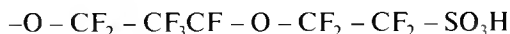
Большая часть используемых мембран относится к протонно-обменному типу, в последнее время были предложены мембраны анионообменного типа, которые имеют ряд преимуществ: устойчивость к углекислому газу, упрощенное регулирование водоотвода, возможность использования более дешевых неблагородных металлов в качестве катализаторов.

Мембраны, выполняющие роль электролита, должны обладать высокой ионной проводимостью, но не должны проводить электроны. Они должны быть непроницаемы для газов и способны выдерживать существенные перепады давления.

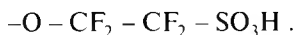
Материалом для многих таких мембран служит тефлоновая основа с функциональной сульфоновой группой SO_3 в боковой цепи. Это кислотная группа неподвижна и не может вытечь.

Чем тоньше мембрана, тем меньше ее сопротивление потоку протонов. Обычно используют мембраны толщиной от 50 до 180 мкм¹⁾. Если мембрана оказывается слишком тонкой, через нее просачиваются газы и КПД ячейки снижается, о чем свидетельствует падение напряжения на ячейке.

Для того чтобы мембрана имела высокую протонную проводимость, необходимо чтобы концентрация SO_3 была достаточно высокой. Отношение между массой сухого полимера (кг) и количеством SO_3 (кмоль) называется эквивалентным весом (ЭВ). Чем меньше ЭВ, тем выше ионная проводимость. Для мембран с одинаковой основой, чем короче боковая цепь, тем меньше ЭВ. Например, мембрана из нафiona с боковой цепью



имеет больший ЭВ, чем мембрана Dow с более короткой цепью



Действительно, ЭВ нафiona обычно составляет 1100 кг/кмоль, тогда как ЭВ мембран Dow равен примерно 800 кг/кмоль.

Протонная проводимость мембраны зависит также от того, полностью ли мембрана гидратирована (проводимость сухой мембраны значительно уменьшается), поэтому важно обеспечить правильное управление отводом и подводом воды (см. ниже).

Мембраны могут быть очень дорогими. В 80-х годах стоимость нафiona составляла 800 долл/м². Одной из причин такой высокой стоимости является ее длительный ресурс — этот материал был разработан в расчете на 100 000 ч ра-

¹⁾ Толщина листа офисной бумаги равна примерно 100 мкм



боты в установках по производству хлора. Ресурс же автомобиля вряд ли превышает 300 000 км пробега, что при средней скорости движения 30 км/ч составит 10 000 ч работы. Таким образом, применительно к топливным элементам для автомобилей нафийон имеет слишком большой запас по рабочему ресурсу, почти на порядок превышающий необходимое значение. Компания Ballard приложила усилия, чтобы создать собственный тип мембран, в которых содержалось бы меньше фтора, их стоимость была бы ниже, а эффективность выше, чем в мембранах Dow и мембранах из нафийона. Как ни странно, но рабочий ресурс этих мембран превысил 15 000 часов, что более чем достаточно для автомобильных ТЭ.

7.5.5.3. Катализаторы

Вследствие низкого уровня рабочих температур в ТПТЭ, скорость протекающих в них реакций неприемлемо мала, если не использовать специальные катализаторы. В качестве катализаторов обычно используются дорогостоящие благородные металлы, что существенно повышает стоимость ТЭ. Были приложены значительные усилия, чтобы снизить количество используемых катализаторов. В ранних моделях ТЭ использование платинового катализатора в количестве примерно 4 мг/см² добавляло более 500 долл. к стоимости каждого квадратного метра активной поверхности ТЭ. К счастью, в настоящее время активно используется методика, позволяющая уменьшить почти на порядок количество требуемой платины, а в исследованиях Лос-Аламосской национальной лаборатории удалось добиться более значительного снижения количества платины. Английская фирма Johnson and Matthey, которая производит каталитические нейтрализаторы отработавших газов для обычных автомобилей, проводит совместно с компанией Ballard исследования, направленные на снижение стоимости катализаторов в ТПТЭ. Один из способов уменьшения количества используемой платины связан с тем фактом, что каталитическими свойствами обладает только поверхность материала. При уменьшении размера частиц платины увеличивается удельная поверхность материала, а значит, при одном и том же значении площади каталитической поверхности потребуется меньшее его количество.

Другой подход заключается в использовании маленьких частиц графита, на поверхность которых нанесен тонкий слой платины. Уменьшить количество платины можно также путем ее легирования более дешевым рутением, обладающим каталитическими свойствами и большей устойчивостью в монооксиду углерода. Действительно, одной из проблем при использовании катализаторов является их чувствительность к определенным содержащимся в потоке водорода примесям, особенно к монооксиду углерода. Если в ТЭ подается водород, полученный из углеводородного сырья, например метана или метанола, то в таком водороде неизбежно будет содержаться некоторое (1–2 %) количество монооксида углерода СО. Для нормальной работы ТЭ необходимо, чтобы концентрация СО была су-



шественно ниже. Снижение концентрации СО ниже 100 промилле может оказаться дорогостоящей операцией.

Удалить большую часть примесей из продукта конверсии углеводородов можно, если пропустить их через палладиевый фильтр. В Лос-Аламоссской национальной лаборатории изготовили такой фильтр, представляющий собой тонкую танталовую пластину, с обеих сторон которой нанесен слой палладия. Компанией Idatech была создана система топливоподготовки, которая производит водород высокой степени чистоты благодаря применению палладиевых фильтров (см. гл. 9). Были рассмотрены и другие типы катализаторов, возможно также использование для этой цели ферментов.

При использовании водорода, содержащего небольшое количество монооксида углерода (например, 100 промилле), радикально снижается КПД низкотемпературных топливных элементов с платиновым катализатором (рис. 7.19). Однако, если добавить в топливо небольшое количество кислорода, который соединится с молекулами монооксида углерода, КПД ТЭ практически останется прежним.

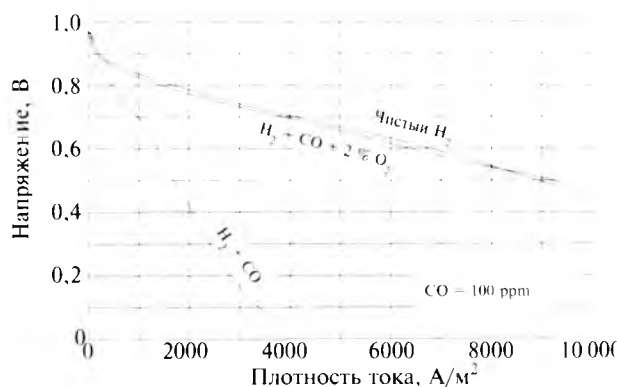


Рис. 7.19. При подаче в ТПТЭ с платиновым катализатором водорода, содержащего 100 промилле СО, КПД ТЭ радикально снижается. Однако добавление в топливный поток небольшого количества кислорода, соединяющегося с молекулами СО, позволяет повысить КПД ТЭ до уровня, соответствующего использованию чистого водорода

С ростом температуры чувствительность платинового катализатора к монооксиду углерода СО снижается. При 80 °С концентрация СО должна быть не выше 10 промилле. При 90 °С (уровень температуры, при котором работают ТЭ фирмы Ballard) допустимы более высокие значения концентрации. Катализаторы-сплавы (например, Pt+Ru) менее чувствительны к монооксиду углерода. Как было показано для ТЭ компании Ballard, в качестве топлива можно использо-



вать продукты конверсии углеводородов, содержащие до 2 % СО, если предварительно пропустить их над платино-алюминиевым катализатором, а на аноде использовать катализатор из сплава Pt+Ru.

Существует возможность совсем отказаться от использования дорогостоящих катализаторов на основе платины. В анодной реакции молекула водорода разлагается на два протона и два электрона (см. формулу (3)), ту же самую реакцию осуществляют анаэробные бактерии (см. гл. 11) с помощью ферментов, которые называются гидрогеназами. Синтетические гидрогеназы были получены Робертом Гембре в Университете Небраски, г. Линкольн, с использованием соединений рутения и железа. Рутений, стоимость которого существенно ниже стоимости платины, может быть перспективным катализатором для низкотемпературных топливных элементов.

При отравлении катализатора в топливном элементе его функции можно восстановить, если подать в ТЭ на короткое время чистый водород.

Моноксид углерода — это не единственный отравляющий катализатор газ, который необходимо удалять. ТПТЭ имеют высокую чувствительность также к соединениям серы (например, H_2S) и аммиаку (NH_3).

7.5.5.4. Система подачи и отвода воды

Современные ионообменные мембраны являются кислотным электролитом. Поэтому возле катода образуется вода, которая скапливается и «затопляет» электрод, препятствуя таким образом доступу водорода к активной поверхности. Для того чтобы уменьшить количество воды, скапливающейся в порах и полостях МЭС, используются гидрофобные материалы (как правило, тефлон).

Вода удаляется с потоком окислителя, который, как правило, подается в существенно большем количестве, чем того требует стехиометрическое соотношение. Обычно, для того чтобы подать достаточное количество кислорода, расход воздуха в 2 раза превышает необходимый.

Как следует из уравнения (3), в анодной реакции образуются протоны, однако, ионы, которые на самом деле мигрируют сквозь электролит, — это гидратированные протоны. Таким образом, вода расходуется вблизи анода, так как она «прокачивается» к катоду «электрическим» способом, вследствие чего происходит осушение мембраны. Частично это осушение компенсируется за счет концентрационной диффузии воды в мембрану из прикатодной области. Тем не менее наблюдается процесс «обезвоживания» протонно-обменной мембраны, что приводит к ее сморщиванию и резкому уменьшению протонной проводимости. Для того чтобы избежать осушения мембраны, парциальное давление паров воды как в топливе, так и в окислителе должно поддерживаться на уровне как минимум 50 кПа. Если давление на входе ТЭ составляет 100 кПа (1 атм), то парциальное давление водорода H_2 будет равно примерно 50 кПа и выходное напряжение будет соответственно уменьшаться. По этой причине обычно давление в ТЭ повыша-



ют до 300 кПа (3 атм), что позволяет получить парциальное давление водорода, равное 250 кПа, что соответствует эффективной работе ТЭ.

Таким образом, внимательное управление подачей и отводом воды необходимо, чтобы избежать таких явлений, как «затопление» и «осушение» мембраны.

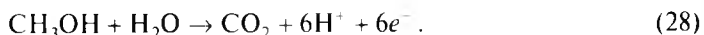
7.5.6. Метанольные топливные элементы

Как отмечалось выше, выгодной альтернативой хранению чистого водорода в качестве топлива на транспортном средстве с топливным элементом является использование веществ — переносчиков водорода, т. е. веществ, из которых при необходимости водород может быть легко получен с помощью некоторых химических процессов. Метанол является наиболее подходящим веществом для применения на транспорте в качестве переносчика водорода. Однако необходимость использования отдельной системы топливоподготовки на транспортном средстве увеличивает стоимость и сложность всей системы. Очевидным решением проблемы является создание топливных элементов, которые работают на метаноле непосредственно. При этом отпадает необходимость в дополнительных операциях по приготовлению топлива.

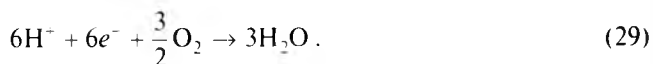
Лаборатория Jet Propulsion провела серьезную работу по разработке метанольных топливных элементов (МТЭ).

В качестве топлива используется 3 %-ный водный раствор метанола, а окислителем является воздух.

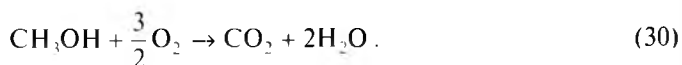
Реакция на аноде



Катодная реакция



Таким образом, уравнение общей реакции имеет вид



В работе Халперта (1997 г.) было получено, что при температуре 90 °С и давлении воздуха 2,4 атм из 1 л метанола в топливном элементе можно получить 5,0 МДж энергии. Это означает, что КПД ТЭ составляет 28 %, если относить полученную энергию к высшей теплоте сгорания метанола, или 32 %, если рассчитывать КПД по низшей теплоте сгорания.



Метанольный топливный элемент лаборатории Jet Propulsion представляет собой твердополимерный топливный элемент, в котором мембрана изготовлена из нафiona-117, а катализатор имеет достаточно высокое содержание благородных металлов (от 2 до 3 г/см² сплава Pt+Ru). Использование нафiona совместно с большим количеством дорогостоящего катализатора приводит к высокой стоимости ТЭ. Поиск более эффективного катализатора анодной реакции может быть ускорен с помощью методики, предложенной Реддингтоном в 1998 г. Методика позволяет проводить параллельные испытания большого количества образцов катализатора (см. также журнал Service, 1998).

Одним из преимуществ МТЭ является непосредственный контакт анода с водой, таким образом проблема осушения мембраны не возникает, а постоянный поток жидкости упрощает отвод тепла из ТЭ. Проблемы загрязнения окружающей среды при использовании МТЭ также не столь остры, так как в процессе работы ТЭ производятся только диоксид углерода и вода, тогда как при преобразовании метанола в водород для питания ТЭ других типов образуется монооксид углерода.

«Кроссовер» метанола (т. е. перенос метанола от анода к катоду через мембрану из нафiona) немного уменьшает эффективность ТЭ. В упомянутом выше ТЭ лаборатории Jet Propulsion из-за «кроссовера» теряется около 20 % топлива. В настоящее время разрабатываются новые, дешевые мембраны, в меньшей степени подверженные этому недостатку. Уже получены мембраны, в которых потери составляют не более 10 %. Малые потери на «кроссовер» позволяют использовать более концентрированный раствор метанола, тем самым повышая эффективность ТЭ. Исследователи лаборатории Jet Propulsion уверены, что смогут разработать МТЭ с общим КПД 40 %. «Кроссовер» приводит к уменьшению эффективности ТЭ не только вследствие потери некоторой части топлива, но также и потому, что метанол, который попадает на катод, подвергается той же реакции, что протекает на аноде (уравнение (28)), при этом вырабатывается противоток, снижающий выходное напряжение на нагрузке. Международной корпорацией топливных элементов был получен патент на катализатор, который поддерживает реакцию, описываемую уравнением (29), но не способствует протеканию реакции (28)¹¹.

В настоящее время рассматриваются варианты использования МТЭ для применения на транспорте, а также для питания портативных электронных устройств. Для второй области применения важной особенностью является «воз-

¹¹ Чу с соавторами из Исследовательской лаборатории Армии США разработали катализатор из соединения железа, кобальта, тетрафенила и порфирина, который поддерживает реакцию образования воды, но не обладает каталитическими свойствами при реакции окисления метанола (уравнение (28)). В силу этого свойства данный катализатор может использоваться в качестве катодного катализатора в МТЭ. Если метанол в прикатодной области не расходуется, то имеется возможность снова использовать его в качестве топлива. Для этого необходимо сконденсировать пар раствора метанола, который поступает с продуктами реакции из прикатодной области.



душное дыхание» МТЭ, т. е. подача воздуха к катоду только за счет диффузии, без использования насосов.

Таблица 7.1. Термодинамические характеристики МТЭ при нормальных условиях

Метанол	Вода	ΔH , МДж/кмоль	ΔG , МДж/кмоль
Жидкость	Газ	-638,5	-685,3
Газ	Газ	-676,5	-689,6
Жидкость	Жидкость	-726,5	-702,4
Газ	Жидкость	-764,5	-706,7

Данные Доле с соавторами.

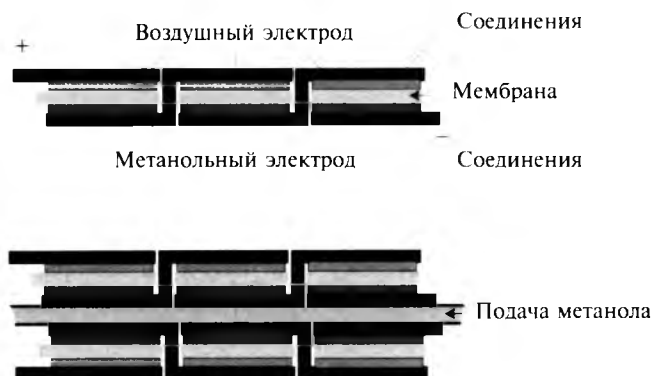


Рис. 7.20. Биполярная схема соединения уменьшает сопротивление последовательного соединения отдельных элементов, что важно при работе с высокими значениями плотности тока. Соединение элементов в плоском корпусе позволяет собрать очень компактную батарею элементов, которую затем легко встроить в различное малогабаритное оборудование. При такой компоновке элементов, разработанной в лаборатории Jet Propulsion (см. работы Нараянана и др.), соединение между электродами происходит через отверстие в мембране, как показано на рисунке. При использовании двух таких плоских батарей, расположенных параллельно, подача метанола к обеим батареям возможна по общему питающему каналу

Вместо привычной биполярной схемы соединения элементов в батарее метанольные топливные элементы для питания мобильных телефонов, ноутбуков и других портативных электронных устройств соединяют в плоском корпусе, как показано на рис. 7.20 (вверху), или в корпусе из двух обечаек (рис. 7.20, внизу).



Это позволяет получить форму батареи элементов, совместимую с теми устройствами, в которых она должна использоваться.

7.5.7. Топливные элементы с твердооксидным электролитом (ТОТЭ)

Топливные элементы с фосфорнокислым электролитом, а также большинство ТПТЭ являются ТЭ, в которых в качестве электролита используются гидратные кислоты. С другой стороны, твердые кислоты могут обладать проводимостью по дегидрированным протонам, что обеспечивает некоторые преимущества по сравнению с популярными ТПТЭ.

Серная кислота H_2SO_4 является распространенной кислотой. Однако в диапазоне температур, в котором работают топливные элементы, эта кислота находится в жидком состоянии. Если же один из атомов водорода заместить атомом цезия, то получим бисульфат цезия CsHSO_4 , температура плавления которого имеет достаточно высокое значение. При температуре выше 414 К эта кислота становится хорошим проводником протонов (обычно вещества с такими свойствами называют суперпротонными или суперионными проводниками), поэтому она была предложена для использования в качестве электролита в топливных элементах исследовательскими группами Калифорнийского исследовательского института, Университета Вашингтона и некоторых других научных центров.

Такие твердые кислоты хорошо растворяются в воде, а так как вода является продуктом протекающих в ТЭ реакций, рабочая температура должна быть достаточно высока, чтобы вода, контактирующая с электролитом, находилась в газообразном состоянии, т. е. представляла собой водяной пар. По этой причине рабочая температура ТЭ должна быть выше 150 °С.

Основная трудность при использовании бисульфата цезия (а также и соответствующих селенатов) в качестве электролита заключается в том, что он вступает в реакцию с водородом, образуя в случае бисульфата сероводород. Соединения на основе фосфатов обладают более высокой устойчивостью. Например, была продемонстрирована работа топливных элементов с электролитом CsH_2PO_4 при температуре 235 °С.

Преимущество ТОТЭ перед ТПТЭ заключается в том, что они менее подвержены отравлению монооксидом углерода СО и требуют меньшего количества катализаторов, так как работают при повышенных температурах. Кроме того, так как вода находится в газообразном состоянии, нет нужды в сложной системе управления подачей и отводом воды, которая необходима при работе с твердополимерными элементами.



Вероятно, наиболее существенным преимуществом ТОТЭ является непроницаемость электролита для метанола, благодаря чему исчезает серьезная проблема «кроссовера» метанола, свойственная ТПТЭ (см. п.7.5.6 «Метанольные топливные элементы»). Плотность потока энергии, достигаемая в ТОТЭ, по данным на 2004 г., в 5 раз превышает плотность потока энергии, характерную для метанольных ТЭ. Толщина электролита в ТОТЭ составляет 260 мкм. Элементы с меньшей толщиной электролита, которые будут созданы в будущем, будут иметь существенно лучшие рабочие характеристики. Однако стоит отметить, что одной из серьезных трудностей, связанных с созданием и развитием ТЭ этого типа, является хрупкость используемого твердого электролита.

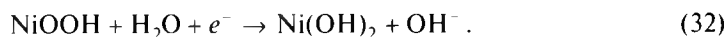
7.5.8. Перезаряжаемые топливные элементы

Никель-металлгидридные (NiMH) аккумуляторные батареи, популярность которых продолжает расти, оказываются очень полезными для использования на электротранспорте. Хотя батареи этого типа, строго говоря, не являются топливными элементами, они заслуживают внимания. Никель-металлгидридная аккумуляторная батарея — это вторичный источник тока (т. е. перезаряжаемый источник тока), в котором электрическая энергия получается при изменении степени окисления никеля от +3 до +2.

Анод, изготовленный из металлического сплава, погружен в 30 %-ный (по массе) водный раствор КОН. Эта сильная щелочь практически полностью диссоциирует на ионы K^+ и OH^- . Водород, который подводится к этому электроду, соединяется с гидроксильными ионами, образуя воду и высвобождая электроны, которые создают электрический ток во внешней цепи, что и определяет полезную выходную мощность источника тока:



Катод изготовлен из гидрооксида никеля $NiOOH$. Когда катод получает электроны из внешней цепи, оксигидрит никеля преобразуется в гидроксид никеля (II), при этом высвобождается гидроксильный ион:



Отметим, что общее количество воды и гидроксильных ионов остается постоянным — на аноде вода расходуется с точно такой же скоростью, с какой она образуется на катоде. В этом состоит отличие данного типа батареи от никель-кадмиевой батареи, в которой в процессе разрядки вода потребляется на обоих электродах. Концентрация ионов OH^- также остается постоянной в процессе разрядки, так как этот ион образуется на аноде и исчезает на катоде.

Вещества, расходуемые в процессе разрядки — водород и гидрооксид никеля, регенерируются при зарядке батареи от внешнего источника электроэнергии.



обеспечивающего металлический электрод электронами. При этом происходит электролиз воды с образованием ионов H^+ и OH^- . На другом электроде гидроксид никеля (II) окисляется до оксигидрита никеля при взаимодействии с гидроксильными ионами OH^- . Металлический сплав анода абсорбирует водород, который хранится в виде гидрида (см. гл. 9), поэтому собственно газ не используется. Водород становится доступным в процессе разрядки. Номинальное напряжение на каждом элементе никель-металлогидридной батареи равно 1,2 В, что составляет примерно 60 % номинального напряжения обычного свинцово-кислотного элемента. Первые появившиеся прототипы никель-металлогидридных батарей по характеристикам превосходили требования Американского консорциума к источникам питания (US Advanced Battery Consortium (USABS))¹⁾, как видно из данных, приведенных в табл. 7.2 (таблица взята из публикации Овчинского с соавторами). Чем больше плотность энергии, запасенной в батарее, тем большее расстояние сможет пройти транспортное средство. На автомобиле модели EVI, созданном фирмой General Motors (первый автомобиль, спроектированный изначально как электромобиль), использовались свинцовые аккумуляторные батареи емкостью 49 МДж (что примерно соответствует энергии, содержащейся в 1 кг бензина), и его максимальный пробег составлял 140 км. Современная модель этого автомобиля, оборудованная никель-металлогидридными батареями той же массы, может проехать без дозаправки 250 км. Фирмой Solectria, специализирующейся на электромобилях, была создана демонстрационная модель автомобиля²⁾, кузов которого был изготовлен из композитных материалов, а топливная система оборудована никель-металлогидридной батареей производства фирмы Ovonic емкостью 117 МДж, состоящей из 210 элементов. Этот автомобиль прошел 601,25 км по проселочным и городским дорогам без дозаправки. В конце 1996 г. этот результат был рекордным для электромобиля. Компания Ovonic Battery, находящаяся в г. Троя, штат Мичиган, США, производит никель-металлогидридные батареи.

К материалам, используемым для изготовления никель-металлогидридных батарей, предъявляются достаточно сложные требования. Энергоемкость батареи зависит от того, какое количество водорода может быть абсорбировано металлическим сплавом, из которого изготовлен электрод. Необходимым условием является обратимость процесса образования гидрида (см. гл. 9), а для этого значение энтальпии образования гидрида должно лежать в диапазоне от 25 до 50 МДж/кмоль. Если значение энтальпии образования гидрида окажется слишком мало, то водород не будет вступать в реакцию со сплавом и газ будет выде-

¹⁾ Американский консорциум по источникам питания подчиняется Министерству энергетики США и занимается поддержкой и развитием исследовательских и конструкторских работ по разработке и усовершенствованию электрохимических батарей питания для электромобилей.

²⁾ Модель под названием «Sunrise» была рассчитана на двух пассажиров и имела собственную массу, равную 1000 кг.



ляться. Если же значение окажется слишком большим, это приведет к окислению электрода. Свойства поверхности металлического сплава имеют важное значение при определении каталитической активности, электропроводности, пористости и площади активной поверхности.

Таблица 7.2. Технические требования USABC и характеристики прототипов никель-металлогидридных батарей

Характеристика	USABC	NiMH
Массовая плотность энергии, Дж/кг	0,29 (0,36 более предпочтительно)	0,29
Объемная плотность энергии ¹⁾ , Дж/м ³	486	775
Массовая плотность мощности, кВт/кг	0,15 (>0,2 более предпочтительно)	175
Объемная плотность мощности, Вт/м ³	250	470
Срок службы, циклы зарядки-разрядки	600	1000
Срок эксплуатации, годы	5	10
Рабочий диапазон температуры окружающей среды, °С	От -30 до 65	От -30 до 60
Время зарядки	< 6 ч	15 мин (до 60 %) < 1 ч (до 100 %)
Саморазряд	< 15% в течение 48 ч	< 10 % в течение 48 ч

¹⁾ Значения плотности энергии измерялись на прототипе элемента питания емкостью 50 А·ч при таком темпе разрядки, при котором элемент полностью разряжается в течение 3 ч. Массовая плотность мощности определялась при 30-секундной разрядке батареи до остаточной емкости 20 %. При определении максимального количества циклов зарядки-разрядки батарею быстро разряжали до остаточной емкости 20 %. Специалисты Аргонской национальной лаборатории определили, что никель-металлогидридные батареи выгодно отличаются по своим характеристикам от других типов элементов применительно к использованию в электромобилях.

Таблица 7.3. Максимальная мощность различных типов батарей (при степени разрядки 25 %)

Тип батареи	Максимальная мощность, Вт/кг
NiMH	235
NiCd	200
NaS	145
NiFe	120



Табл. 7.3. (Окончание)

Свинцово-кислотная	100
LiS	100
ZnBr	65

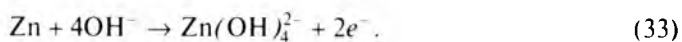
Стоимость батарей, которая является ключевым вопросом, зависит от многих факторов, в особенности от спроса на эти устройства. Тем не менее даже на современном уровне развития этих технологий никель-металлогидридная батарея, похоже, является перспективным кандидатом для применения в качестве аккумулятора энергии на электромобилях.

Компактные NiMH батареи также популярны и часто используются в портативных видеокамерах, мобильных телефонах и других малогабаритных устройствах. Однако в этой области применения у NiMH батарей появился серьезный конкурент — ионно-литиевые батареи.

7.5.9. Металлические и цинк-воздушные топливные элементы

С практической точки зрения одним из преимуществ топливных элементов перед перезаряжаемыми батареями является то, что окисление топлива в топливном элементе протекает намного быстрее, чем перезарядка аккумуляторной батареи (минуты в первом случае, часы — во втором). Однако недостатком водородных топливных элементов является сложность транспортировки и хранения газа. Использование некоторых металлов в качестве топлива может упростить и сделать более безопасной транспортировку, а также увеличить объемную плотность энергии топлива. Металлические топливные ячейки являются исключением из общего правила использования текучих веществ (жидкостей или газов) в качестве топлива. Двумя из ряда металлов, применение которых в этих целях обсуждается, являются алюминий и цинк. Алюминий, однако, корродирует при взаимодействии с едким электролитом, даже если электрический ток не генерируется. Компанией Aluminum Power был спроектирован топливный элемент, из которого электролит откачивается, если элемент не используется. Очевидно, что такая система становится достаточно громоздкой. В таком случае проще использовать цинк. Компанией Metallic Power был создан перспективный цинк-воздушный топливный элемент. Одним реагентом в этом элементе являются маленькие (диаметром около 1 мм) цинковые шарики, другим — кислород, или просто атмосферный воздух. Электролитом служит концентрированный раствор KOH.

На аноде (отрицательном электроде) протекает реакция:





Ион в правой части уравнения реакции является ионом цинката, который состоит из положительно заряженного иона Zn^{2+} , окруженного четырьмя гидроксильными ионами $(\text{OH})^-$. Электроны, пройдя через нагрузку, рекомбинируют на катоде с кислородом и водой, образуя часть гидроксильных ионов, участвующих в анодной реакции:



Электролит, содержащий ион цинката, подается в систему управления электролитом — интегральную часть топливного элемента, — где протекает реакция



в которой не только образуется вода, участвующая в катодной реакции, и генерируется другая часть необходимого количества гидроксильных ионов, но и образуется оксид цинка, который осаждается и может быть удален из топливного элемента для восстановления цинка.

Общая реакция описывается уравнением



Топливный элемент «заправляется» путем подачи в его дозаторное устройство цинковых шариков. По мере потребления цинка дозаторное устройство вбрасывает дополнительное количество шариков в зону ТЭ, где протекает реакция. Оксид цинка перемещается в автономную систему регенерации цинка, где он восстанавливается электрохимическим способом до металлического цинка, а затем из него снова формируются шарики для подачи в топливный элемент.

7.6. ПРИМЕНЕНИЕ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Технологии создания и эксплуатации топливных элементов в настоящее время находятся в стадии быстрого развития, и уже недалек момент, когда их разработка будет завершена. С течением времени стало понятно что топливные элементы обладают высоким экономическим потенциалом и число возможных областей применения этих технологий продолжает расти.

Сегодня большая часть усилий по внедрению топливных элементов сосредоточена в двух отдельных областях их применения — стационарных и мобильных энергетических установках .



7.6.1. Стационарные энергетические установки

К стационарным энергетическим установкам относятся электростанции большой мощности (до 1 ГВт), распределенные станции меньшей мощности (десятки мегаватт), а также электрогенераторы малой мощности (от 10 до 100 кВт), расположенные непосредственно в местах потребления электроэнергии. В этой области применения топливные элементы имеют следующие преимущества перед обычными тепловыми машинами:

- 1) отсутствие шума;
- 2) низкий уровень загрязнения окружающей среды;
- 3) легкость наращивания мощности (благодаря модульной структуре);
- 4) возможность массового производства (благодаря модульной структуре);
- 5) возможность рассредоточения электростанций. Так как данный тип энергоустановок отличается низким уровнем шума и загрязнения окружающей среды, электростанции могут быть расположены даже в жилых районах, что позволит сэкономить на линиях электропередачи;
- 6) возможность использования сбросного тепла для целей теплоснабжения, так как энергоустановки на топливных элементах могут быть расположены в населенных районах, где имеется потребность в горячей воде;
- 7) возможность когенерации электроэнергии с использованием высокотемпературных выхлопных газов энергоустановок некоторых типов;
- 8) быстрая реакция на изменение уровня потребления электроэнергии;
- 9) хорошая эффективность при работе в режиме, когда вырабатываемая мощность ниже номинальной;
- 10) чрезвычайно хорошие характеристики при работе в режиме перегрузки;
- 11) небольшое отношение массы установки к вырабатываемой мощности (для некоторых типов установок);
- 12) небольшое отношение объема установки к вырабатываемой мощности (для некоторых типов установок);
- 13) потенциально высокая надежность;
- 14) потенциально небольшие эксплуатационные расходы.

Благодаря модульной структуре большей части топливных элементов мощность энергоустановки может быть легко увеличена по мере роста потребления электроэнергии. Капитальные вложения могут производиться постепенно, что существенно облегчает финансовое бремя. Очевидно, что не все из указанных выше преимуществ могут быть реализованы одновременно. Когенерация может быть осуществлена только при использовании высокотемпературных топливных элементов, таких как РКТЭ и ТОТЭ, в особенности ТОТЭ. При когенерации преимущество, связанное с отсутствием шума, может быть потеряно.



7.6.2. Мобильные энергетические установки

Представим себе некоторую вымышленную страну, имеющую современную хорошо развитую промышленную базу, в которой по каким-то необъяснимым причинам совершенно отсутствует автомобильная промышленность. Теперь представим, что кто-то хочет создать небольшое количество автомобильных двигателей, которые используются в современных моделях автомобилей и которые продаются в США, Германии или Японии по цене 4000 долл. за штуку. Так как массовое производство подобных двигателей в нашей вымышленной стране отсутствует, их придется изготавливать поштучно, и по этой причине их стоимость, несомненно, будет на порядок выше, чем стоимость импортных моделей.

Точно такая же ситуация сложилась во всем мире по отношению к автомобильным двигателям на топливных элементах. Современные технологии уже вполне позволяют создавать устройства, имеющие удовлетворительные эффективность, сроки эксплуатации и приемлемые удельные массовые и объемные энергетические характеристики. Дальнейшие усовершенствования будут производиться, однако и существующие технологии вполне приемлемы. Тем не менее неудовлетворительной остается стоимость производства. Она снизится только тогда, когда будет продано достаточное количество этих устройств, а достаточное их количество может быть продано только после снижения стоимости. Разорвать этот порочный круг чрезвычайно сложно. Нужно помнить, что низкая стоимость автомобилей привела к тому, что были проданы миллионы и миллионы штук автотехники. Переоборудование производства для выпуска новых моделей потребует от 1 до 2 млрд долл. США и может быть осуществлено только в крупных масштабах. Как только упомянутый выше порочный круг будет разорван, второй очень перспективной областью применения топливных элементов станет транспорт.

Для использования на автомобилях малых и средних размеров (а, возможно, даже и на крупногабаритной технике) компактные ТПТЭ подходят практически идеально. Среди многих преимуществ, свойственных этому типу топливных элементов, нужно принять в расчет чрезвычайно низкий уровень загрязнения окружающей среды, высокую эффективность (что гарантирует экономию топлива), а также высокое значение плотности энергии (что позволяет создавать компактные устройства). Кроме того, низкий уровень рабочей температуры обуславливает быстроту запуска системы.

Как ожидается, батареи ТПТЭ будут иметь длительный срок службы, что может привести к необычной ситуации. Правдоподобный период службы батареи составляет 50 000 ч. Это означает, что даже при средней скорости движения автомобиля, равной лишь 40 км/ч, батарея может питать двигатель на протяжении приблизительно 2 млн км пробега автомобиля. Срок службы топливного



элемента оказывается намного больше срока службы автомобильного кузова. Таким образом, имеет смысл повторно использовать ТЭ для установки на новые автомобили. Различные модели транспортных средств могут быть спроектированы для работы с использованием одного из топливных элементов, входящих в немногочисленный ряд стандартизированных конструкций. Это, однако, приведет к отрицательному эффекту, связанному с сужением рынка для топливных элементов.

Обычным топливом для ТПТЭ является водород. Он может быть использован, собственно, как в газообразной форме (сжатый или сжиженный газ, как описано в гл. 9), так и в виде вспомогательного вещества — носителя водорода, такого как метанол (см. гл. 8) или гидрид металла (см. гл. 9). Вещества-носители водорода могут быть получены из ископаемых топлив (см. гл. 8) или из биомассы (см. гл. 11). Необходимым устройством в автомобиле на топливных элементах является устройство аккумулирования и хранения энергии (аккумуляторные батареи, маховики или ультраконденсаторы). Эти устройства нужны для обеспечения двигателя энергией во время его запуска, а также для аккумулирования энергии при динамическом торможении. Аккумулированная энергия может использоваться при быстрых ускорениях в дополнение к электроэнергии, вырабатываемой топливным элементом. Таким образом, достаточно, чтобы мощность батареи топливных элементов была близка к среднему значению мощности двигателя, а не к ее пиковому значению. Это снизит габаритные размеры и стоимость батареи топливных элементов. В любом случае запас электроэнергии, который необходимо хранить на борту автомобиля на топливных элементах, составляет малую часть того количества, которое необходимо обычному электромобилю.

Компания Ballard Power Systems, расположенная в г. Ванкувер (Британская Колумбия, Канада), является одним из производителей, наиболее близко подошедших к серийному производству топливных элементов для использования на транспортных средствах. В 1999 г. автобусы, работающие на топливных элементах этой компании, уже приносили прибыль в Ванкувере и Чикаго. В качестве топлива в этих машинах использовался сжатый водород. Дальность пробега без дозаправки составляла 580 км. Автобусы имели прекрасные характеристики разгона, а максимальная скорость их движения превышала 95 км/ч. На машинах были установлены двигатели мощностью 275 л. с., абсолютно не загрязняющие окружающую среду.

Компания Daimler-Benz, имеющая основную долю в Ballard, производит грузовые автомобили на топливных элементах под названием «Necar II», которые уже были опробованы большим числом потребителей в Германии. Компания планирует в ближайшем будущем начать производство этих автомобилей на продажу. Вслед за Daimler-Benz об аналогичных планах заявили такие автогиганты



как Ford, Toyota, Mazda и General Motors. В 2003 г. компанией Honda были выпущены первые несколько автомобилей на топливных элементах модели FCX. Автопроизводители накапливают опыт, который позволит отойти от использования только двигателей внутреннего сгорания. Самые эффективные модели автомобилей, такие как EV1 компании General Motors (производство этой модели было остановлено в 1999 г.), могут преодолеть более 180 км, затратив 14 кВт·ч электрической энергии. Это количество энергии может быть получено из менее чем 1 кг водорода, аккумулированного в гидриде массой менее 100 кг. Компанией Honda также было выпущено ограниченное число электромобилей под маркой «EV Plus». Компанией Toyota было продано несколько тысяч гибридных автомобилей (с электрическим двигателем и двигателем внутреннего сгорания) под маркой «Prius».

7.6.3. Другие области применения

Первое практическое применение топливные элементы нашли в космосе, где главным требованием является надежность техники, а не ее стоимость. Элементы работали на водороде и кислороде, запас которых уже имелся на космическом корабле для других нужд. На выходе из ТЭ получалась ценная питьевая вода. Твердополимерные топливные элементы компании General Electric только начинают завоевывать популярность; в настоящее время более массовым является использование щелочных ТЭ — они использовались в космической программе «Apollo» и до сих пор служат источником энергии для космических шаттлов, а также используются на Международной космической станции.

Безотходная работа топливных элементов оказывается очень полезной при использовании этих установок как на небольших подводных аппаратах, так и на крупных подводных лодках. В Германии для подводных лодок военно-морского флота был разработан 400-киловаттный топливный элемент. Это в 2 раза меньше мощности дизельного двигателя, обычно устанавливаемого на подводных лодках. Вероятно, топливные элементы будут применяться совместно с дизельными двигателями. При использовании в военных целях малое тепловыделение и отсутствие шума при работе топливного элемента в некоторых случаях дает ряд преимуществ. Как только топливные элементы станут более легкими и компактными, появится возможность создания «холодного» самолета, невидимого для ракет с тепловой системой самонаведения. Топливные элементы играют важную роль при создании силовых установок для других типов военных кораблей. Могут быть созданы очень компактные энергетические установки, работающие в сочетании с электродвигателями со сверхпроводящей обмоткой. Министерство обороны США очень внимательно следит за разработками в этой области. Предположительно большое внимание этому направлению военные ведомства уделяют и в других странах.



Топливные элементы микроскопических размеров могут использоваться для питания портативных электронных устройств. В этой области применения у микроТЭ может появиться серьезный конкурент в виде **ядерных батарей питания**, в которых используются эмиттеры β^- -частиц, такие как тритий или никель-63. Преимуществом этого типа батарей является огромная плотность энергии, характерная для ядерных материалов, в тысячи раз превосходящая плотность энергии в химических элементах питания. Одна из таких батарей, основанная на нанотехнологии, состоит из металлической мишени, на которой скапливаются эмитированные электроны, что создает на ней отрицательный заряд. Электростатическое притяжение заставляет кремниевую консоль изгибаться то так, то эдак, пока мишень не коснется источника и не разрядится. При этом консоль разогнется и процесс повторится заново. Энергия вибрирующей консоли преобразуется в электрическую энергию с помощью пьезоэлектрических преобразователей. Было показано, что эффективность такого устройства составляет 4 %, однако при более усовершенствованной конструкции, как утверждают исследователи Лал и Блантчард, КПД устройства может достигать 20 %.

7.7. ТЕРМОДИНАМИКА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Обозначения¹⁾

G — свободная энергия;
 H — энтальпия;
 Q — количество теплоты;
 S — энтропия;
 U — внутренняя энергия.

1. Прописные буквы обозначают величину, отнесенную к произвольному количеству вещества или энергии.

2. Строчные буквы обозначают величину, отнесенную к единице измерения количества вещества. К примеру, свободная энергия 1 кмоль водорода обозначается $\bar{g}_H$.

g — свободная энергия 1 кг вещества;

$\bar{g}$ — свободная энергия 1 кмоль вещества;

g° — свободная энергия 1 кг вещества при атмосферном давлении;

$\bar{g}^\circ$ — свободная энергия 1 кмоль вещества при атмосферном давлении;

$\bar{g}_f$ — энергия образования 1 кмоль вещества;

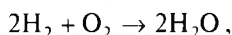
$\bar{g}_f^\circ$ — энергия образования 1 кмоль вещества при атмосферном давлении и температуре 298 К, т. е. при нормальных условиях.

¹⁾ Некоторым студентам будет полезно перечитать первые страницы гл. 2 для восстановления в памяти таких основных понятий, как внутренняя энергия, энтальпия и энтропия. Здесь мы повторно приведем список обозначений термодинамических величин (см. приложение к гл. 2).



7.7.1. Теплота сгорания

Давайте снова обратимся к реакции



в которой атомы водорода соединяется с атомами кислорода, образуя молекулы воды. При объединении четырех атомов водорода с двумя атомами кислорода и образовании двух молекул воды некоторое количество энергии остается в избытке. Сила, которая связывает атомы в молекуле, имеет электрическую природу. Тем не менее при прямом взаимодействии водорода с кислородом выделяется только тепловая энергия.

Предположим, что известное количество водорода μ введено в калориметр, в котором поддерживается постоянное давление и имеется достаточное количество кислорода. В калориметре начинается реакция, в результате которой выделяется определенное количество теплоты Q . Отношение $Q/\mu = \bar{h}_{\text{сгор}}$ называется **теплотой сгорания** водорода в кислородной атмосфере и измеряется в джоулях на киломоль. Точное количество выделившейся теплоты зависит от температуры как исходных веществ, так и продукта реакции, а также от агрегатного состояния последнего. Если вода находится в жидком состоянии, то теплота сгорания выше, чем в случае, когда вода находится в газообразном состоянии, так как в процессе конденсации воды выделяется дополнительное количество теплоты, равное теплоте конденсации воды. Как уже пояснялось в гл. 3, все топлива, имеющие в своем составе водород, характеризуются двумя значениями теплоты сгорания: **высшей теплотой сгорания**, когда продуктом является вода в жидком состоянии, и **низшей теплотой сгорания**, когда вода образуется в виде пара.

В силу того что реакция протекает при постоянном давлении, количество выделившейся теплоты равно изменению энтальпии системы ΔH (см. определение энтальпии в гл. 2):

$$Q = \Delta H. \quad (37)$$

Количество теплоты больше нуля, если теплота подводится к системе, как в случае тепловой машины. В **экзотермических** реакциях $Q < 0$, а следовательно, и $\Delta H < 0$.

Обратим внимание на договоренность о знаке, которая здесь используется. Для того, чтобы остаться в рамках договоренности, принятой в гл. 2, энергия $\sum W_{\text{вх}}$, которая подводится к системе, считается положительной; энергия, которая отводится от системы $\sum W_{\text{вых}}$ — отрицательной. Значит уравнение энергетического баланса выглядит следующим образом:

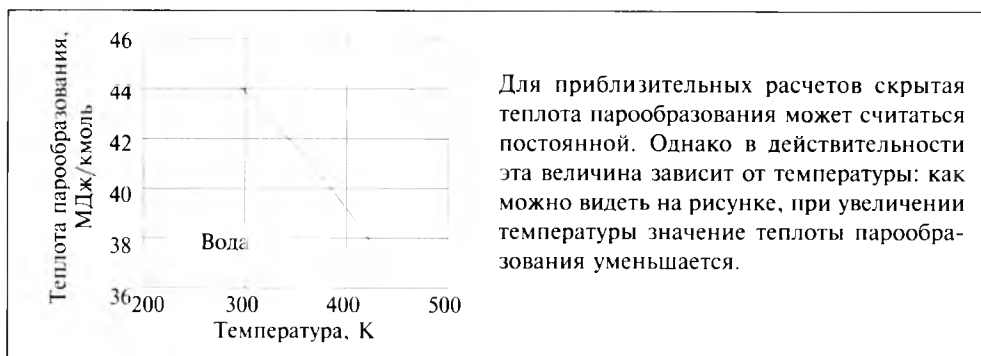
$$\sum W_{\text{вх}} + \sum W_{\text{вых}} = 0. \quad (38)$$

Энтальпия, как и любая другая энергетическая характеристика, не имеет абсолютного значения; измерить можно только ее изменение. Поэтому мы можем



положить значения энтальпии исходных веществ произвольными. По договоренности энтальпия всех элементов в их естественном состоянии при температуре 298,15 К принимается равной нулю. Это значит, что энтальпия газов H_2 и O_2 при температуре 298,15 К равна нулю, а энтальпия атомарных водорода и кислорода — не равна.

Разность между значениями энтальпии продуктов реакции и исходных веществ называется энтальпией образования продуктов ΔH_f . Если и исходные вещества, и продукты реакции находятся при нормальных условиях¹⁾, то энтальпия образования называется стандартной ΔH_f° .



В эксперименте с калориметром были получены следующие значения для энтальпии образования воды:

$$\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \quad \bar{h}_{f, \text{пар}}^\circ = -241,8 \text{ МДж/кмоль}, \quad (39)$$

$$\text{H}_2\text{O} (\text{жидкость}) \quad \bar{h}_{f, \text{жидк}}^\circ = -285,9 \text{ МДж/кмоль}. \quad (40)$$

Индексы «пар» и «жидк» обозначают агрегатное состояние воды, которая является продуктом реакции. Разность между значениями энтальпии образования жидкой воды и пара составляет $-44,1$ МДж/кмоль и равна скрытой теплоте конденсации воды $\bar{h}_{\text{конд}}^\circ$. Очевидно, что $\bar{h}_{\text{конд}}^\circ = \bar{h}_{\text{парообр}}^\circ$, где $\bar{h}_{\text{парообр}}^\circ$ — скрытая теплота парообразования.

7.7.2. Свободная энергия

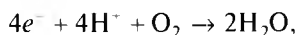
Если бы рассматриваемая реакция происходила не в калориметре, а в идеальном топливном элементе, то часть энергии (но не вся) выделилась

¹⁾ Стандартные значения температуры и давления (стандартные условия), которые часто используются в химии, равны 0°C (273,15 К) и 1 атм соответственно; однако в издании «CRC Handbook of Chemistry and Physics» значения термодинамических свойств приведены при давлении 1 атм и температуре 298,15 К — эти условия мы называем нормальными.



бы в виде электрической энергии. Очень важно определить, какая часть теплового эффекта реакции ΔH будет преобразована в электрическую энергию, и понять, почему часть энергии даже в идеальном случае должна выделяться в виде теплоты.

Пусть значение напряжения, генерируемого топливным элементом, равно $V_{\text{обр}}$. Каждый киломоль воды (или любого другого вещества) содержит число молекул, равное N_0 , где $N_0 = 6,022 \cdot 10^{26}$ — **число Авогадро**¹⁾. Как следует из формулы (4) (см. § 7.2), которая описывает катодную реакцию в топливном элементе



на каждую молекулу воды приходится два электрона, имеющих заряд q , проходящих через цепь нагрузки. Количество энергии, которое поступает на полезную нагрузку, определяется произведением суммарного заряда $2qN_0$ и напряжения $V_{\text{обр}}$. В общем случае количество электрической энергии, генерируемой обратимым топливным элементом, в расчете на 1 кмоль продуктов реакции

$$W_{\text{эл}} = n_e q N_0 V_{\text{обр}} \equiv n_e F V_{\text{обр}}, \quad (41)$$

где n_e — количество киломолей свободных электронов в расчете на 1 кмоль продуктов реакции; q — электрический заряд электрона, Кл; N_0 — число Авогадро; $F \equiv qN_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{26} = 96,47 \cdot 10^6$ Кл/кмоль — число Фарадея, равное суммарному заряду 1 кмоль электронов; $V_{\text{обр}}$ — напряжение, В.

Рассмотрим гипотетический эксперимент, в котором очень точно измеряется напряжение разомкнутой цепи, генерируемое обратимым топливным элементом. При нормальных условиях напряжение будет равно 1,185 В. Напряжение, генерируемое обратимым топливным элементом, называется **обратимым напряжением**²⁾ и обозначается, как и раньше, $V_{\text{обр}}$. Таким образом, количество электрической энергии, которое производит обратимый топливный элемент такого типа,

$$|W_{\text{эл}}| = 2 \cdot 96,47 \cdot 10^6 \cdot 1,185 = 228,6 \text{ МДж/кмоль}. \quad (42)$$

¹⁾ Следует обратить внимание, что мы используем в качестве единиц измерения количества вещества киломоли, а не моли. По этой причине число Авогадро оказывается на три порядка больше, чем обычно используемое значение.

²⁾ Из-за необратимости процессов, протекающих в реальном топливном элементе, непосредственно произвести точное измерение обратимого напряжения невозможно. Однако обратимое напряжение можно определить, если подключить к топливному элементу источник напряжения и построить его вольт-амперную характеристику при изменении подводимого к ТЭ напряжения. Если приложенное напряжение достаточно высоко, то электрический ток потечет через топливный элемент, а если напряжение будет мало, то ток пройдет через источник напряжения. Вольт-амперная характеристика должна быть симметрична относительно значения обратимого напряжения.



Количество электрической энергии, которая вырабатывается обратимым ТЭ и подается на нагрузку, определяется **изменением свободной энергии** в реакции, протекающей в ТЭ (обозначается ΔG). Обычно, если продуктом реакции является только одно вещество, изменение свободной энергии приводят в расчете на 1 кмоль продукта реакции и обозначают $\bar{g}_f$ (если реакция протекает при нормальных условиях). Так как ТЭ вырабатывает электрическую энергию, изменение свободной энергии имеет отрицательное значение в силу договоренности о знаке изменения энтальпии в реакции. Как и в случае с определением нуля энтальпии, при нормальных условиях свободная энергия всех веществ в их естественном состоянии принимается равной нулю.

В большинстве случаев (но не всегда — см. задачу 7.3.) $|\Delta G| < |\Delta H|$. Таким образом, количество энергии, которое выделяется в результате реакции, обычно превышает количество электрической энергии, подаваемой на нагрузку, даже при идеальном обратимом топливном элементе. Избыточное количество энергии, равное $\Delta H - \Delta G$, должно выделяться в виде теплоты. Рассмотрим, как изменится энтропия. Каждое вещество характеризуется определенным значением энтропии, которое зависит от агрегатного состояния вещества. Таблицы значений энтропии для разных веществ можно найти в различных термодинамических справочниках. Для рассматриваемой нами реакции абсолютные значения энтальпий при нормальных условиях равны:

$$\text{H}_2 \text{ (газ): } \bar{s}^\circ = 130,6 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{кмоль});$$

$$\text{O}_2 \text{ (газ): } \bar{s}^\circ = 205,0 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{кмоль});$$

$$\text{H}_2\text{O (пар): } \bar{s}^\circ = 188,7 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{кмоль}).$$

При образовании одного 1 кмоль воды «исчезает» 1 кмоль водорода и 0,5 кмоль кислорода, также «исчезает» и соответствующая этому количеству реагентов энтропия: в общей сложности $130,6 + 205,0/2 = 233,1$ кДж/(К·кмоль). Частично эта «потеря» энтропии компенсируется энтропией образующейся воды, которая равна 188,7 кДж/(К·кмоль). Из материального баланса следует, что изменение энтропии в реакции составляет $188,7 - 233,1 = -44,4$ кДж/(К·кмоль). Как известно из второго закона термодинамики, энтропия замкнутой системы не может самопроизвольно уменьшаться. Если процесс, протекающий в системе, обратим, то изменение энтропии равно нулю. Следовательно, указанному выше изменению энтропии будет соответствовать количество теплоты

$$Q = T \Delta S = 298(-44,4 \cdot 10^3) = -13,2 \text{ МДж/кмоль.} \quad (43)$$



Таблица 7.4. Значения некоторых термодинамических величин

Вещество	$\Delta \bar{h}_f$, МДж/кмоль	$\Delta \bar{g}_f$, МДж/кмоль	$\bar{s}$, кДж/(К·кмоль)
H ₂ O	-241,8	-228,6	188,7
H ₂ O	-285,9	-237,2	70,0
H ₂	0	0	130,6
O ₂	0	0	205,0

Это количество теплоты выделяется вследствие изменения энтальпии в реакции, что означает, что оставшая часть изменения энтальпии, равная $-241,8 - (-13,2) = -228,6$ МДж/кмоль, выделяется в виде электрической энергии.

Можно считать, что химическая энергия реакции делится на две части: «свободную» энтропийную часть, которая называется **свободной энергией** и может быть полностью преобразована в электроэнергию, и часть, которая выделяется только в виде теплоты. Свободная энергия¹⁾ G равна разности энтальпии H и количества энергии TS , которое выделяется в виде теплоты:

$$G = H - TS, \quad (44)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS). \quad (45)$$

В случае изотермического протекания процесса (как в рассмотренном выше примере),

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (46)$$

Количество электрической энергии $W_{эл}$, которая вырабатывается обратимым топливным элементом, равно изменению свободной энергии ΔG :

$$\Delta G = -n_e q N_0 N |V_{обр}|, \quad (47)$$

где N — количество воды (кмоль), образованной в результате реакции. Отметим, что так как количество энергии, равное ΔG , отводится от топливной ячейки, то знак этой величины отрицательный. В расчете на 1 кмоль воды

$$\bar{g}_f = -n_e q N_0 |V_{обр}|. \quad (48)$$

«Двойником» топливного элемента является электролизер (см. гл. 8). В топливном элементе используются водород и кислород для получения электрической энергии и теплоты с образованием воды. Электролизер же потребляет воду

¹⁾ Термин «свободная энергия» впервые был предложен Джозайя Виллардом Гиббсом (1839–1903), отсюда обозначение G (по первой букве фамилии Gibbs).

и электрическую энергию и вырабатывает водород и кислород. В идеальном случае электролизер поглощает тепловую энергию из окружающей среды, действуя как тепловой насос. Если тепловой поток, поступающий от окружающей среды, недостаточно велик, то электролизер будет охлаждаться.

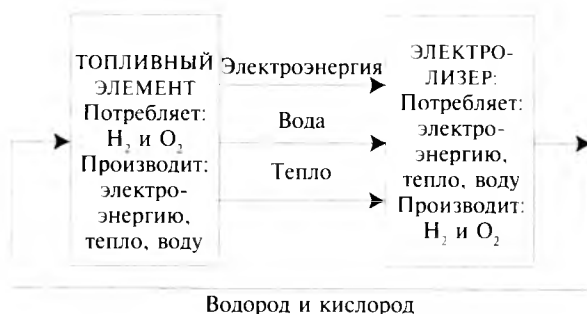


Рис. 7.21. Идеальный топливный элемент и его «двойник», идеальный электролизер, составляют обратимую систему. Вход одного устройства полностью соответствует выходу другого. Для полной аналогии необходимо, чтобы на вход электролизера подавался водяной пар

При заданном фиксированном количестве газа количество электрической энергии, выработанное топливным элементом, будет строго равно количеству электрической энергии, которое израсходует электролизер, а количество теплоты, выделившейся в ТЭ, будет строго равно количеству теплоты, поглощенному электролизером. Это количество теплоты обратимо.

Очевидно, что обратимость процесса нарушается, если в системе имеются потери энергии. В топливном элементе, имеющем потери, (читай: «в реальном топливном элементе»), выделяется количество теплоты, превышающее значение $T\Delta S$, тогда как в реальном электролизере также выделяется теплота, количество которой может превысить (и чаще всего превышает) количество поглощенной теплоты. Тем не менее некоторые реализуемые модели электролизеров могут работать с достаточной эффективностью, действительно охлаждаясь в процессе работы.

7.7.3. Эффективность обратимых топливных элементов

Коэффициент полезного действия топливного элемента определяется отношением количества выработанной электрической энергии к изменению энтальпии в химической реакции, протекающей в ТЭ. Для обратимого ТЭ

$$\eta_{\text{обр}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (49)$$



Интересно проанализировать, как КПД зависит от температуры и давления исходных веществ и продуктов реакции, или, другими словами, как от этих параметров зависят изменения энтальпии и свободной энергии системы.

На рис. 7.22 показаны зависимости ΔH и ΔG от температуры (слева) и ΔG от давления. Эти данные получены при условии, что и исходные вещества (H_2 и O_2) и продукты реакции (H_2O) находятся при одинаковых температуре и давлении.

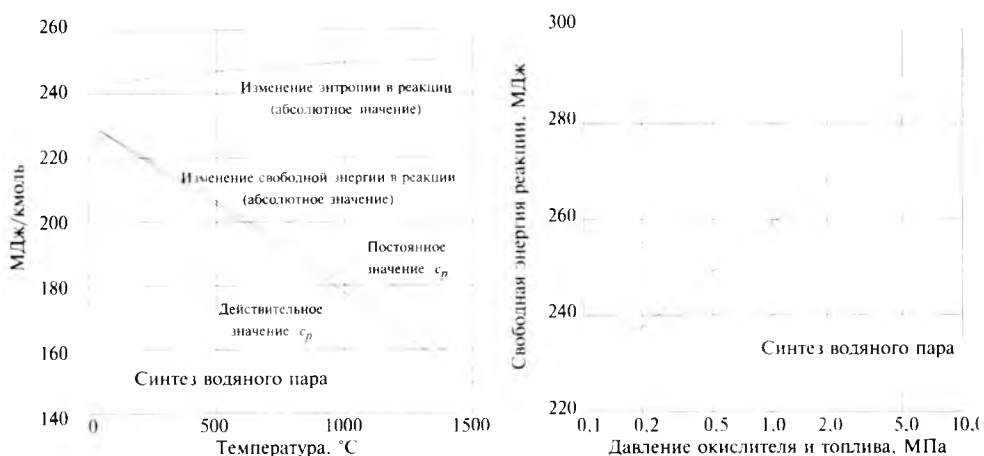


Рис. 7.22. Слева: при постоянном давлении (0,1 МПа) одновременное увеличение температуры исходных веществ и продуктов реакции приводит к незначительному увеличению абсолютного значения изменения энтальпии, но существенно понижает соответствующее значение свободной энергии. Справа: при постоянной температуре (298 К) одновременное повышение давления исходных веществ и продуктов реакции приводит к существенному увеличению абсолютного значения изменения свободной энергии в реакции

Повышение температуры при постоянном давлении слабо влияет на изменение энтальпии ΔH , но существенно понижает значение свободной энергии (а значит, и количество выработанной электроэнергии). Таким образом, чем выше температура, тем ниже КПД обратимого топливного элемента. Следует заметить, что для реальных ТЭ справедливо обратное. Причиной этого является ускорение кинетики протекающих в ТЭ процессов при повышении температуры, которое компенсирует уменьшение свободной энергии. Далее об этом мы расскажем более подробно.

В следующем параграфе мы получим зависимость изменения энтальпии и свободной энергии системы от температуры и давления.

7.7.4. Влияние давления и температуры на изменение энтальпии и свободной энергии в электрохимических реакциях

7.7.4.1. Зависимость энтальпии от температуры

Пусть в результате химической реакции энтальпия системы изменяется на ΔH .

По определению ΔH равно разности суммарной энтальпии продуктов реакции и суммарной энтальпии исходных веществ, т. е. $\Delta H = \text{энтальпия продуктов} - \text{энтальпия исходных веществ}$. Если в результате реакции образуется только одно вещество, то изменение энтальпии системы может быть выражено в расчете на 1 кмоль продукта реакции путем деления значения ΔH на количество образовавшегося вещества в киломолях. Аналогичным образом можно определить изменение свободной энергии системы.

Если использовать математическую запись, то получим выражение

$$\Delta H = \sum n_{\text{прод}i} H_{\text{прод}i} - \sum n_{\text{исх}i} H_{\text{исх}i} \quad (50)$$

Здесь $n_{\text{прод}i}$ — количество i -го продукта реакции, кмоль; $n_{\text{исх}i}$ — количество i -го исходного вещества, кмоль; $H_{\text{прод}i}$ — энтальпия i -го продукта реакции; $H_{\text{исх}i}$ — энтальпия i -го исходного вещества.

Для реакции образования воды получим

$$\Delta H = 1 \times H_{\text{H}_2\text{O}} - 1 \times H_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \times H_{\text{O}_2}, \quad (51)$$

где $H_{\text{H}_2\text{O}}$ — энтальпия воды, H_{H_2} , H_{O_2} — соответственно, водорода и кислорода.

При нормальных условиях энтальпия водяного пара $H_{\text{H}_2\text{O}} = -241,8$ МДж/кмоль, а энтальпии водорода и кислорода равны нулю в соответствии с отмеченной выше договоренностью об уровне отсчета энтальпии¹⁾. Таким образом, $\Delta H = -241,8$ МДж/кмоль.

Если известно значение энтальпии H_0 данного вещества (либо продукта реакции, либо исходного реагента) при некоторой температуре T_0 , то при любой произвольной температуре T значение энтальпии определяется выражением

$$H = H_0 + \int_{T_0}^T c_p dT, \quad (52)$$

где c_p — удельная изобарная теплоемкость вещества.

Удельная теплоемкость имеет некоторую зависимость от температуры, а ее значение для каждого вещества может быть найдено либо из справочных таблиц, либо из регрессионных математических зависимостей, полученных на основе этих таблиц. Для приблизительных расчетов значение теплоемкости c_p может быть принято равным константе. В этом случае

¹⁾ Напоминаем, что в соответствии с договоренностью энтальпия всех элементов в их естественном состоянии при нормальных условиях принимается равной нулю.



$$H = H_0 + c_p \Delta T, \quad (52a)$$

где $\Delta T \equiv T - T_0$.

Заменяя значения энтальпий в уравнении (50) выражениями, аналогичными уравнению (52), получаем

$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum n_{\text{прод}i} H_{0\text{прод}i} + \sum n_{\text{прод}i} \int_{T_{0\text{прод}i}}^{T_{\text{прод}i}} c_{p\text{прод}i} dT - \sum n_{\text{исх}i} H_{0\text{исх}i} - \sum n_{\text{исх}i} \int_{T_{0\text{исх}i}}^{T_{\text{исх}i}} c_{p\text{исх}i} dT = \\ &= \Delta H_0 + \sum n_{\text{прод}i} \int_{T_{0\text{прод}i}}^{T_{\text{прод}i}} c_{p\text{прод}i} dT - \sum n_{\text{исх}i} \int_{T_{0\text{исх}i}}^{T_{\text{исх}i}} c_{p\text{исх}i} dT \end{aligned} \quad (53)$$

Для простых оценок изменения энтальпии ΔH можно использовать постоянное значение теплоемкости, тогда

$$\Delta H = \Delta H_0 + \sum n_{\text{прод}i} c_{\text{прод}i} (T_{\text{прод}i} - T_{0\text{прод}i}) - \sum n_{\text{исх}i} c_{\text{исх}i} (T_{\text{исх}i} - T_{0\text{исх}i}). \quad (53a)$$

Пример 1

Стандартная энтальпия образования водяного пара равна $-241,8$ МДж/кмоль. Чему будет равна эта величина, если и исходные вещества, и продукт реакции будут находиться при температуре 500 К?

Нам необходимо знать значения изобарной удельной теплоемкости водорода, кислорода и водяного пара. Для того чтобы получить точное значение изменения энтальпии, необходимо воспользоваться формулой (53), учитывая зависимость удельной теплоемкости веществ от температуры. Приблизительное значение можно рассчитать, если использовать постоянные значения удельной теплоемкости веществ. Воспользуемся вторым способом расчета.

В гл. 2 было показано, что если известно число степеней свободы ν молекулы, то для оценки удельной теплоемкости можно воспользоваться формулой

$$c_p = R \left(1 + \frac{\nu}{2} \right).$$

Преимуществом этой методики является то, что значение ν запомнить легче, чем значение c_p . Для двухатомных газов ν может быть принято равным 5, тогда $c_p = 29,1$ кДж/(К·кмоль), а для водяного пара $\nu = 7$ и $c_p = 37,4$ кДж/(К·кмоль).

Воспользуемся формулой (53a) (в этой задаче значение ΔT постоянно, $\Delta T = 500 \text{ К} - 298 \text{ К}$) и получим

$$\Delta H = -241,8 + (500 - 298) \left[0,0374 - \left(0,0291 + \frac{1}{2} 0,0291 \right) \right] = -243,1 \text{ МДж/кмоль}.$$

Так как изменение энтальпии системы слабо зависит от температуры, полученное приблизительное значение близко к точному значению, равному $-243,7$ МДж/кмоль, которое рассчитано по уравнению (53).

7.7.4.2. Зависимость энтальпии от давления

В § 2.12 энтальпия была определена как сумма внутренней энергии U и работы, совершаемой силами давления pV :

$$H \equiv U + pV. \quad (54)$$

Внутренняя энергия газа — это энергия, которой обладают его молекулы. Энергия молекул может быть обусловлена их возбужденным состоянием, ионизацией и т.п. Однако в рамках данной главы мы ограничимся рассмотрением случая, когда внутренняя энергия определяется только кинетической энергией молекул — величиной, зависящей от температуры газа.

Изменение давления при постоянной температуре не влияет на среднюю энергию молекул, а так как масса газа (количество его молекул) остается постоянной, общая внутренняя энергия не изменяется, т. е. значение U остается постоянным при изменении давления p при условии постоянства температуры T .

Для идеального газа справедливо соотношение $pV = \mu RT$. При постоянной температуре произведение pV также имеет постоянное значение.

Таким образом, значения внутренней энергии U и работы сил давления pV в изотермическом процессе изменения давления не меняются. Следовательно, величина H не зависит от давления при условии постоянства температуры и массы газа.

7.7.4.3. Зависимость свободной энергии от температуры

Свободная энергия системы

$$G = H - TS. \quad (55)$$

Зависимость энтальпии H от температуры обсуждалась выше. Теперь исследуем поведение энтропии S .

В гл. 2 было получено соотношение (для изобарных процессов в расчете на 1 кмоль газа)

$$dS = c_p \frac{dT}{T}, \quad (56)$$

проинтегрировав которое приходим к следующему выражению:

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T}. \quad (57)$$

Изменение свободной энергии в зависимости от температуры при постоянном давлении описывается соотношением

$$G - G_0 = H - H_0 - (TS - T_0S_0) = \int_{T_0}^T c_p dT - \left(TS_0 + T \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} - T_0S_0 \right) =$$



$$= \int_{T_0}^T c_p dT - T \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} - S_0 \Delta T. \quad (58)$$

Если имеется таблица значений теплоемкости c_p для различных значений температуры, изменение свободной энергии $G - G_0$ может быть рассчитано по формуле (58), а изменение свободной энергии системы получим из соотношения, аналогичного уравнению (50) для ΔH :

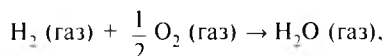
$$\Delta G = \sum n_{\text{прод}} G_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} G_{\text{исх}}. \quad (59)$$

Выражение (58) можно упростить, если положить теплоемкость c_p равной константе:

$$G - G_0 = (c_p - S) \Delta T - T c_p \ln \frac{T}{T_0}. \quad (58a)$$

Пример 2

Выполним приблизительный расчет изменения свободной энергии в реакции



протекающей при атмосферном давлении и температуре 500 К. Удельную теплоемкость c_p будем считать постоянной.

Необходимые для вычислений термодинамические свойства приведены в таблице.

Вещество	Энтропия, кДж/(К·кмоль) (при нормальных условиях)	Удельная теплоемкость, кДж/(К·кмоль)
H ₂	130,6	29,1
O ₂	205,0	29,1
H ₂ O	188,7	37,4

Так как и продукт реакции, и исходные вещества находятся при одной и той же температуре, то $\Delta T = 500 - 298 = 202$ К для всех участвующих в реакции газов. Рассчитаем изменение свободной энергии для каждого из веществ, учитывая, что свободная энергия вещества, находящегося в естественном состоянии, при нормальных условиях равна нулю.

Из формулы (58a) получим

$$G_{\text{H}} = 0 + (29,1 \cdot 10^3 - 130,6 \cdot 10^3) 202 - 500 \cdot 29,1 \cdot 10^3 \ln \frac{500}{298} = -28,03 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль},$$

$$G_{\text{O}_2} = 0 + (29,1 \cdot 10^3 - 205,0 \cdot 10^3) 202 - 500 \cdot 29,1 \cdot 10^3 \ln \frac{500}{298} = -43,06 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль},$$



Продолж. примера 2

$$G_{H_2O} = -228,6 \cdot 10^6 + (37,4 \cdot 10^3 - 188,7 \cdot 10^3)202 - 500 \cdot 37,4 \cdot 10^3 \ln \frac{500}{298} =$$

$$= -268,8 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$$

Таким образом, изменение свободной энергии в реакции

$$\Delta G = G_{H_2O} - G_{H_2} - \frac{1}{2} G_{O_2} = -268,8 - (-28,0) - \frac{1}{2}(-43,1) = -219,3 \text{ МДж/кмоль.}$$

Это приблизительное значение очень близко к точному значению, равному $-219,4$ МДж/кмоль. Если бы мы аналогичным способом вычислили ΔG для реакции, протекающей при температуре, скажем, 2000 К, то полученное значение имело бы существенную погрешность. Тем не менее предположение о постоянстве теплоемкости c_p позволяет получить качественную зависимость свободной энергии от температуры.

Более точный расчет может быть произведен с помощью численного интегрирования уравнения (59). Значения теплоемкости водорода, кислорода и водяного пара могут быть взяты из таблиц, полученных экспериментально (ниже приводится часть таблицы из работы Хабермана и Джона).

Графики, показанные на рис. 7.23–7.25 построены на основе данных, приведенных в табл. 7.5. Как видно из рисунков, удельная изобарная теплоемкость, а также и отношение c_p/c_v интересующих нас трех газов существенно зависят от температуры, а вовсе не являются величинами, от температуры не зависящими, как предполагает упрощенная теория (см. гл. 2).

Значение c_p , рассчитанное на основе предположения о количестве степеней свободы молекулы газа, показано горизонтальной штриховой линией на каждом из графиков. Для водорода и кислорода — двухатомных газов — число степеней свободы $\nu = 5$, а соответствующее значение $c_p = 29,1$ кДж/(К·кмоль). Это значение близко к точному значению теплоемкости водорода в диапазоне температуры от 350 до 600 К. При более высоких температурах теплоемкость этого газа стремится к значению $37,4$ кДж/(К·кмоль), которое соответствует семи степеням свободы молекулы газа. Для более детального обсуждения изменения числа степеней свободы молекулы обратитесь к материалу гл. 2.

Если предположить, что молекула водяного пара имеет семь степеней свободы, теплоемкость этого газа c_p должна быть равна $37,4$ кДж/(К·кмоль). Это значение совпадает с действительным значением теплоемкости при температуре около 700 К. Однако теплоемкость водяного пара, как и большинства других газов, достаточно сильно зависит от температуры.

Данные из табл. 7.5 были аппроксимированы полиномом пятой степени. Таким образом, значения удельной теплоемкости как функция температуры могут быть рассчитаны с приемлемой точностью:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5. \quad (60)$$

Таблица 7.5. Удельная изобарная теплоемкость и отношение c_p/c_v

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	H_2		O_2		H_2O	
		c_p	c_p/c_v	c_p	c_p/c_v	c_p	c_p/c_v
-50	223,18	27,620	1,426	29,152	1,399	33,318	1,333
0	273,18	28,380	1,410	29,280	1,397	33,336	1,332
25	298,18	28,560	1,406	29,392	1,406	33,489	1,330
50	323,18	28,740	1,402	29,504	1,403	33,642	1,328
100	373,18	28,920	1,399	29,888	1,386	34,020	1,323
150	423,18	28,980	1,398	30,336	1,378	34,434	1,318
200	473,18	29,020	1,397	30,816	1,369	34,902	1,312
226,8	500	29,031	1,397	31,090	1,365	35,172	1,309
250	523,18	29,040	1,397	31,328	1,361	35,406	1,307
300	573,18	29,080	1,396	31,840	1,354	35,946	1,301
350	623,18	29,120	1,395	32,320	1,346	36,522	1,295
400	673,18	29,180	1,394	32,768	1,340	37,098	1,288
450	723,18	29,240	1,393	33,184	1,334	37,710	1,283
500	773,18	29,340	1,391	33,536	1,329	38,322	1,277
550	823,18	29,440	1,389	33,888	1,325	38,952	1,271
600	873,18	29,560	1,387	34,208	1,321	39,564	1,266
650	923,18	29,720	1,384	34,496	1,318	40,194	1,261
700	973,18	29,880	1,381	34,752	1,315	40,788	1,256
750	1023,18	30,040	1,378	34,976	1,312	41,382	1,251
800	1073,18	30,240	1,375	35,200	1,309	41,958	1,247
850	1123,18	30,420	1,372	35,392	1,307	42,642	1,242
900	1173,18	30,640	1,369	35,584	1,305	43,326	1,237
950	1223,18	30,840	1,365	35,744	1,303	43,920	1,233
1000	1273,18	31,060	1,362	35,904	1,301	44,514	1,229
1050	1323,18	31,280	1,358	36,064	1,300	45,072	1,226
1100	1373,18	31,500	1,355	36,224	1,298	45,630	1,223
1150	1423,18	31,720	1,351	36,352	1,296	46,170	1,219
1200	1473,18	31,940	1,348	36,480	1,295	46,674	1,216
1250	1523,18	32,140	1,345	36,608	1,294	47,178	1,214
1300	1573,18	32,360	1,342	36,736	1,292	47,664	1,211
1350	1623,18	32,560	1,339	36,864	1,291	48,114	1,209
1400	1673,18	32,760	1,337	36,992	1,290	48,564	1,206
1450	1723,18	32,960	1,344	37,120	1,289	48,978	1,204
1500	1773,18	33,160	1,331	37,248	1,287	49,392	1,202

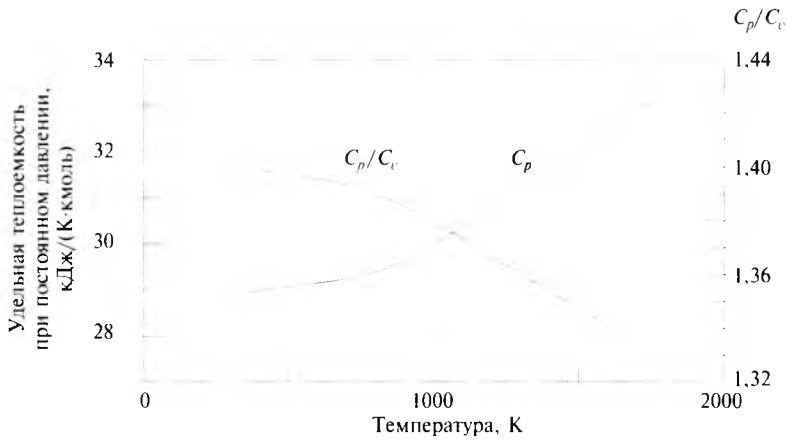


Рис. 7.23. Удельная теплоемкость водорода

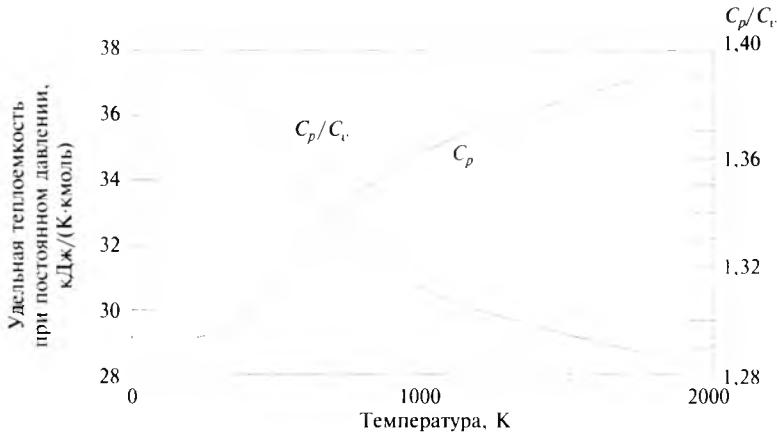


Рис. 7.24. Удельная теплоемкость кислорода

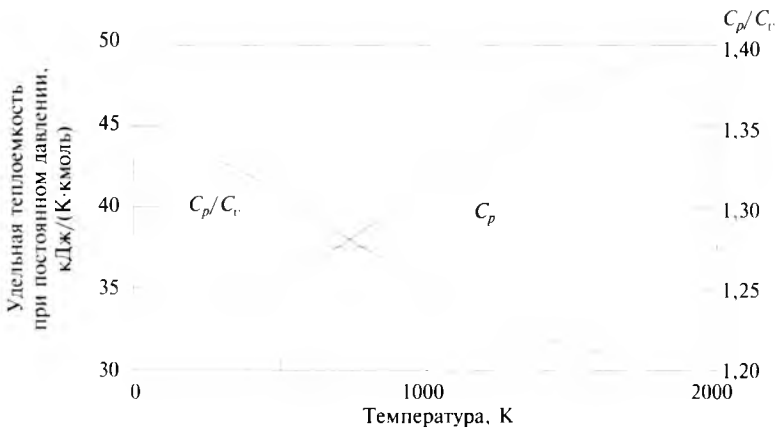


Рис. 7.25. Удельная теплоемкость водяного пара



Значения констант a, b, c, d, e, f приведены в табл. 7.6.

Таблица 7.6. Коэффициенты полинома, аппроксимирующего температурную зависимость удельной изобарной теплоемкости при давлении 10^5 Па (1 атм)

Газ	a	b	c	d	e	f
H_2	22,737	$37,693 \cdot 10^{-3}$	$-85,085 \cdot 10^{-6}$	$89,807 \cdot 10^{-9}$	$-42,908 \cdot 10^{-12}$	$7,6821 \cdot 10^{-15}$
O_2	30,737	$-19,954 \cdot 10^{-3}$	$72,554 \cdot 10^{-6}$	$-80,005 \cdot 10^{-9}$	$38,443 \cdot 10^{-12}$	$-6,8611 \cdot 10^{-15}$
H_2O	32,262	$1,2532 \cdot 10^{-3}$	$11,285 \cdot 10^{-6}$	$-3,7103 \cdot 10^{-9}$	—	—

Нужно заметить, что эту аппроксимирующую формулу можно использовать только в диапазоне температуры от 220 до 1800 К. За пределами этого диапазона погрешность вычисления теплоемкости может стать неприемлемо высокой.

7.7.4.4. Зависимость свободной энергии от давления

По определению свободная энергия

$$G = H - TS. \quad (61)$$

Как было показано выше, энтальпия не изменяется при изотермическом изменении давления. Таким образом, в изотермическом процессе давление может влиять на свободную энергию, только воздействуя на энтропию системы:

$$\Delta G = -T\Delta S. \quad (62)$$

Если к системе подводится теплота при постоянной температуре, то энтропия системы увеличивается на

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (63)$$

где Q — количество подведенной теплоты.

Из первого закона термодинамики следует, что

$$\Delta U = Q - W.$$

Однако ранее было показано, что в изотермическом процессе сжатия $\Delta U = 0$, поэтому $Q = W$. Работа изотермического сжатия 1 кмоль газа (см. § 2.10)

$$W = RT \ln \frac{p_1}{p_0}. \quad (65)$$

Тогда

$$-\Delta G = T\Delta S = Q = RT \ln \frac{p_1}{p_0}. \quad (66)$$

Следовательно, работа изотермического сжатия газа равна изменению свободной энергии системы. Это важный результат. Он означает, что можно



изменять коэффициент полезного действия топливного элемента (а также его выходное напряжение), изменяя давление продуктов реакции и исходных веществ.

Пример 3

Выходное напряжение топливного элемента, в который при нормальных условиях подаются водород и кислород, равно 1,185 В. Рассчитаем выходное напряжение того же ТЭ, если вместо кислорода будет подаваться воздух (при нормальных условиях). Содержание кислорода в воздухе составляет примерно 20 %. Соответственно, парциальное давление кислорода будет равно 0,2 атм, что эквивалентно степени разрежения чистого кислорода 5:1.

Работа изотермического расширения

$$W_{\text{расш}} = \frac{1}{2} RT \ln \frac{1}{2} = \frac{1}{2} 8314 \cdot 298 \ln 0,2 = -2 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль.}$$

Коэффициент $\frac{1}{2}$ является следствием стехиометрического соотношения между количеством кислорода и водяного пара, участвующих в реакции: на 1 кмоль водяного пара приходится 0,5 кмоль кислорода. На работу расширения будет затрачена часть свободной энергии

$$\Delta G = -228,6 - (-2) = -226,6 \text{ МДж/кмоль.}$$

Новое значение выходного напряжения

$$V = \frac{|\Delta G|}{n_e q N_0} = \frac{226,6}{2 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} = 1,174 \text{ В.}$$

7.7.4.5. Зависимость напряжения от температуры

Мы получили соотношения, которые показывают, как свободная энергия зависит от давления и температуры. При выводе этих соотношений мы использовали предположение о том, что удельная теплоемкость различных веществ, участвующих в реакции, не зависит от температуры. Теперь определим более строго, как зависит выходное напряжение обратимого топливного элемента от температуры. Ограничимся, однако, рассмотрением случая постоянного давления.

По определению

$$G = H - TS, \quad (67)$$

$$H = U + pV, \quad (68)$$

поэтому

$$G = U + pV - TS, \quad (69)$$

откуда следует



$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT. \quad (70)$$

Объединяя первый и второй законы термодинамики, получаем

$$dU = T dS - p dV, \quad (71)$$

поэтому

$$dG = V dp - S dT. \quad (72)$$

Свободная энергия G является функцией двух независимых переменных — давления p и температуры T . Тогда

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT. \quad (73)$$

Сравнив две последние формулы, можно заметить, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S. \quad (74)$$

Теперь будем использовать букву V для обозначения напряжения, а не объема, как раньше.

$$\sum n_{\text{прод}} n_e q N_0 V = -\Delta G = -\left(\sum n_{\text{прод}} G_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} G_{\text{исх}} \right), \quad (75)$$

$$\begin{aligned} \sum n_{\text{прод}} n_e q N_0 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= - \left(\sum n_{\text{прод}} \frac{\partial G_{\text{прод}}}{\partial T} - \sum n_{\text{исх}} \frac{\partial G_{\text{исх}}}{\partial T} \right) = \\ &= \sum n_{\text{прод}} S_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} S_{\text{исх}} = \frac{\sum n_{\text{прод}} TS_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} TS_{\text{исх}}}{T}. \end{aligned} \quad (76)$$

Так как $TS = H - G$, то

$$\sum n_{\text{прод}} n_e q N_0 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\sum n_{\text{прод}} H_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} H_{\text{исх}} - \sum n_{\text{прод}} G_{\text{прод}} + \sum n_{\text{исх}} G_{\text{исх}}}{T}. \quad (77)$$

Таким образом, получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V + \frac{\Delta H}{\sum n_{\text{прод}} n_e q N_0}}{T}, \quad (78)$$

где отношение $\Delta H / \sum n_{\text{прод}} n_e q N_0$ определяет напряжение, которое можно было бы получить на выходе топливного элемента, если бы изменение энтальпии системы было полностью преобразовано в электрическую энергию. Назовем эту величину **энтальпийным напряжением**.



Для водородно-кислородного топливного элемента, производящего водяной пар,

$$\frac{\Delta H}{\sum n_{\text{прод}} n_e q N_0} = \frac{-241,8 \cdot 10^6}{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{26} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = -1,225 \text{ В},$$

где сумму $\sum n_{\text{прод}}$ мы положили равной единице, так как для расчета используется значение ΔH для 1 кмоль воды.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1,185 - 1,255}{298} = -2,3 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}.$$

7.8. ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАЛЬНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Исследуя технические характеристики реальных топливных элементов, мы должны ответить на следующие вопросы:

1. Какую силу тока можно получить на выходе топливного элемента?
2. Каков коэффициент полезного действия элемента?
3. Какова его вольт-амперная характеристика?
4. Какой тепловой баланс характеризует работу устройства?
5. Каким образом можно отвести избыточное количество теплоты, выделяющейся при работе устройства?

7.8.1. Сила тока, генерируемого топливным элементом

Если продукт реакции (вода в водородно-кислородном ТЭ) образуется со скоростью $\dot{N}$ киломолей в секунду, а число электронов, приходящихся на одну молекулу продукта реакции равно n_e (для водородно-кислородного ТЭ $n_e = 2$), то интенсивность, с которой электроны поступают во внешнюю цепь, равна $n_e \dot{N}$ или $n_e \dot{N} N_0$, если выразить эту величину в количестве киломолей электронов в секунду. Следовательно, сила тока

$$I = q n_e N_0 \dot{N}. \quad (79)$$

Можно определить **коэффициент использования тока** как отношение действительной силы тока I_l , протекающего через полезную нагрузку, к теоретическому значению силы тока, определенному выше. В большинстве случаев, коэффициент использования тока близок к 100 %.

7.8.2. Эффективность реальных топливных элементов

Как было показано выше, теоретический КПД обратимого топливного элемента



$$\eta_{\text{обр}} = \frac{\Delta G}{\Delta H}.$$

При вычислении КПД в качестве ΔH может быть использовано как высшее значение теплоты сгорания топлива, так и ее низшее значение, поэтому необходимо обязательно указывать, какое значение теплоты сгорания топлива было выбрано при расчете КПД топливного элемента. В качестве ΔG следует использовать значение, равное изменению свободной энергии в реакции образования водяного пара (если, конечно, продуктом реакции является водяной пар).

Коэффициент полезного действия реальных топливных элементов определяется как отношение электрической мощности P_L , поданной на полезную нагрузку, к тепловой мощности реакции между исходными веществами, протекающей в калориметре при тех же значениях температуры и давления, при которых работает топливный элемент:

$$\eta_{\text{практик}} = \frac{P_L}{P_Q} = \frac{I_L V_L}{\Delta h \dot{N}} = \frac{q n_e N_0 V_L}{\Delta h} \quad (80)$$

Снова имеется выбор, какое значение $\Delta \bar{h}$ использовать. Полагая коэффициент использования тока равным 100 %, для водородно-кислородного топливного элемента, работающего при нормальных условиях, получим значение КПД, определенное по низшей теплоте сгорания водорода,

$$\eta_{\text{практик н.у.}} = 0,798 V_L. \quad (81)$$

Реальные топливные элементы имеют более низкий КПД, чем идеальные ТЭ, по следующим причинам:

1. Реагенты, которые подаются в топливный элемент, участвуют в полезной реакции не полностью: часть веществ теряется из-за утечек, другая часть может участвовать в нежелательных побочных реакциях. Иногда часть топлива расходуется для обеспечения работы вспомогательного оборудования, например тепловых крекинг-установок и т.п. Топливо также может сжигаться для повышения температуры отработавших газов в комбинированных энергетических установках.
2. Не весь ток, генерируемый ТЭ, подается на полезную нагрузку. Возможны утечки тока по элементам оборудования. Кроме того, часть электрической мощности может расходоваться на питание дополнительного оборудования, например компрессоров.
3. Выходное напряжение V_L топливного элемента меньше, чем **обратимое напряжение** $V_{\text{обр}}$ (теоретическое значение выходного напряжения, рассчитанное по изменению свободной энергии).



Разность между теоретическим и реальным значениями выходного напряжения обусловлена рядом факторов:

- 3.1. Внутреннее сопротивление топливного элемента, неизменно препятствующее перемещению электронов и движению ионов в электролите.
- 3.2. Скорость химической реакции, протекающей в ТЭ (кинетика химической реакции) ограничивает интенсивность образования свободных электронов, а значит, и силу генерируемого тока.
- 3.3. В результате нежелательных химических реакций в ТЭ возникает разность потенциалов, которая снижает выходное напряжение. Часть топлива может перетечь в часть, где протекают окислительные реакции (кроссовер топлива) — неприятность, особенно характерная для метанольных топливных элементов.
4. Активная поверхность электрода в процессе работы ТЭ может уменьшиться. Это может произойти по следующим причинам:
 - 4.1. Избыточное количество воды может «затопить» электроды, препятствуя образованию мест одновременного контакта реагентов, электролита и электрода.
 - 4.2. В топливных элементах с твердополимерным электролитом недостаточная влажность, наоборот, может привести к «осушению» мембраны и увеличению сопротивления электролита движению ионов.

Неполное использование топлива (причина 1), возникновение обратных токов (причина 2) и уменьшение активной поверхности электродов (причина 4) обусловлены преимущественно особенностями конструкции ТЭ, тогда как разность между теоретическим и практическим значениями напряжения (причина 3) является неустранимой особенностью каждого отдельного топливного элемента. Мы обсудим эту проблему, изучая вольт-амперные характеристики топливных элементов.

7.8.3. Параметры топливных элементов

Выходное напряжение обратимого топливного элемента, подаваемое на нагрузку, $V_L = V_{\text{обр}}$ и не зависит от силы генерируемого тока. Вольт-амперная характеристика такого элемента представляет собой горизонтальную линию. Для работы идеального топливного элемента требуется достаточно быстрая кинетика химических реакций, для того чтобы обеспечивать необходимую интенсивность поступления электронов во внешнюю цепь. Очевидно, создание обратимых топливных элементов технически нереализуемо. В реальных ТЭ наблюдаются две основные причины отклонения от «идеальности»:

- 1) напряжение холостого хода реального ТЭ V_x меньше, чем напряжение обратимого ТЭ $V_{\text{обр}}$;



- 2) выходное напряжение ТЭ на нагрузке V_L уменьшается при увеличении силы тока I_L в цепи.

Часто вольт-амперная характеристика (ВАХ) ТЭ представляет собой прямую линию с небольшим отклонением от прямолинейности при малых значениях силы тока. Пример такой ВАХ показан на рис. 7.26 слева. Однако в некоторых случаях вольт-амперная характеристика ТЭ может быть близка к линейной только в небольшом диапазоне значений силы тока (рис. 7.26, справа).

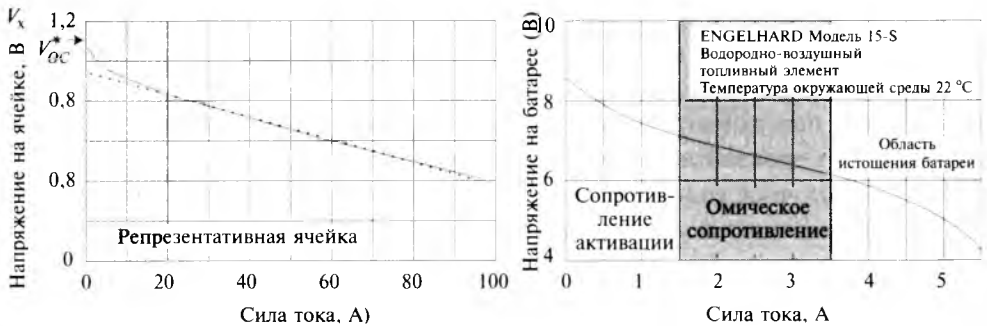


Рис. 7.26. Типичные современные топливные элементы имеют, как правило, линейную вольт-амперную характеристику, которая имеет слабую нелинейность лишь при малых значениях силы тока (на рисунке слева). Небольшой демонстрационный топливный элемент с жидким электролитом фирмы Engelhard, наоборот, характеризуется незначительным диапазоном значений силы тока, в котором ВАХ близка к линейной. За пределами этого диапазона ВАХ весьма заметно отклоняется от линейной (на рисунке справа).

Типичная вольт-амперная характеристика, показанная на рис. 7.26 (слева), может быть описана следующим уравнением:

$$V_L = V_x - I_L R_{\text{внутр}} - V_{\text{актив}}, \quad (82)$$

где $I_L R_{\text{внутр}}$ — падение напряжения на внутреннем сопротивлении $R_{\text{внутр}}$ элемента; $V_{\text{актив}}$ — так называемое **напряжение активации**, т. е. напряжение, которое имеет такую функциональную зависимость от силы тока I_L , которая позволяет правильно воспроизвести зависимость напряжения V_L от силы тока. Если имеются достоверные экспериментальные данные о зависимости V_L от силы тока I_L , то на их основе можно определить значение внутреннего сопротивления $R_{\text{внутр}}$, а также функциональную зависимость напряжения $V_{\text{актив}}$ от I_L . Тем не менее некоторый дополнительный теоретический анализ поможет упростить эту задачу.

Как будет показано ниже, зависимость $V_{\text{актив}}$ от I_L является логарифмической. При умеренно больших значениях силы тока

$$V_{\text{актив}} = V_2 \ln \frac{I_L}{I_0}, \quad (83)$$

где V_2 и I_0 — параметры, значения которых определяются на основе экспериментальных измерений ВАХ.

Наклон ВАХ определяется не только внутренним сопротивлением ТЭ. Действительный наклон ВАХ равен (за исключением области очень низких значений силы тока):

$$-\frac{dV_L}{dI_L} = R_{\text{внутр}} + \frac{V_2}{I_L} \equiv R_{\text{ТЭ}}. \quad (84)$$

Как отмечалось выше, $R_{\text{внутр}}$ является функцией тока I_L . Однако на практике топливный элемент работает в диапазоне значений тока, в котором зависимость между напряжением и силой тока очень близка к линейной, т. е. $V_2/I_L \ll R_{\text{внутр}}$. В этом случае топливный элемент можно рассматривать как источник напряжения и сопротивление $R_{\text{внутр}}$, соединенные последовательно, как показано на рис. 7.27.

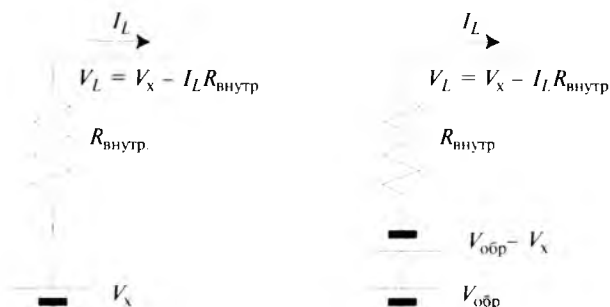


Рис. 7.27. Схема замещения топливного элемента с линейной ВАХ

Две схемы замещения, показанные на рис. 7.27, абсолютно эквивалентны. Схема, изображенная на рисунке слева, очевидна; на схеме справа напряжение холостого хода $V_{\text{хх}}$ создается двумя источниками напряжения $V_{\text{обр}}$ и $V_{\text{обр}} - V_{\text{хх}}$, подключенными по встречной схеме. Такое представление схемы замещения позже поможет при расчете внутреннего тепловыделения. Напряжение холостого хода $V_{\text{хх}}$, очевидно, можно определить, найдя точку пересечения ВАХ с осью ординат.

Для представленной схемы замещения можно записать

$$V_L = V_{\text{хх}} - I_L R_{\text{внутр}} = V_{\text{хх}} - J A R_{\text{внутр}}. \quad (85)$$



Иногда ВАХ изображается как функция плотности тока $J = I / A$, где A — площадь активной поверхности электродов:

$$V_L = V_x - JAR_{\text{внутр}} = V_x - \Re J, \quad (86)$$

где $\Re$ — удельное сопротивление элемента, $\text{Ом} \cdot \text{м}^2$.

На рис. 7.28 показана вольт-амперная характеристика топливного элемента фирмы Ballard. Линейная интерполяция экспериментально измеренных данных о зависимости напряжения от плотности тока позволяет получить соотношения для расчета выходного напряжения ТЭ:

$$\text{при } 50^\circ\text{C } V_L = 0,912 - 54,4 \cdot 10^{-6} J,$$

$$\text{при } 70^\circ\text{C } V_L = 0,913 - 49,3 \cdot 10^{-6} J,$$

где J — плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$.

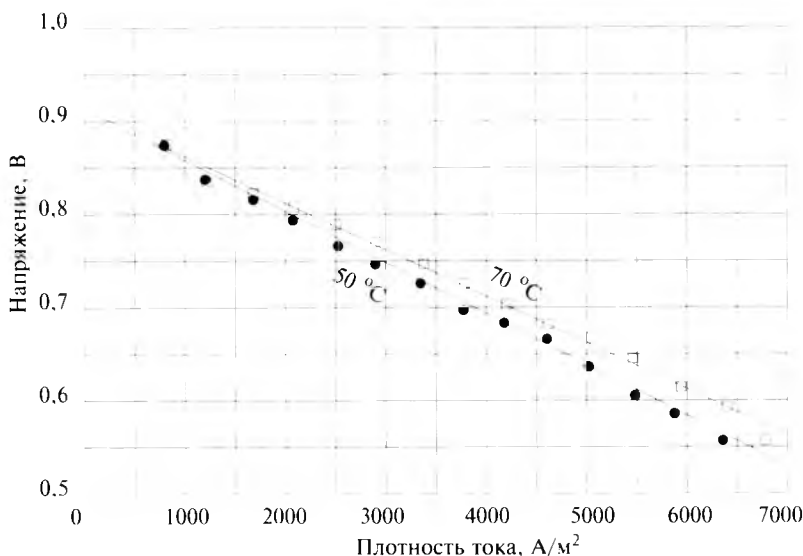


Рис. 7.28. Вольт-амперная характеристика топливного элемента с твердополимерным электролитом фирмы Ballard

Так как площадь активной поверхности рассматриваемой модели ТЭ $A = 0,0232 \text{ м}^2$, приведенные выше соотношения могут быть переписаны для расчета напряжения в зависимости от силы тока I , где $I = JA$:

$$\text{при } 50^\circ\text{C } V_L = 0,912 - 2,34 \cdot 10^{-3} I,$$

$$\text{при } 70^\circ\text{C } V_L = 0,913 - 2,12 \cdot 10^{-3} I.$$

Напряжение холостого хода равно:

при 50 °С 0,912 В, или 77,4 % значения $V_{\text{обр}} = 1,178$ В.

при 70 °С 0,913 В, или 78,0 % $V_{\text{обр}} = 1,171$ В.

Напряжение холостого хода слабо зависит от температуры. Как было показано выше, $V_{\text{обр}}$ уменьшается незначительно при увеличении температуры, тогда как напряжение холостого хода V_x немного увеличивается с ростом температуры в результате интенсификации кинетики химической реакции.

Более существенному влиянию температуры подвергается внутреннее сопротивление ТЭ. Его значение уменьшается от 2,34 до 2,12 мОм (более чем на 9 %) при увеличении температуры на 20 К.

7.8.3.1. Масштабирование топливных элементов

Иногда данные о технических характеристиках ТЭ представляют в виде зависимости напряжения от плотности тока, а не от силы тока. Такой подход позволяет производить масштабирование топливных элементов, т. е. оценивать технические характеристики больших топливных элементов на основе данных о характеристиках меньших экземпляров того же типа.

Рассмотрим топливный элемент, имеющий площадь активной поверхности электродов, равную A_0 , и вольт-амперную характеристику, описываемую уравнением

$$V_L = V_x - R_{\text{внутр}0} I. \quad (87)$$

Так как

$$J = \frac{I}{A_0}, \quad (88)$$

то уравнение (87) преобразуется к виду

$$V_L = V_x - R_{\text{внутр}0} A_0 J = V_x - \Re J. \quad (89)$$

Если теперь создать элемент такой же конструкции с использованием тех же материалов, но с другим значением площади активной поверхности A , тогда, очевидно, внутреннее сопротивление станет равным:

$$R_{\text{внутр}} = R_{\text{внутр}0} \frac{A_0}{A}, \quad (90)$$

так как $R = \rho A / L$ (при условии, что толщина ячейки не изменяется).

Напряжение холостого хода не зависит от площади активной поверхности, поэтому его значение остается прежним. Таким образом, выходное напряжение будет равно:

$$V_L = V_{xx} - R_{\text{внутр}0} \frac{A_0}{A} I = V_{xx} - \Re J. \quad (91)$$



Другими словами, удельное сопротивление более крупного топливного элемента равно удельному сопротивлению меньшего ТЭ, а зависимость напряжения от плотности тока для обоих элементов одинаковая, тогда как их вольт-амперные характеристики могут отличаться.

Масштабирование ТЭ на практике может оказаться не такой простой задачей. При изменении габаритных размеров ТЭ возникают проблемы с отводом теплоты и управлением распределением воды в элементе. Те же проблемы возникают при объединении отдельных ТЭ в батареи для увеличения общего напряжения, что делается производителями ТЭ практически всегда.

7.8.4. Более подробное описание вольт-амперных характеристик топливных элементов

В предыдущем параграфе было сделано предположение о логарифмической зависимости напряжения активации $V_{\text{актив}}$ от силы тока. Сейчас мы сначала получим эту зависимость на основе обработки экспериментальных данных, а затем представим относительно простые аргументы в качестве теоретического обоснования. Будем использовать реальные данные, полученные экспериментально при работе с топливным элементом с щелочным электролитом КОН. Эти данные были опубликованы в книге Митчелла-младшего «Fuel Cells». Мы воспользуемся графиком, приведенным на с. 153 указанной выше книги. Оцифровка графика, конечно, внесет дополнительный вклад в погрешность полученных данных, тем не менее мы сможем провести необходимую компьютерную обработку этих данных. Устройство под названием «New Cell» относится к старым (1960 г.) водород-кислородным топливным элементам с щелочным (КОН) электролитом, работающим при высоком давлении, описание которых, составленное Адамсом с соавторами, приведено в книге Митчелла. Устройство работает при температуре 200 °С, а для того чтобы не допустить закипания электролита, в ТЭ поддерживается повышенное давление, равное 42 атм. Благодаря высокой рабочей температуре этот экспериментальный топливный элемент обладает достаточно высоким КПД, о чем свидетельствует высокое значение напряжения холостого хода.

Мы оцифровали опубликованные данные и получили таблицу, состоящую из значений напряжения V_L и силы тока I . Эти значения показаны на рис. 7.29.

Нашей задачей является получение математического выражения, которое позволяет рассчитать правильное значение напряжения на нагрузке при заданном значении силы тока. Это выражение имеет вид

$$V_L = V_x - R_{\text{внутр}} I - V_{\text{актив}} \quad (92)$$

где функциональная зависимость $V_{\text{актив}}$ от силы тока I должна приводить к правильному значению напряжения на нагрузке V_L . Это определение $V_{\text{актив}}$, однако, не является однозначным: оно зависит от нашего выбора определения $R_{\text{внутр}}$. Для того чтобы избавиться от неоднозначности, наложим дополнительные условия на зависимость $V_{\text{актив}}$ от I , а именно потребуем, чтобы функция $V_{\text{актив}}(I)$ была относительно простой. Кроме того, попытаемся найти физическое обоснование зависимости $V_{\text{актив}}(I)$. Как будет показано ниже, такое обоснование действительно существует и требует, чтобы зависимость $V_{\text{актив}}$ от I была логарифмической. Тогда

$$V_L = V_x - R_{\text{внутр}} I - V_2 \ln \frac{I}{I_0}, \quad (93)$$

где V_2 и I_0 — постоянные коэффициенты.

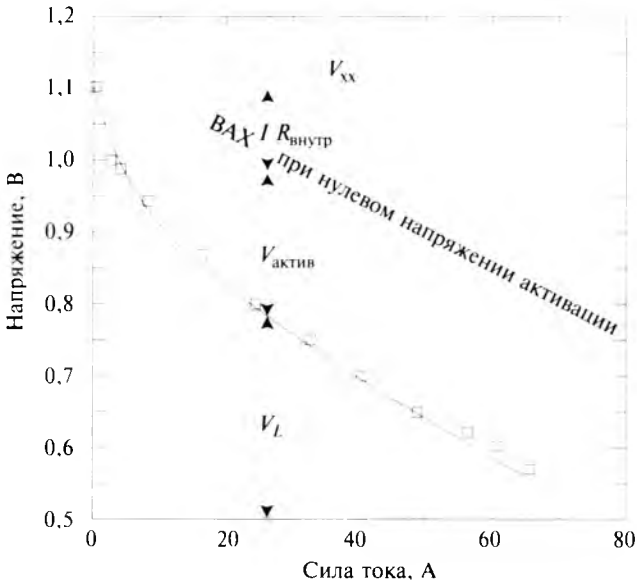


Рис. 7.29. ВАХ водородно-кислородного ТЭ с щелочным электролитом модели 1960 г., работающего при высоком давлении

Методика определения правильного выражения для $V_{\text{актив}}$ и вместе с этим правильного значения для $R_{\text{внутр}}$ состоит в следующем.

Выбираем произвольное (но разумное) значение $R_{\text{внутр}}$. Если бы единственной причиной потерь в ТЭ было падение напряжения на внутреннем сопротивлении, то ВАХ представляла бы собой прямую линию, отмеченную на рис. 7.29



надписью «ВАХ при нулевом напряжении активации». Однако в силу существования напряжения активации, которое приводит к уменьшению напряжения на нагрузке, действительное значение V_L определяется уравнением (93). Выражая из этого уравнения $V_{\text{актив}}$, получаем

$$V_{\text{актив}} = V_x - R_{\text{внутр}} I - V_L. \quad (94)$$

Для каждого выбранного значения I мы имеем значение V_L , а так как напряжение холостого хода известно и значением внутреннего сопротивления мы задались, то можем рассчитать соответствующее значение $V_{\text{актив}}$. Таким образом, можем составить таблицу значений $V_{\text{актив}}$ в зависимости от $\ln I$, и эти данные можно построить в виде графика, как показано на рис. 7.30 (кривая $R = 0,002 \text{ Ом}$).

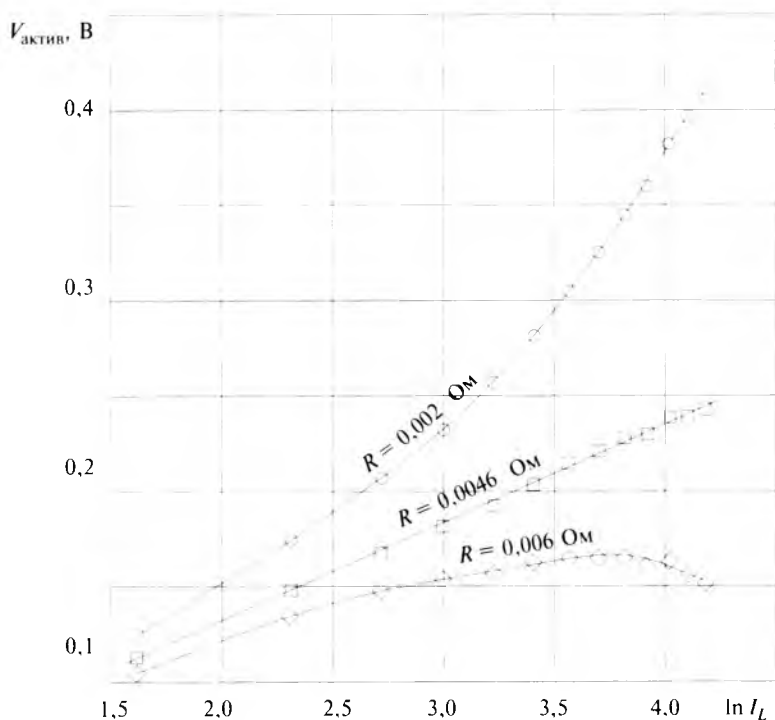


Рис. 7.30. Линейную зависимость $V_{\text{актив}}$ от $\ln I$ можно получить только при определенном значении $R_{\text{внутр}}$

Отметим, что построенный график весьма сильно отклоняется от прямой линии, т. е. зависимость $V_{\text{актив}}$ от $\ln I$ не является линейной, как мы ожидали. Повторение процедуры для значения $R = 0,006 \text{ Ом}$ все еще приводит к нелиней-



ной зависимости, но уже с обратной кривизной. Продолжим подбор значения внутреннего сопротивления и найдем, что при $R_{\text{внутр}} = 0,0046$ Ом зависимость $V_{\text{актив}}$ от $\ln I$ становится очень близкой к линейной. В этом случае можно построить линейную аппроксимацию

$$V_{\text{актив}} = V_1 + V_2 \ln I. \quad (95)$$

Эта эмпирическая формула носит название **уравнения Тафеля**.

В нашем случае для рассматриваемого нами ТЭ уравнение Тафеля примет вид

$$V_{\text{актив}} = 0,0277 + 0,0521 \ln I. \quad (96)$$

Это уравнение можно также записать в следующем виде:

$$V_{\text{актив}} = V_2 \ln \frac{I}{I_0} = 0,0521 \ln \frac{I}{0,588}, \quad (97)$$

так как

$$I_0 = \exp\left(-\frac{V_1}{V_2}\right) = \exp\left(-\frac{0,0277}{0,0521}\right) = 0,588. \quad (98)$$

Вольт-амперная характеристика топливного элемента описывается уравнением

$$V_L = 1,111 - 0,0046I - 0,0521 \ln \frac{I}{0,588}. \quad (99)$$

Напряжение холостого хода равно 1,111 В.

Полученное выше уравнение хорошо описывает экспериментальные данные, исключая диапазон малых значений силы тока. В этом диапазоне рассчитанное значение V_L превышает измеренное значение напряжения на нагрузке. При силе тока, равной 0,1 А, рассчитанное значение равно 1,20 В, что выше, чем измеренное напряжение холостого хода, а при $I = 0$ расчет по формуле (99) дает значение $V_L = \infty$, которое, очевидно, не является физически возможным.

Понятно, что полученное нами соотношение для расчета $V_{\text{актив}}$ несправедливо при малых значениях силы тока. Действительно, при выводе формулы мы не принимали в расчет значение $I_L = 0$. Можно ли скорректировать формулы (96) и (97) таким образом, чтобы распространить нашу модель в область малых значений силы тока?

Формулу (97) можно преобразовать к виду

$$I = I_0 \exp\left(\frac{V_{\text{актив}}}{V_2}\right). \quad (100)$$

Полученное выражение по форме напоминает уравнение закона Больцмана, одна из формулировок которого звучит следующим образом: вероятность реа-



лизации определенного пространственного расположения молекул экспоненциально зависит от отношения потенциальной энергии системы к kT , взятого с обратным знаком.

Потенциальная энергия электрона в электрическом поле, имеющем разность потенциалов $V_{\text{актив}}$, равна $qV_{\text{актив}}$. Тогда уравнение (100) можно записать в следующем виде:

$$I = I_0 \exp\left(\alpha \frac{qV_{\text{актив}}}{kT}\right). \quad (101)$$

Здесь α — подгоночный параметр. Сравнивая уравнения (100) и (101), видим, что

$$\frac{V_{\text{актив}}}{V_2} = \alpha \frac{qV_{\text{актив}}}{kT}, \quad (102)$$

а в нашем случае для рассматриваемого ТЭ температура $T = 473$ К, поэтому

$$\alpha = \frac{kT}{qV_2} = 0,783. \quad (103)$$

Теперь, после всех преобразований, отметим, что уравнение (101) является простым математическим представлением, которое описывает почти все экспериментальные данные. Однако это уравнение не удовлетворяет очевидному условию равенства $V_{\text{актив}}$ нулю при $I = 0$. С другой стороны, уравнение (104) также описывает все экспериментальные данные при условии, что параметр β имеет достаточно большое значение (при этом второй член в правой части стремится к нулю). Кроме того, это уравнение удовлетворяет и условию $V_{\text{актив}} = 0$ при $I = 0$:

$$I = I_0 \exp\left(\alpha \frac{qV_{\text{актив}}}{kT}\right) - I_0 \exp\left(-\beta \frac{qV_{\text{актив}}}{kT}\right). \quad (104)$$

Ниже мы покажем, что существует теоретическое обоснование для предположения, что $\alpha + \beta = 1$, или $\beta = 1 - \alpha$. При этом условии уравнение (104) преобразуется к виду

$$I = I_0 \exp\left(\alpha \frac{qV_{\text{актив}}}{kT}\right) - I_0 \exp\left((\alpha - 1) \frac{qV_{\text{актив}}}{kT}\right), \quad (105)$$

а для рассматриваемого нами примера

$$\begin{aligned} I &= 0,588 \exp(0,783 \cdot 24,5V_{\text{актив}}) - 0,588 \exp(-0,217 \cdot 24,5V_{\text{актив}}) = \\ &= 0,588 (\exp(19,2V_{\text{актив}}) - \exp(-5,32V_{\text{актив}})), \end{aligned} \quad (106)$$

где 24,5 — это значение комплекса q/kT при температуре 473 К.



Первое слагаемое приведенного выше выражения, очевидно, получено из уравнения (101). Второе слагаемое равно первому при $V_{\text{актив}} = 0$, что позволяет при этом условии получить $I = 0$. При увеличении $V_{\text{актив}}$ второе слагаемое очень быстро убывает и становится пренебрежимо малым даже при малых значениях напряжения активации, так что уравнения (101) и (106) дает одинаковые численные результаты.

Таким образом, формула (105) может использоваться для описания с приемлемой точностью характеристик топливного элемента. Эта формула тем не менее является чисто эмпирической. Существует физическая модель, которая обосновывает применение этой формулы.

При соприкосновении двух различных материалов, находящихся при одинаковой температуре, возникает контактная разность потенциалов. Самым известным примером (особенно для инженеров-электротехников) может служить явление образования разности потенциалов на p, n -переходе (см. § 12.6). В полупроводниковом кристалле, содержащем области с проводимостью n - и p -типов, свободные электроны, которые преимущественно находятся в области с проводимостью n -типа, диффундируют в область с проводимостью p -типа, тогда как дырки из области с p -проводимостью перемещаются в область с n -проводимостью.

Если бы эти частицы были незаряженными, то процесс диффузии остановился бы только при условии равномерного распределения частиц по кристаллу. Однако этого не произойдет, так как компенсационный дрейфовый ток приводит к движению заряженных частиц в направлении, обратном направлению диффузионного тока. Дрейфовый ток является следствием возникновения **контактной разности потенциалов**, которая возникает следующим образом. Так как электроны являются заряженными частицами, то, перемещаясь, они не только переносят отрицательный заряд в p -область, но также обуславливают возникновение положительно заряженных доноров в n -области. Дырки также вносят вклад в накопление положительных зарядов в n -области, а некомпенсированные акцепторы — в накопление отрицательных зарядов в p -области. Таким образом, n -область становится положительно заряженной, а p -область получает отрицательный заряд.

В разомкнутой цепи суммарный ток равен нулю, так как диффузионный ток полностью компенсируется дрейфовым током. И хотя эти **токи обмена** дают в сумме плотность тока, равную нулю¹⁾, тем не менее каждый из них характеризуется удивительно большим значением плотности тока. В кремнии при нормальных условиях это значение может достигать 10^6 А/м². Данное явление служит хорошим примером проявления динамического равновесия, которое часто

¹⁾ Все же существуют малые статистические флуктуации, которые приводят к появлению радиошума.



встречается в природе — взаимная компенсация нескольких сильных явлений приводит к отсутствию какого-либо суммарного эффекта.

Одной из интересных особенностей контактной разности потенциалов является невозможность ее прямого измерения, так как вокруг любой замкнутой цепи потенциалы взаимокompенсируются.

Электрический потенциал, возникающий на p,n -переходе легко определить (рис. 7.31).

В случае перехода «металл–электролит» задача усложняется, так как на поверхности контакта происходит смена носителей заряда — в металлическом электроде заряд переносится электронами, тогда как в электролите электрический ток образуется за счет ионов, либо положительных, либо отрицательных (катионов или анионов соответственно). Таким образом, течение электрического тока от электрода к электролиту или обратно всегда сопряжено с химической реакцией.

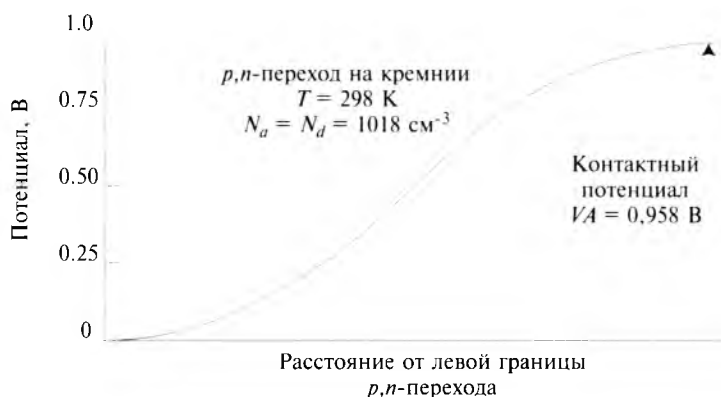


Рис. 7.31. Потенциал зависит от удаления от границы p,n -перехода, и эта функциональная зависимость имеет простой и легко моделируемый вид.

Рассмотрим электрод, выполненный из инертного металла, находящийся в контакте одновременно с электролитом и с адсорбированными атомами водорода, часть которых может спонтанно ионизироваться.

Ион H^+ попадает в раствор электролита, а электроны остаются в металле. Вследствие этого раствор электролита становится положительно заряженным и некоторые из растворенных ионов притягиваются обратно к электроду. Как и в случае p,n -перехода, возникают два тока обмена:

- 1) электрический ток, образованный ионами, которые покидают металл и диффундируют через электролит вследствие градиента концентрации ионов вблизи поверхности металла;



- 2) ток, образованный потоком ионов, дрейфующих из электролита обратно в металл под воздействием электрического поля.

При отсутствии внешнего электрического соединения между металлом и электролитом в стационарных условиях эти два тока должны быть равны по значению и направлены противоположно, так что их сумма будет равна нулю. Если диффузионный ток становится больше, чем обратный дрейфовый ток, то концентрация ионов в электролите увеличивается, что приводит к еще большему увеличению положительного заряда электролита. Увеличение заряда снижает потенциальный барьер, препятствующий обратному току ионов, таким образом, дрейфовый ток увеличивается до тех пор, пока он не станет равен диффузионному току.

Однако не все атомы водорода подвергаются ионизации. Вблизи поверхности металла появляются частицы в промежуточном состоянии с высоким уровнем энергии, вследствие чего на распределении потенциала возникает локальный максимум, как показано на рис. 7.32. Это обычное явление при протекании химических реакций. Для того чтобы уменьшить этот потенциальный барьер, используют катализаторы. Диффузия ионов от металла к электролиту возможна только в том случае, если энергия ионов превышает высоту потенциально-го барьера qV_A или равна ей. В соответствии с распределением Максвелла доля ионов, энергия которых превышает значение qV_A , пропорциональна множителю $\exp(-qV_A/kT)$ ¹¹. Тогда диффузионный ток i_{f_0} определяется соотношением

$$i_{f_0} = I_f \exp\left(-\frac{qV_A}{kT}\right). \quad (107)$$

Обратный ток образуется ионами, находящимися в электролите, энергия которых превышает значение qV_B . Следовательно, значение тока определяется как

$$i_{r_0} = I_r \exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right). \quad (108)$$

Очевидно, общий ток

$$i_0 = i_{f_0} + i_{r_0} = 0. \quad (109)$$

Индекс «0» показывает, что эти токи определены при отсутствии смещения. Отметим, что за положительное направление тока i_{r_0} принято направление, показанное на рис. 7.32, а. Это означает, что значение $i_{r_0} < 0$, так как этот ток образуется ионами H^+ , движущимися по направлению к электроду.

Теперь предположим, что к рассматриваемой системе приложено напряжение, так что разность потенциалов между электродом и раствором электролита

¹¹ В данном случае ситуация аналогична термоэлектронной эмиссии (см. § 6.2).



уменьшилась на значение, равное $V_{\text{внеш}}$. Другими словами, напряжение $V_{\text{внеш}}$ «смещает» вперед поверхность контакта «металл–электролит» (рис. 7.32, б). Новое значение высоты потенциального барьера для диффузии ионов из электрода

$$V'_A = V_A - \alpha V_{\text{внеш}}, \quad (110)$$

где $\alpha < 1$ — коэффициент приложенного потенциала. Его значение зависит от определенных условий.

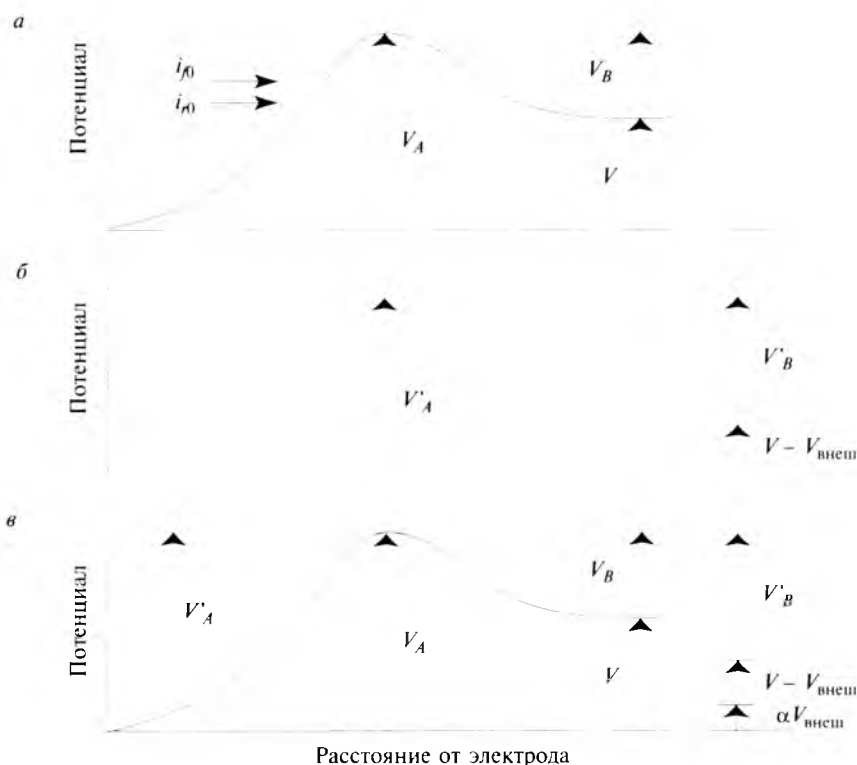


Рис. 7.32. Изменение потенциала в зависимости от удаления от поверхности контакта «металл–электролит»: а — без смещения; б — со смещением; в — наложение зависимостей со смещением и без смещения

Теперь потенциальный барьер для ионов электролита, движущихся обратно к электроду,

$$V'_B = V_B + (1 - \alpha)V_{\text{внеш}}. \quad (111)$$

Это соотношение можно получить, если заметить (рис. 7.32, б), что

$$V'_A = V_A - \alpha V_{\text{внеш}} = V - V_{\text{внеш}} + V'_B, \quad (112)$$



при этом, как следует из рис. 7.32, а

$$V_A = V + V_B. \quad (113)$$

Таким образом, рассматриваемое «смещение» снижает высоту потенциального барьера для диффузионного тока и увеличивает обратный дрейфовый ток. При этом эти два тока больше взаимно не компенсируются, и появляется суммарный ток. Диффузионный и дрейфовый токи теперь равны:

$$i_f = I_f \exp\left(-\frac{q(V_A - \alpha V_{\text{внеш}})}{kT}\right) = i_{f_0} \exp\left(\alpha \frac{qV_{\text{внеш}}}{kT}\right), \quad (114)$$

$$i_r = I_r \exp\left(-q \frac{V_B + (1 - \alpha)V_{\text{внеш}}}{kT}\right) = i_{r_0} \exp\left(-(1 - \alpha) \frac{qV_{\text{внеш}}}{kT}\right). \quad (115)$$

Суммарный ток, который циркулирует во внешней цепи,

$$i = i_f + i_r = i_{f_0} \exp\left(\alpha \frac{qV_{\text{внеш}}}{kT}\right) + i_{r_0} \exp\left(-(1 - \alpha) \frac{qV_{\text{внеш}}}{kT}\right). \quad (116)$$

Если предположить, что $i_{f_0} = I_0$ и $i_{r_0} = -I_0$ (мы помним, что $i_{f_0} = -i_{r_0}$), то уравнение (116) совпадет с уравнением (109), полученным эмпирически. Чем меньше потенциальный барьер V_A , тем больше ток I_0 . Эта величина, таким образом, является мерой каталитической активности, которая определяет высоту потенциального барьера.

В уравнении (109) величина $V_{\text{актив}}$ является полным напряжением активации, т. е. суммой падений напряжения между анодом и электролитом и электролитом и катодом. В уравнении (116) величина $V_{\text{внеш}}$ — это падение напряжения только между одним из электродов и электролитом.

7.8.5. Генерация теплоты

Отклонение от обратимости приводит к потерям, которые проявляются в виде тепла. При условии термического равновесия, интенсивность тепловыделения равна разности между общей мощностью, выделяющейся в ходе реакции, и электрической мощностью, подаваемой на нагрузку. При протекании реакции доступная общая мощность равна $|\Delta \bar{h}| \dot{N}$, где $\Delta \bar{h}$ — изменение энтальпии системы в расчете на 1 кмоль продукта реакции, а $\dot{N}$ — скорость образования продукта реакции. Если интенсивность тепловыделения обозначить $P_{\text{тепл}}$, а электрическую мощность на нагрузку — P_L , то

$$P_{\text{тепл}} = |\Delta \bar{h}| \dot{N} - P_L. \quad (117)$$



В реальных топливных элементах реализуется несколько механизмов генерации теплоты:

1. Термодинамическая тепловая мощность, $P_{\text{термод}} = T|\Delta\bar{s}|\dot{N}$. Эта тепловая мощность выделяется (реже поглощается) даже в обратимом топливном элементе.
2. Тепловая мощность, обусловленная разницей между обратимым напряжением $V_{\text{обр}}$ и напряжением холостого хода V_x . Эта величина (Вт) $P_x = (V_{\text{обр}} - V_x)I$.
3. Теплота, выделяющаяся на внутреннем сопротивлении топливного элемента, $P_{\text{дж}} = I^2 R_{\text{внутр}}$.
4. Теплота, обусловленная отклонением V_{extra} напряжения топливного элемента от значения, отвечающего уравнению $V_L = V_x - IR_{\text{внутр}}$, вследствие других причин. Эти причины могут быть связаны с наличием напряжения активации $V_{\text{актив}}$ или с падением напряжения вследствие снижения концентрации электролита, как упоминалось выше. Тепловая мощность, обусловленная этими причинами, $P_{\text{extra}} = V_{\text{extra}}I$.
5. Теплота конденсации водяного пара $P_{\text{конд}}$, который является продуктом реакции, $P_{\text{конд}} = |\Delta\bar{h}_{\text{конд}}|\dot{N}$. Если в качестве $\Delta\bar{h}$ используется значение для реакции образования водяного пара и получившийся в реакции водяной пар удаляется без изменения агрегатного состояния или в качестве $\Delta\bar{h}$ используется значение для образования воды в жидком состоянии и вода удаляется из ТЭ в виде жидкости, в обоих случаях $P_{\text{конд}}$ необходимо принять равной нулю.

Пример 4

Рассмотрим ТЭ фирмы Ballard, ВАХ которого изображена на рис. 7.28. Какова максимальная электрическая мощность, которую может генерировать этот элемент, и какое количество теплоты он при этом будет выделять? Чему равен КПД этого элемента? Будем использовать ВАХ, соответствующую температуре 70 °С, а чтобы упростить задачу, будем считать, что все процессы протекают при нормальных условиях. Вода, образующаяся в процессе работы ТЭ, отводится из него в виде пара. Вольт-амперная характеристика элемента описывается соотношением

$$V_L = 0,913 - 49,3 \cdot 10^{-6} J, \quad (118)$$

и, следовательно, его выходная мощность (Вт/м²)

$$P_L = V_L J = 0,913J - 49,3 \cdot 10^{-6} J^2. \quad (119)$$

Это выражение определяет мощность, которая передается на нагрузку с 1 м² активной поверхности электродов топливного элемента. Максимальная мощность элемента определяется из условия

$$\frac{dP}{dJ} = 0,913 - 98,6 \cdot 10^{-6} J = 0, \quad (120)$$

откуда

Продолж. примера

$$J = 9260 \text{ А/м}^2. \quad (121)$$

При таком значении плотности тока мощность топливного элемента будет равна 4230 Вт/м².

Если коэффициент использования тока равен 100 %, то интенсивность образования воды

$$\dot{N} = \frac{J}{qn_e N_0} = \frac{9260}{1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} = 48 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль H}_2\text{O}/(\text{с} \cdot \text{м}^2). \quad (122)$$

Таким образом, общая мощность, выделяемая в реакции,

$$P_{\text{общ}} = \Delta \bar{h} \dot{N} = 242 \cdot 10^6 \cdot 48 \cdot 10^{-6} = 11600 \text{ Вт/м}^2. \quad (123)$$

Из этой мощности 4230 Вт/м² выделяется в виде электрической энергии на нагрузку, поэтому мощность тепловыделения ТЭ равна 11600 – 4230 = 7370 Вт/м².

Отметим, что потери на джоулево тепловыделение внутри ТЭ составляют:

$$P_{\text{дж}} = R_{\text{внутр}} J^2 = 49,3 \cdot 10^{-6} \cdot 9260^2 = 4220 \text{ Вт/м}^2. \quad (124)$$

Очевидно, что эта величина равна мощности, подаваемой на нагрузку, так как максимальное значение мощности может быть получено только при условии равенства сопротивления нагрузки внутреннему сопротивлению источника тока.

Термодинамическая тепловая мощность равна

$$P_{\text{термод}} = T |\Delta \bar{s}| \dot{N} = 298 \cdot 44,4 \cdot 10^3 \cdot 48 \cdot 10^{-6} = 635 \text{ Вт/м}^2. \quad (125)$$

Потери, связанные с тем, что значение V_x меньше, чем $V_{\text{обр}}$, составляют

$$P_x = (V_{\text{обр}} - V_x) I = (1,185 - 0,913) 9260 = 2519 \text{ Вт/м}^2. \quad (126)$$

Безусловно, должно выполняться равенство

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{термод}} + P_x + P_{\text{дж}} + P_L. \quad (127)$$

Коэффициент полезного действия этого топливного элемента

$$\eta = \frac{P_L}{P_{\text{общ}}} = \frac{4230}{11600} = 0,365. \quad (128)$$

В рассмотренном выше примере ток, генерируемый топливным элементом (9260 А/м²), превышает максимальное значение плотности тока (7000 А/м²), указанное производителем. Это, вероятно, означает, что топливный элемент не может работать на полную мощность, т. е. не может рассеивать 7400 Вт/м² теплоты, генерируемой в этом режиме работы.

Коэффициент полезного действия этого элемента при условии работы на более низком уровне мощности будет существенно выше, чем при работе в



экстремальном режиме, как было принято для расчета в рассмотренном нами примере. Действительно, при плотности тока $J = 7000 \text{ А/м}^2$ КПД будет равен примерно 45 %.

7.8.5.1. Охлаждение топливных элементов

Рабочая температура топливного элемента зависит от типа самого элемента. Если температура ТЭ должна оставаться постоянной, то для элементов любого типа тепловая мощность $P_{\text{отв}}$, которую нужно отводить, равна генерируемой этим элементом тепловой мощности $P_{\text{тепл}}$.

Отвод тепла может осуществляться как пассивно, так и с использованием специальных схем теплообмена. Например, охлаждение ТЭ может осуществляться за счет увеличения расхода воздуха выше значения, обусловленного потребностью ТЭ в кислороде. Тот же воздушный поток может быть использован для отвода воды, образующейся в результате реакции.

ЗАДАЧИ

7.1. Каждое вещество обладает при данных условиях определенным количеством энергии и энтропии. Определение значения энтропии, характеризующей состояние вещества, не представляет особых трудностей, тогда как может быть измерено только изменение энергии. По этой причине исключительно по договоренности энтальпия образования элементов в их естественном состоянии принята равной нулю.

Рассмотрим алюминий и кислород. Если эти вещества находятся в их естественном состоянии, то стандартные значения энтальпии образования этих веществ (т. е. энергии образования при нормальных условиях), как указано выше, равны нулю. Удельные значения энтропии при нормальных условиях равны $1,05 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ для алюминия и $6,41 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ для кислорода. Реакция окисления алюминия характеризуется высокой интенсивностью, при этом образуется оксид алюминия Al_2O_3 и выделяется энергия. Стандартная энтальпия образования оксида алюминия равна $-1,67 \text{ ГДж/кмоль}$. Энтропия оксида равна $51,0 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$.

В соответствии со вторым законом термодинамики энтропия замкнутой системы не может уменьшаться. В любом самопроизвольном процессе значение энтропии должно либо оставаться постоянным, либо увеличиваться. Если сложить значения энтропии алюминия и кислорода, то можно увидеть, что полученная сумма превышает значение энтропии образованного оксида. Это означает, что при соединении алюминия с кислородом только часть химической энергии может быть преобразована в электрическую, тогда как остальная

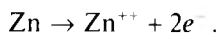


часть выделяется в виде теплоты, количество которой определяется разностью энтропии исходных веществ и продукта реакции окисления. Та часть энергии, которая в идеальном случае может быть преобразована в электрическую, называется **свободной энергией**.

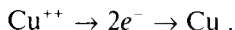
Рассчитайте значение свободной энергии в реакции окисления алюминия.

7.2. Гальванические элементы Даниэля в последнем столетии широко использовались для получения электроэнергии, особенно в телеграфных системах. Эти элементы состояли из емкости, разделенной на две части мембраной, проницаемой для ионов. Одна часть емкости заполнялась раствором сульфата цинка, в который опускался цинковый электрод, а другая часть — раствором сульфата меди, в который помещался медный электрод.

Цинковый электрод окисляется, теряя при этом электроны:



Электрод разрушается, растворяясь в растворе и образуя в нем ионы. На другом электроде происходит реакция восстановления меди (т. е. ионы меди в растворе сульфата соединяются с электронами и чистая медь, восстановленная из сульфата, осаждается на медном электроде):



Элемент будет генерировать электрический ток до тех пор, пока полностью не израсходуется либо цинк, либо сульфат меди.

Предположим, что масса цинкового электрода равна 95 г, а объем раствора CuSO_4 равен 450 мл. Молярность раствора равна 0,1, т. е. на 1 л раствора приходится 0,1 моля растворенного вещества.

Определить время, в течение которого данный элемент будет генерировать ток, если сила тока на подключенной к нему нагрузке равна 2 А.

7.3. В топливном элементе протекают следующие реакции:



Изменения энтальпии и свободной энергии (при нормальных условиях) в расчете на 1 кмоль CO_2 равны:

$$\Delta \bar{h}_f^{\circ} = -393,5 \text{ МДж},$$

$$\Delta \bar{g}_f^{\circ} = -394,5 \text{ МДж}.$$



Запишите общее уравнение реакции. Определите, чему равна идеальная ЭДС (т. е. $V_{\text{обр}}$). Чему равна разность энтропии исходных веществ и продуктов реакции?

Предположим, что внутреннее сопротивление элемента равно 1 мОм. В противном случае, т. е. при отсутствии внутреннего сопротивления, топливный элемент является идеальным источником напряжения.

Определите, какое количество водорода необходимо затратить, чтобы получить 1 МВт·ч электрической энергии за минимально возможное время. Чему равно внутреннее сопротивление ТЭ при этих условиях?

7.4. Метанол — топливо, которое предполагается использовать как в двигателях внутреннего сгорания (ДВС), так и в топливных элементах. Получать метанол можно как из ископаемых углеводородов, так и из биомассы. При нормальных условиях метанол находится в жидком состоянии, поэтому его удобно использовать в качестве автомобильного топлива. Также метанол обладает достаточной реакционной активностью для его использования в топливных элементах. В ДВС метанол сначала превращают в пар, а затем сжигают. Выхлопным газом является водяной пар. В топливном элементе метанол вступает в реакцию, находясь в жидком состоянии, тем не менее продуктом реакции является водяной пар.

1. Какое количество теплоты можно получить, если сжечь 1 кг метанола в ДВС?
2. Какое количество электроэнергии можно получить в идеальном топливном элементе из 1 кг топлива, если топливом является метанол, а окислителем — воздух?
3. Какое количество теплоты выделится в топливном элементе?
4. Реальный двигатель, работающий по циклу Отто, имеет коэффициент полезного действия, равный примерно 20 %, тогда как реальный метанольный топливный элемент имеет КПД около 60 % (при условии, КПД идеального ТЭ принят равным 100 %). Определите расход метанола на 10 км пробега автомобиля на топливных элементах, если известно, что при использовании ДВС расход составляет 1 л метанола на 10 км пробега.
5. Предположим, что годовой пробег автомобиля составляет 2000 км, а один галлон метанола стоит 1,20 долл. Какое количество топлива можно сэкономить за один год, если использовать автомобиль на топливных элементах, а не с двигателем внутреннего сгорания?
Какие другие формы экономии вы можете назвать, кроме экономии топлива?
6. Предположим, вы берете кредит на 10 лет на покупку автомобиля с ежегодной выплатой части основной суммы и кредитной ставки 18 %. Насколько



начальная стоимость автомобиля на топливных элементах окажется выше стоимости автомобиля с двигателем внутреннего сгорания при условии, что после 10 лет эксплуатации автомобиль полностью обесценится?

7. Определите напряжение холостого хода идеального метанольного топливного элемента при нормальных условиях. Для решения этой задачи вам необходимо сделать предположение о количестве свободных электронов, приходящихся на одну молекулу метанола.

При решении поставленных выше задач примите, что коэффициент использования тока составляет 100 % и КПД электродвигателя также равен 100 %.

В таблицах приведены значения термодинамических функций, необходимые для проведения расчетов.

**Энтальпия и свободная энергия образования некоторых веществ
(при нормальных условиях)**

Вещество	$\Delta \bar{h}_f$, МДж/кмоль	$\Delta \bar{g}_f$, МДж/кмоль
CH ₃ OH (газ)	-201,2	-161,9
CH ₃ OH (жидк)	-238,6	-166,2
O ₂ (газ)	0	0
CO ₂ (газ)	-393,5	-394,4
H ₂ O (газ)	-241,8	-228,6
H ₂ O (жидк)	-285,9	-237,2

**Изменение энтальпии и свободной энергии в реакции,
протекающей в метанольном топливном элементе**

Метанол	Вода	$\Delta \bar{h}_f$, МДж/кмоль	$\Delta \bar{g}_f$, МДж/кмоль
Жидкость	Пар	-638,5	-685,3
Газ	Пар	-676,5	-689,6
Жидкость	Жидкость	-726,5	-702,4
Газ	Жидкость	-764,5	-706,7

7.5. Нужно сконструировать водородный манометр, действие которого основано на зависимости выходного напряжения от давления реагентов. Возьмем водородно-кислородный топливный элемент при температуре 298 К. Предположим, что продуктом реакции является водяной пар, а сам топливный элемент — иде-



альный. Давление кислорода поддерживается постоянным, равным 0,1 МПа, а давление водорода p_{H_2} — это измеряемая величина.

1. Чему равно выходное напряжение при давлении водорода $p_{H_2} = 0,1$ МПа?
2. Чему равно выходное напряжение при давлении водорода $p_{H_2} = 1$ МПа?
3. Получите выражение, показывающее скорость изменения напряжения в зависимости от p_{H_2} . Чему равна скорость изменения напряжения при $p_{H_2} = 0,1$ МПа?
4. Выходное напряжение элемента зависит от температуры. Предположим, что погрешность измерения давления $\pm 10\%$ является допустимой (при давлении около 1 МПа). Другими словами, предположим, что при измерении напряжения, соответствующего давлению 1 МПа при температуре 298 К, действительное значение давления составляет 0,9 МПа, так как температура газов не равна 298 К. Чему равно максимальное допустимое значение отклонения температуры?

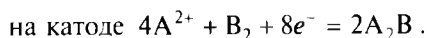
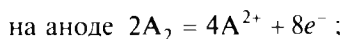
7.6. Теплоемкость некоторого газа при давлении 10^5 Па может быть рассчитана по формуле

$$c_p = a + bT + cT^2$$

при $298\text{ К} < T < 2000\text{ К}$, где $a = 27,7$ кДж/(К·кмоль), $b = 0,8 \cdot 10^{-3}$ кДж/(К²·кмоль), $c = 10^{-6}$ кДж/(К³·кмоль).

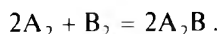
При температуре 298 К энтальпия газа равна нулю, а его энтропия равна 130 кДж/(К·кмоль). Чему равны значения H , G и S газа (в расчете на 1 кмоль) при температуре 1000 К и давлении 10^5 Па. Расчет произвести с точностью до четырех значащих цифр.

7.7. В топливном элементе протекают следующие реакции:

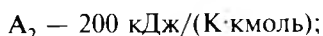


Все данные соответствуют нормальным условиям.

Общее уравнение реакции



Тепловой эффект реакции равен 300 МДж/кмоль A_2B . Значения энтропии веществ, участвующих в реакции, равны:





Вещества A_2 и B_2 находятся в газообразном состоянии, а вещество A_2B — в жидком.

Определите напряжение идеального топливного элемента, в котором протекает указанная выше реакция при нормальных условиях. Оцените значение напряжения при стандартном значении давления и температуре 50°C . Какое количество теплоты выделяется в идеальном топливном элементе в расчете на 1 кмоль A_2B при нормальных условиях? Каким будет напряжение на топливном элементе, если газы в него будут подаваться при давлении 100 МПа?

Рабочая температура равна 25°C . Чему равна максимальная мощность, которую ТЭ может передать на нагрузку, если внутреннее сопротивление элемента равно 0,001 Ом? Определите, какое количество топлива потребляет элемент при этих условиях. Каков коэффициент полезного действия этого топливного элемента?

7.8. Благодаря использованию керамического электролита топливный элемент может работать при температуре 827°C . В качестве окислителя используется чистый кислород. Давление газов, поступающих в ТЭ, составляет 1 атм. Нужно проанализировать влияние температуры на технические характеристики топливного элемента.

1. Рассчитайте напряжение обратимого ТЭ и его КПД при температурах 25 и 827°C .
2. Если расчеты проведены правильно, то вы получите, что как $V_{\text{обр}}$, так и η имеют более высокие значения при более низкой температуре. И все же топливный элемент работает при температуре 827°C , при которой его идеальные технические характеристики не так хороши. Почему? Дайте детальное объяснение.

Для выполнения расчетов используйте данные, приведенные в таблице:

Вещество	$\Delta\bar{h}_f$, МДж/кмоль	$\Delta\bar{g}_f$, МДж/кмоль	γ	$\Delta\bar{s}$, кДж/(К·кмоль)
CO (газ)	-110,54	-137,28	1,363	197,5
CO ₂ (газ)	-393,51	-394,38	1,207	213,7
O ₂	0	0	1,341	205,0

Значения γ справедливы в диапазоне температуры от 25 до 827°C .

7.9. При тестовых испытаниях топливного элемента в лаборатории были определены его технические характеристики:

напряжение холостого хода — 0,600 В;
внутреннее сопротивление — 0,01 Ом;



напряжение при силе тока $I = 1 \text{ А} — 0,490 \text{ В}$;

напряжение при силе тока $I = 10 \text{ А} — 0,331 \text{ В}$;

Термодинамический анализ позволил определить, что напряжение обратимого топливного элемента равно $0,952 \text{ В}$, а изменение энтальпии системы в реакции в $1,26$ раза больше изменения свободной энергии. На одну молекулу продукта реакции приходится два свободных электрона.

1. Определите мощность, отдаваемую топливным элементом во внешнюю цепь, если сила тока равна 5 А .
2. Какое количество теплоты выделяется в топливном элементе при силе тока 5 А ?

Для расчета используйте уравнение Тафеля. Указанное выше значение внутреннего сопротивления определяет наклон прямолинейного участка вольтамперной характеристики элемента.

7.10. Вольт-амперная характеристика водородно-кислородного топливного элемента, работающего при нормальных условиях, описывается следующим уравнением:

$$V_L = 0,8 - 0,0001 I_L.$$

Коэффициент использования тока равен 100% .

1. Определите расход водорода (мг/с) при условии, что элемент отдает во внешнюю цепь 1 кВт электрической мощности.
2. Чему равно количество теплоты, выделяемой в топливном элементе? Продуктом реакции является вода в жидком состоянии.

7.11. Топливный элемент имеет призматическую форму с габаритными размерами $d \times 2d \times 2d$, где $d = 33 \text{ см}$. В него подаются водород и кислород при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм . Вода, являющаяся продуктом реакции, имеет температуру $110 \text{ }^\circ\text{C}$ и отводится из ТЭ под давлением 1 атм . Внутри топливного элемента температура среды равна примерно $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура внешних стенок элемента поддерживается равной $50 \text{ }^\circ\text{C}$ с помощью охлаждения элемента проточной водой, имеющей на входе в охлаждаемый участок температуру $20 \text{ }^\circ\text{C}$, а на выходе — $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Теплоемкость воды в жидком состоянии равна $4 \text{ МДж}/(\text{К} \cdot \text{м}^3)$. Предположим, что градиент температуры в стенках элемента постоянный. Стенки выполнены из нержавеющей стали, толщина стенок 10 мм , теплопроводность стали $70 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Единственным источником энергии в топливном элементе является химическая реакция, протекающая между топливом и окислителем. Отвод теплоты осуществляется с помощью охлаждающей воды, а также воды, которая образуется в результате реакции и отводится со скоростью $\dot{N}$ (кмоль/с). Вольт-амперная характеристика описывается соотношением $V_L = 0,9 - R_{\text{внутр}} I$ В.



Внутреннее сопротивление $R_{\text{внутр}} = 10^{-7}$ Ом.

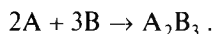
1. Определите тепловой поток, который отводится от элемента охлаждающей водой.
2. Рассчитайте расход охлаждающей воды.
3. Выразите тепловой поток, который отводится водой, образующейся в результате реакции, через $\dot{N}$.
4. Чему равна подводимая мощность, если ее выразить через $\dot{N}$? Определите выходную мощность элемента, передаваемую на нагрузку.
5. Используя полученные результаты, запишите уравнение теплового баланса для топливного элемента.
6. Какое значение силы тока I удовлетворяет записанному равенству?

Чтобы упростить задачу можно считать, что реакция в ТЭ протекает при нормальных условиях, а температура воды, образующейся в результате реакции, равна 25 °С. Затем вода нагревается до 110 °С.

7.12. Топливный элемент оборудован охлаждающей системой, позволяющей производить точное измерение количества отведенной теплоты, а также строго контролировать температуру элемента, поддерживая ее равной 298 К. При силе тока, генерируемого ТЭ, 500 А охлаждающей системой отводится 300 Вт тепловой энергии, тогда как при увеличении силы тока до 2000 А количество теплоты увеличивается до 2000 Вт.

Определите количество теплоты, отводимое охлаждающей системой при силе тока 1000 А. Газы поступают в топливный элемент при нормальных условиях, а вода, образующаяся в результате реакции, находится в жидком состоянии. Принять, что вольт-амперная характеристика топливного элемента линейная.

7.13. Идеальный топливный элемент работает при температуре 1000 К. Исходные газы (это не обязательно водород и кислород) поступают в топливный элемент под давлением 1 атм. Напряжение $V_{\text{обр}} = 1$ В. Какое значение примет напряжение топливного элемента, если газ А будет поступать в ТЭ под давлением 100 атм, а газ В — под давлением 200 атм, при этом температура обоих газов будет равна 1000 К? Уравнение реакции имеет вид

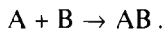


Продуктом реакции является жидкость (несмотря на высокую температуру). На каждую молекулу продукта реакции приходится шесть свободных электронов¹⁾.

¹⁾ Из-за большой разности давлений двух газов, участвующих в реакции, требуется использовать очень прочную диафрагму или твердый электролит. Предположительно нужно использовать керамический электролит, а это означает, что ТЭ будет работать при высоких температурах. Очевидно, что возможность создания такого топливного элемента крайне сомнительна.



7.14. В топливном элементе протекает реакция, описываемая следующим уравнением:



Термодинамические свойства веществ, участвующих в реакции

Газ	$\Delta \bar{h}_f^\circ$, МДж/кмоль	$\bar{s}$, кДж/(К·кмоль)
A	0	100
B	0	150
AB	-200	200

Чему равно обратимое напряжение для этого топливного элемента? На каждую молекулу вещества АВ приходится два свободных электрона.

7.15. На космическом спутнике предполагается установить батарею топливных элементов. Она должна обеспечивать мощность 2 кВт при напряжении 24 В в течение недели. Масса батареи должна быть по возможности минимальной.

Производитель топливных элементов имеет модель ТЭ со следующими характеристиками:

напряжение холостого хода 1,10 В;

внутреннее сопротивление $92 \cdot 10^{-6}$ Ом/м²;

масса элемента 15 кг на 1 м² активной поверхности электрода,

вольт-амперная характеристика линейная.

Какое количество топливных элементов нужно соединить, чтобы получить батарею с требуемыми характеристиками? Чему равна суммарная масса всех элементов в батарее?

7.16. Напряжение холостого хода водородно-кислородного топливного элемента, работающего при нормальных условиях, равно 0,96 В, а его внутреннее сопротивление равно 1,2 мОм. Напряжение активации определяется соотношением

$$V_{\text{актив}} = 0,031 + 0,015 \ln I,$$

где I — сила тока, А.

Термодинамический анализ позволил определить, что обратимое напряжение $V_{\text{обр}}$ равно 1,2 В.

Батарея, собранная из 200 последовательно соединенных элементов, питает резистивную нагрузку. Выходная мощность равна 2,5 кВт, а выходное напряжение 100 В.

Определить, чему равно реальное напряжение на нагрузке. Какое количество теплоты выделяется в батарее топливных элементов?



7.17. В элементы, составляющие батарею ТЭ, подаются водород и кислород при температуре 300 К. Продуктом реакции является водяной пар, который полностью конденсируется внутри элементов. Разность температуры активной поверхности топливного элемента и температуры охлаждающей воды и окружающей среды (300 К) равна ΔT . Топливные элементы охлаждаются с помощью двух основных механизмов отвода теплоты:

1. Часть тепла отводится с помощью системы охлаждения, устройство которой не представляет интереса в рамках данной задачи. Плотность теплового потока (Вт), отводимого охлаждающей системой, равна $40\Delta T$ в расчете на 1 м^2 активной поверхности электрода.
2. Для того чтобы упростить задачу, будем считать, что водяной пар образуется при температуре поступающих газов (т. е. 300 К), а затем немедленно конденсируется при той же температуре и уже вода в жидком состоянии нагревается на ΔT до рабочей температуры топливного элемента. Затем вода отводится, унося с собой определенное количество теплоты и таким образом охлаждая элемент. Если температура воды превышает 100°C , то будем считать, что элемент работает при повышенном давлении, поэтому вода не закипает. Тем не менее примем, что все реакции в элементе протекают при нормальных условиях, т. е. для расчетов будем использовать термодинамические свойства веществ при нормальных условиях.

Вольт-амперная характеристика элемента описывается уравнением

$$V = 1,05 - 95,8 \cdot 10^{-6} J,$$

где J — плотность тока, А/м^2 .

Коэффициент использования тока равен 100 %.

Хотя элемент работает при условиях, отличающихся от нормальных, использование термодинамических свойств веществ при нормальных условиях упрощает задачу.

1. Батарея не будет эксплуатироваться на полную мощность, так как в этом случае температура может превысить максимально допустимый уровень. Тем не менее рассчитайте, какова будет равновесная температура, если батарея будет работать на полную мощность.
2. Действительно, батарея будет эксплуатироваться на малом уровне мощности. Она должна отдавать 20 кВт мощности на нагрузки при напряжении 12 В. Батарея состоит из нескольких элементов, соединенных последовательно. Масса каждого элемента составляет 15 кг на 1 м^2 активной поверхности электрода. Батарея должна выдавать указанную мощность в течение недели. Общая масса (масса топлива плюс масса батареи) должна быть минимальной. Массой емкостей для хранения топлива можно пренебречь.



Какое количество элементов должно быть использовано?

Чему равна общая масса батареи?

Какое количество водорода и кислорода необходимо?

Чему равна рабочая температура элемента?

7.18. Заполните таблицу, записывая в ячейки символ «+», если выходное напряжение увеличивается, символ «-», если напряжение уменьшается, и символ «0», если напряжение не изменяется.

Процесс	Идеальный топливный элемент	Реальный топливный элемент
Увеличение температуры		
Повышение давления исходных веществ		
Повышение давления продуктов реакции		

7.19. Топливный элемент, генерирующий водяной пар, имеет линейную вольт-амперную характеристику:

$$V_L = V_0 - R_{\text{внутр}} I.$$

Температурная зависимость параметров V_0 и $R_{\text{внутр}}$ в интересующем нас диапазоне температуры определяется следующими соотношениями:

$$V_0 = \beta_0 (1 + \alpha_v T) V_{\text{обр}},$$

$$R_{\text{внутр}} = (1 + \alpha_R T) R_{\text{внутр}0},$$

где коэффициенты β_0 , α_v , $R_{\text{внутр}0}$ и α_R равны:

$$\beta_0 = 0,677;$$

$$\alpha_v = 443,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K};$$

$$R_{\text{внутр}0} = 0,00145 \text{ Ом};$$

$$\alpha_R = -1,867 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}.$$

Чему равен коэффициент полезного действия топливного элемента при температурах 298 К и 500, если сопротивление нагрузки равно 1 мОм?

7.20. Батарею топливных элементов предполагается использовать на борту космической станции. Выходное напряжение батареи должно быть равно 24 В, а мощность, передаваемая на нагрузку, — 30 кВт. Так как водород и кислород используются на космическом корабле в качестве топлива и окислителя, эти же газы будут использоваться для питания батареи. Газы поступают в батареи под давлением



1 атм и при температуре 298 К. Образец батареи, предоставленный производителем, прошел лабораторные испытания, в результате которых были определены следующие его характеристики: напряжение холостого хода равно 1,085 В; при силе тока в цепи 2000 А напряжение равно 0,752 В; зависимость между напряжением V и силой тока I является линейной; масса элемента равна 75 кг; активная поверхность электродов равна 1,5 м². Очевидно, что при мощности батареи 30 кВт и напряжении 24 В сила тока должна быть равна 1250 А. Так как все элементы соединены последовательно, сила тока в каждом из элементов будет иметь то же значение. Плотность тока в образце топливного элемента равна $1250/1,5 = 833,3 \text{ А/м}^2$.

Если производителем будет создан элемент, все характеристики которого будут идентичны характеристикам образца, за исключением площади активной поверхности электрода, этот новый элемент должен обеспечить то же значение силы тока, равное 1250 А, при этом плотность тока, а следовательно, и выходное напряжение элемента будут отличаться от соответствующих величин в образце. Так как напряжение батареи должны остаться равным 24 В, количество элементов в батарее N также изменится.

Предположим, что масса нового элемента пропорциональна площади активной поверхности электродов. Общая масса (масса батареи M_6 плюс масса топлива и окислителя M_T) должна быть минимальной. Батарея должна обеспечить постоянную выходную мощность, равную 30 кВт, при напряжении 24 В в течение 30 дней. Массой топливных баков можно пренебречь. Коэффициент использования тока составляет 100 %.

Рассчитайте общую массу системы. Какое количество элементов должно быть включено в батарею?

Можно считать, что продуктом реакции, протекающей в ТЭ, является водяной пар, образующийся при температуре 298 К, который моментально конденсируется, и затем жидкость нагревается до рабочей температуры устройства. Вода непрерывно отводится из элемента, и ее температура равна рабочей температуре устройства. Кроме того, система охлаждения также участвует в отводе теплоты. Плотность теплового потока (Вт), отводимого системой охлаждения, равна $6(T_{\text{раб}} - 293)$ в расчете на 1 м² активной поверхности электрода.

Чему равна рабочая температура, если мощность батареи составляет 30 кВт, как в первой части задачи?

7.21. Характеристики водородно-кислородного топливного элемента, в который окислитель и восстановитель поступают при давлении 1 атм, описываются следующими уравнениями:

$$V_x = 0,75 + 0,0005T,$$

$$R_{\text{внутр}} = 0,007 - 0,000015T.$$



Оцените приблизительно мощность, которую топливный элемент может обеспечить на нагрузке 5 мОм.

Охлаждение любого ТЭ может осуществляться одним из следующих способов:

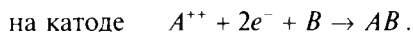
- 1) циркуляцией охлаждающего теплоносителя;
- 2) подачей избыточного количества реагентов и, как следствие, поддержание уровня температуры в элементе выше температуры на входе;
- 3) отводом продуктов реакции из элемента при температуре, превышающей температуру, при которой эти продукты были получены.

Для упрощения задачи предположим, что вклад первого из перечисленных механизмов отвода теплоты всегда в 30 раз выше, чем вклад третьего, а эффект от второго способа охлаждения пренебрежимо мал. Пусть исходные вещества, поступающие в ТЭ, имеют температуру 298,2 К, а продуктом реакции является водяной пар, образующийся при той же температуре, а затем нагревающийся до температуры $T_{\text{раб}}$ за счет теплоты, выделяющейся в ТЭ.

Чистые водород и кислород поступают в ТЭ при давлении 1 атм.

1. Определите температуру ТЭ при установлении термического равновесия.
2. Определите силу тока и мощность на нагрузке при указанных выше условиях.

7.22. В топливном элементе протекают следующие реакции:



Пусть газы А и В — некоторые вымышленные вещества. Атомная масса газа А равна 16 г/моль, а газа В — 18 г/моль. В интересующем нас диапазоне температур свойства обоих газов описываются соотношениями для газов, молекулы которых имеют пять степеней свободы, а свойства продукта реакции АВ — соотношениями для газов, молекулы которых имеют семь степеней свободы.

Топливный элемент прошел лабораторные испытания, в процессе которых измерялась сила тока в цепи при подключении нагрузки, активное сопротивление которой варьировалось. Результаты испытаний приведены в таблице.

R_L , Ом	I , А
0,05	14,98
0,10	8,23
0,15	5,71
0,20	4,37
0,25	3,54



1. Определите напряжение холостого хода и внутреннее сопротивление элемента.
2. Точные калориметрические измерения показали, что при силе тока на нагрузке, равной 10 А, рассеиваемая тепловая мощность составляет 3,4 Вт. Используя эти данные, определите тепловой эффект реакции ΔH .
3. Заметим, что тепловая мощность $P_{\text{тепл}}$ зависит от произведения $(V_{\text{обр}} - V_x)I$. Тогда можно предположить, что величина $V_{\text{обр}}$ может быть определена, если известно значение тепловой мощности. Покажите, что в действительности это неверно, т. е. для заданных значений V_x и $R_{\text{внутр}}$ величина $P_{\text{тепл}}$ не зависит от $V_{\text{обр}}$.
4. Для определения величины ΔG реакции к топливному элементу был подключен внешний источник напряжения, таким образом, ТЭ начал работать как электролизер. При значении внешнего напряжения 1,271 В в электролизере образуется газ А со скоростью 2,985 г/ч. Используя правдоподобные предположения, рассчитайте изменение свободной энергии ΔG реакции.

7.23. Водородно-кислородный топливный элемент имеет следующую вольт-амперную характеристику (при нормальных условиях):

$$V_L = 0,98 - 10^{-3} J.$$

Площадь активной поверхности электродов равна 0,444 м². Вода отводится из ТЭ в виде пара.

1. Определите мощность тепловыделения для следующих вариантов включения ТЭ:
разомкнутая цепь;
короткое замыкание в цепи;
ТЭ подключен к нагрузке, при которой достигается максимум мощности.
2. Для всех трех названных выше вариантов включения определите КПД топливного элемента.
3. Чему равен КПД ТЭ, если производимая им мощность составляет 50 % от максимальной? Найдите наиболее эффективное решение.
4. Предположим, что значение напряжения холостого хода V_x прямо пропорционально обратимому напряжению ТЭ $V_{\text{обр}}$, т. е. при любых условиях
$$V_x = \frac{0,98}{1,185} V_{\text{обр}} = 0,827 V_{\text{обр}}.$$
 Как изменится вольт-амперная характеристика элемента, если вместо кислорода в ТЭ будет поступать воздух при атмосферном давлении и температуре 25 °С?
5. Для упрощения задачи допустим, что единственным механизмом отвода теплоты из ТЭ является отвод выхлопных газов, в состав которых входят водяной пар и избыток исходных веществ. На входе в ТЭ газы (водород и кислород)



имеют температуру 298 К. Предположим, что вода в ТЭ образуется при температуре 298 К, а затем нагревается за счет тепловыделения в ТЭ до температуры на выходе, равной T . Определите значение температуры T в режиме работы ТЭ, когда его мощность составляет 50 % максимальной, а количество подаваемого воздуха соответствует минимальному количеству требуемого ТЭ кислорода. Хотя в данном случае окислителем является воздух, а не кислород, для упрощения решения задачи предлагается использовать вольт-амперную характеристику ТЭ, работающего на чистом кислороде (см. уравнение выше).

6. Если расчет произведен верно, то Вы обнаружите, что полученное значение температуры чрезвычайно высоко, необходимо более эффективное охлаждение. Повысить эффективность охлаждения можно с помощью подачи существенно большего количества воздуха в ТЭ, чем требуется в соответствии со стехиометрическим соотношением реакции. Предположим, что разогрев элемента не должен превышать 80 К. Как должен измениться расход воздуха, подаваемого в ТЭ, по сравнению со значением, рассчитанным в п. 5.

7.24. Электромобиль, выпускавшийся компанией General Motors под маркой EV1, представлял собой модель с великолепным дизайном, превосходными аэродинамическими характеристиками и высокой экономичностью во всех отношениях. Источник питания емкостью 14 кВт·ч позволял проезжать расстояния свыше 100 км без подзарядки. Двигатель мощностью 100 кВт имел очень хорошие разгонные характеристики, что добавляло привлекательности этому электромобилю. Однако проблема заключалась в том, что зарядка батареи занимала слишком много времени, независимо от того, насколько хороши были характеристики этой батареи. Если же вместо батареи использовать топливный элемент, то для электромобиля требовалась бы только дозаправка, которая осуществляется в течение нескольких минут, а не многочасовая перезарядка батарей.

Предположим, что необходимо заменить NiMH батареи на батарею топливных элементов, которая тем не менее должна обеспечивать 100 кВт мощности. Вольт-амперная характеристика доступного водородно-кислородного ТЭ при нормальных условиях описывается уравнением:

$$V_L = 1,1 - 0,55 \cdot 10^{-3} I.$$

Максимальная диссипация теплоты составляет 300 Вт. Вода в ТЭ образуется в виде пара. Электроэнергия, вырабатываемая батареей топливных элементов, поступает в блок регулирования мощности (инвертор), в котором постоянный ток преобразуется в переменный. КПД инвертора можно принять равным 100 %.

1. Определите входное напряжение на блоке регулирования мощности, или, другими словами, какое значение напряжения должно быть генерировано



батарей топливных элементов (при мощности 100 кВт) при использовании минимально возможного количества элементов в ней.

2. Мощность 100 кВт необходима только во время ускорения. При движении с постоянной скоростью 110 км/ч потребляемая мощность составляет всего 20 кВт. Рассчитайте, какую массу водорода необходимо запасти на борту автомобиля для обеспечения пробега 800 км без дозаправки (при потребляемой мощности 20 кВт).
3. Какой объем будет занимать это количество водорода при давлении 500 атм и температуре 298 К?

7.25. Зависимость напряжения на нагрузке от толщины используемого электролита при плотности тока, равной 6000 А/м^2 , для однокамерного низкотемпературного ТОТЭ, подобного описанному в работе Хибино и др., представлена в таблице.

Толщина электролита, мм	Напряжение на нагрузке, В
0,15	0,616
0,35	0,328
0,50	0,112

Вольт-амперная характеристика элемента — линейная. Удельное сопротивление ρ определяется двумя составляющими $\rho_1 + \rho_2$, где ρ_1 — сопротивление электролита, а ρ_2 — суммарное сопротивление всех прочих элементов ТЭ. Напряжение разомкнутой цепи равно 0,892 В.

1. Чему будет равна максимальная мощность элемента, если толщина электролита будет стремиться к нулю?
2. Найдите соответствующее сопротивление нагрузки, если площадь активной поверхности электродов равна $10 \times 10 \text{ см}$.
3. Сравните выходную мощность элемента с мощностью элемента, толщина электролита в котором составляет 0,15 мм.

7.26. Топливные элементы с твердооксидным электролитом, производимые фирмой Siemens Westinghouse, имеют явно выраженную кривизну на вольт-амперной характеристике. Один класс элементов, в которых используются оребранные блоки, имеют следующую характеристику:

$$V_L = 0,781 - 1,607 \cdot 10^{-6} J - 6,607 \cdot 10^{-9} J^2,$$

где J — плотность тока, А/м^2 , а V_L — напряжение на нагрузке, В.

1. Определите напряжение холостого хода ТЭ.



2. Чему равно напряжение на ТЭ при максимальной нагрузке?

7.27. Данные о вольт-амперной характеристике некоторого топливного элемента, измеренной с очень высокой точностью, представлены в таблице. Измерения проводились при нормальных условиях. Вода отводится из ТЭ в виде пара.

1. Рассчитайте КПД элемента при силе тока в цепи, равной 10 А.
2. Рассчитайте тепловую мощность, выделяемую в ТЭ при том же значении силы тока.
3. Как видно, при достаточно больших значениях силы тока ВАХ близка к линейной. Таким образом, в области больших значений силы тока для определения напряжения на нагрузке можно использовать уравнение $V_L = V_x - R_{к.вн} I$, где $R_{к.вн}$ — кажущееся внутреннее сопротивление элемента, определяемое наклоном линейного участка ВАХ. Оцените значение $R_{к.вн}$ на участках:
 - 1) $30 \leq I \leq 41$ А
 - 2) $10 \leq I \leq 41$ А.
4. Для каждого из найденных значений $R_{к.вн}$ определите мощность различных источников теплоты (джоулево тепловыделение и пр.), если сила тока в цепи равна 10 А. Очевидно, что напряжение активации не учитывается при расчете тепловыделения, так как используется линейная аппроксимация ВАХ.
5. Определите точное значение внутреннего сопротивления $R_{вн}$ с учетом напряжения активации и реальной ВАХ.
6. Запишите уравнение, которое описывает зависимость напряжения на нагрузке от силы тока. Сравните рассчитанные с его помощью значения со значениями, приведенными в таблице. Сравнение проведите для значений силы тока, равных 40 и 0,5 А.
7. Объясните, почему полученное уравнение дает завышенные значения V_L при малых значениях силы тока.

Сила тока, А	Напряжение на нагрузке, В	Сила тока, А	Напряжение на нагрузке, В
0,00	0,90000	21,00	0,72622
0,5	0,84919	22,00	0,72390
1,00	0,83113	23,00	0,72163
2,00	0,81144	24,00	0,71942
3,00	0,79922	25,00	0,71725
4,00	0,79018	26,00	0,71514



5,00	0,78291	27,00	0,71306
6,00	0,77677	28,00	0,71103
7,00	0,77142	29,00	0,70902
8,00	0,76664	30,00	0,70706
9,00	0,76230	31,00	0,70512
10,00	0,75831	32,00	0,70322
11,00	0,75461	33,00	0,70134
12,00	0,75114	34,00	0,69949
13,00	0,74786	35,00	0,69766
14,00	0,74476	36,00	0,69586
15,00	0,74180	37,00	0,69408
16,00	0,73896	38,00	0,69232
17,00	0,73624	39,00	0,69058
18,00	0,73361	40,00	0,68886
19,00	0,73107	41,00	0,68715
20,00	0,72861	21,00	

7.28. Напряжение автомобильных аккумуляторных батарей установлено стандартом и равно 12 В, для напряжения тяговых аккумуляторных батарей подобные стандарты не установлены. В некоторых гибридных автомобилях используются двигатели, работающие при напряжении 275 В, и соответственно аккумуляторные батареи с напряжением 275 В (в некоторых моделях используются двигатели, работающие при напряжении 550 В, которые питаются от батарей с напряжением 275 В).

Рассмотрим батарею топливных элементов общей мощностью 100 кВт с выходным напряжением 275 В. Топливный элемент потребляет чистые водород и кислород при атмосферном давлении. Батарея, состоящая из 350 элементов, имеет рабочую температуру 390 К. Для упрощения задачи все термодинамические расчеты можно проводить для температуры 298 К. Принять, что ТЭ имеет линейную вольт-амперную характеристику.

1. Определите расход потребляемого батареями ТЭ водорода (кг H_2 /ч), если мощность батареи равна 100 кВт.
2. Сила сопротивления движению автомобиля может быть представлена в виде ряда по степеням скорости автомобиля U :

$$F = a_0 + a_1 U + a_2 U^2.$$



Здесь $a_1 U$ определяет составляющую силы сопротивления, связанную с деформацией шин автомобиля, а $a_2 U^2$ — аэродинамическую силу сопротивления, причем $a_2 = \frac{1}{2} \rho C_D A U^2$; $a_0 = 0$; плотность воздуха $\rho = 1,29 \text{ кг/м}^3$; коэффициент лобового сопротивления $C_D = 0,2$; площадь фронтальной поверхности автомобиля $A = 2 \text{ м}^2$.

3. При нагрузке 50 кВт напряжение батареи равно 295 В. При движении со средней постоянной скоростью 80 км/ч автомобиль потребляет всего 15 кВт. Рассчитайте максимальный пробег автомобиля без дозаправки в указанном режиме энергопотребления при условии, что водородный бак способен вместить 4 кг газа. Поверхность дороги считать плоской и горизонтальной, скорость ветра не учитывать.
4. С какой скоростью должен двигаться автомобиль, чтобы преодолеть расстояние 1000 км, израсходовав 4 кг водорода?

7.29. Для испытания топливного элемента в лаборатории использовался генератор переменного напряжения (размах напряжения $v_{pp} = 0,001 \text{ В}$), подключенный последовательно к нагрузке и амперметру переменного тока (двойная амплитуда тока равна i_{pp}). Измерялись колебания силы тока, вызванные переменностью напряжения V_L . Использованная частота была достаточно низкой, что позволило пренебречь реактивной составляющей измеряемого сигнала. Были получены следующие результаты:

$I_L, \text{ А}$	$V_L, \text{ В}$	$i_{pp}, \text{ А}$
5,34	0,956	0,186
10,67	0,936	0,366

Оказалось, что между напряжением v_{pp} и силой тока i_{pp} существует фазовый сдвиг, равный 180° , т. е. при повышении напряжения сила тока уменьшается.

Рассчитайте действительное внутреннее сопротивление топливного элемента.

7.30. В задаче рассматривается водородно-кислородный топливный элемент. Для того чтобы не усложнять задачу, будем проводить термодинамические расчеты при нормальных условиях, хотя в действительности температура элемента во время его работы может изменяться.

Толщина каждого элемента в батарее равна 3 мм, а полная площадь поверхности электродов равна $10 \times 10 \text{ см}$. Плотность каждого элемента в 2 раза выше плотности воды, а удельная теплоемкость одного элемента составляет 10 % удельной теплоемкости воды. Таким образом, чтобы повысить температуру элемента на 1 К необходимо затратить 24 Дж теплоты. Будем считать, что при любых усло-



виях образующаяся в ТЭ вода отводится в виде пара. Максимально допустимая рабочая температура ТЭ равна 450 К.

Совместное действие различных механизмов охлаждения ТЭ приводит к тому, что общая интенсивность отвода тепла (Вт) пропорциональная $(T - 300)$:

$$\dot{Q}_{\text{охл}} = 0,3(T - 300).$$

Лабораторные испытания показали, что при силе тока 2 А напряжение на нагрузке равно 0,950 В, а при токе 20 А — 0,850 В.

1. Запишите уравнение, описывающее зависимость V_I от I_I , полагая линейную связь между этими переменными.
2. Чему равна максимальная мощность ТЭ при заданных условиях?
3. Покажите, что ТЭ не может работать с максимальной мощностью длительное время, так как это приведет к его разогреву до температуры, превышающей максимально допустимую.
4. Определите, чему равна максимальная мощность, которую ТЭ может отдавать на нагрузку в непрерывном режиме.
5. Топливный элемент не может работать с максимальной мощностью непрерывно, тем не менее работа в таком режиме возможна в течение короткого промежутка времени при условии холодного старта, т. е. когда начальная температура ТЭ равна, например, 300 К. Интенсивность тепловыделения в этом режиме будет превышать интенсивность охлаждения, поэтому температура ТЭ будет увеличиваться. Определите промежуток времени, в течение которого температура ТЭ не будет превышать 450 К, если ТЭ работает с максимальной мощностью и его начальная температура равна 300 К.

8.1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Если бы в середине 2004 г. вы воспользовались поисковой машиной «Google», задав в качестве критерия поиска фразу «использование водорода», то в результате получили бы около 1 910 000 ссылок на различные информационные ресурсы в сети Интернет. Данный факт лучше любой статистики характеризует повышенный интерес к этому газу. В период с 1946 по 2003 г. потребление водорода, связанное только с производством аммиака, увеличилось в 46 раз и составило более 19 млн. т газа в год. В ближайшем будущем потребность в водороде будет продолжать очень быстро расти в связи с неизбежным массовым внедрением топливных элементов. Чтобы водородные технологии стали конкурентоспособными и приносили прибыль, серьезные исследования по усовершенствованию методов получения водорода в больших масштабах, а также методов получения водорода в автономных установках (особенно на транспортных средствах) проводятся как уже существующими крупными промышленными предприятиями, так и только начинающими деятельность в этой области.

Прежде всего необходимо четко понимать, что в отличие от ископаемых топлив водород нельзя считать источником энергии, хотя он является самым распространенным элементом. Большая часть существующего на Земле водорода — это водород, входящий в состав воды — «водородного пепла», и для его извлечения необходимо затратить достаточно большое количество энергии. Водород — это в лучшем случае превосходный энергоноситель. Наиболее перспективными являются варианты использования водорода в качестве:

- 1) топлива для наземных и морских транспортных средств, особенно при использовании высокоэффективных топливных элементов;



- 2) топлива для больших воздушных и космических летательных аппаратов благодаря высокому соотношению между внутренней энергией и массой водорода при криогенных температурах;
- 3) топлива для централизованного и местного производства тепла и электроэнергии;
- 4) энергоносителя для передачи энергии на большие расстояния.

Основные преимущества использования водорода:

1. Экологическая чистота. Продуктом горения водорода является водяной пар. При горении водорода в воздухе в зависимости от температуры пламени может образовываться небольшое количество оксидов азота. Отметим, однако, что загрязнение окружающей среды может быть связано с некоторыми этапами процесса производства водорода.
2. Управляемость. При температуре окружающей среды реакция водорода с кислородом протекает чрезвычайно медленно. С помощью использования катализаторов можно управлять скоростью реакции в очень широком диапазоне, реализуя при необходимости реакции различной степени интенсивности.
3. Безопасность. Репутацией опасного газа водород в большей степени обязан впечатляющей катастрофе дирижабля «Гинденбург» в 1936 г. в г. Лейкхерст, штат Нью-Джерси, когда в результате взрыва погибло 36 человек. Тем не менее на данном примере можно показать, насколько безопасен водород. Действительно, на дирижабле «Гинденбург» находилось $200\,000\text{ м}^3$ водорода, суммарная энергия которого составляла $2,5 \cdot 10^{12}$ Дж. Эквивалентное по энергоемкости количество бензина составило бы 80 м^3 . Такое количество горючей жидкости могло бы покрыть территорию, равную площади примерно 15 футбольных полей¹⁾.
- 3.1. Так как водород является самым легким газом, при утечке он просто поднимается вверх и рассеивается, тогда как жидкие топлива образуют лужи, по которым распространяется огонь.
- 3.2. Молекулы водорода чрезвычайно малы, поэтому он обладает высокой проникающей способностью и может легко просачиваться через микроскопические трещины и отверстия и, следовательно, его скопление во взрывоопасных количествах затруднено.

¹⁾ В приведенном примере предполагается, что поверхность представляет собой цементированную горизонтальную плоскость. Если такое количество жидкости разольется на поверхности земли, то площадь разлива составит примерно 20 % площади разлива на неабсорбирующей поверхности.



- 3.3. Вследствие низкой плотности водорода объемная концентрация энергии в нем мала, поэтому водород менее опасен, чем природный газ или бензин (объемная концентрация энергии в парах бензина в 20 раз больше, чем в водороде).
- 3.4. При атмосферном давлении температура самовоспламенения водорода составляет примерно 580 °С, тогда как для бензина температура самовоспламенения равна 260 °С. Таким образом, вероятность случайного самовоспламенения паров бензина намного выше, чем водорода.
- 3.5. Водородно-воздушная смесь, в которой объемная доля водорода меньше 4,1 %, не воспламеняется. Для смеси бензина с воздухом порог воспламенения составляет 1 %.
- 3.6. При горении чистого водорода теплота, излучаемая пламенем, довольно мала, что позволяет пожарным приблизиться гораздо ближе к очагу возгорания.
- 3.7. Водород абсолютно не токсичен. Его можно вдыхать без вреда в больших количествах (конечно, это может вызвать удушье, а в случае, если водород, заполнивший легкие, случайно воспламенится, даже взрыв).

Для того чтобы избежать скопления водорода в верхних частях и полостях оборудования и зданий, можно установить в этих местах катализаторы, на которых водород будет медленно окисляться, образуя воду. Добавление в водород одорантов, таких как меркаптан, позволит предупредить людей даже о небольшой утечке газа.

Многочисленные методы получения водорода делятся на:

- 1) химические;
- 2) электролитические;
- 3) термолитические;
- 4) фотокаталитические;
- 5) биохимические.

8.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

8.2.1. Исторический очерк

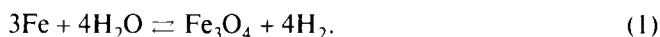
19 сентября 1783 г. в присутствии короля Франции Людовика XVI воздушный шар с нагретым воздухом, построенный братьями Монтгольфьер, поднялся вверх, неся на своем борту утку, петуха и овцу. При этом был зафиксирован первый несчастный случай в истории аэронавтики: овца лягнула петуха и сломала ему крыло. Тем не менее эксперимент был признан удачным, что убедило людей в будущем успехе воздушных путешествий. Уже 21 ноября того же года де Розьер и маркиз д'Арландес поднялись в воздух на 150 м в высоту.

Их полет длился 25 мин. Стоит отметить, что в этот раз овцу с собой не взяли, да и сами братья Мотгольфьер предусмотрительно остались на земле.

Воздушные шары на водороде появились удивительно быстро — 1 декабря 1783 г., спустя всего 10 дней после первого полета воздушного шара с человеком на борту, Жак Шарль и один из братьев Роберт¹⁾ совершили подъем на шаре, наполненном водородом. Эксперимент оказался не слишком удачным. После короткого перелета Роберт сошел на землю, чтобы поприветствовать зрителей, наблюдавших за полетом. При этом облегченный воздушный шар стал стремительно набирать высоту и поднялся на 2700 м, унося с собой взволнованного Шарля, который в конце концов догадался открыть клапан, выпустив некоторое количество водорода, и таким образом безопасно опустился на землю. Шарль — физик, открывший закон, известный нам как «закон Шарля», согласно которому объем фиксированной массы идеального газа при постоянном давлении прямо пропорционален его температуре. Этот закон, разумеется, является следствием уравнения состояния идеального газа.

Интересно отметить, что более простая технология использования горячего воздуха для подъема воздушных шаров оказалась более жизнеспособной и приобрела широкую популярность, тогда как водород для этих целей сейчас не используется.

Первоначально водород получали пропусканием водяного пара над раскаленными докрасна железными опилками. Железо вступает в реакцию с кислородом, высвобождая при этом водород²⁾:



Затем газ очищался путем барботирования в воде.

При взаимодействии железа с кислородом образуется два вида оксидов — гематит (Fe II) в виде солей бледно-зеленого цвета и магнетит (Fe III) в виде солей желтого, оранжевого и коричневого оттенков. Магнетит Fe_3O_4 — природный минерал, который входит в состав ферритов, используемых в некоторых электронных приборах.

После 1850 г. для получения водорода часто использовали реакцию железа с серной кислотой, что привело к удорожанию водорода из-за дороговизны серной кислоты.

8.2.2. Современные методы получения водорода

В настоящее время небольшие количества водорода получают, проводя реакцию между алюминием и каустической содой NaOH. Иногда водород, полу-

¹⁾ Мари Нозль Роберт. Как ни странно, ему и его брату Анне Джин Роберт, родители дали женские имена.

²⁾ Использование реакции железа с водой в настоящее время рассматривается как один способ хранения водорода (см. гл. 9).



чаемый этим способом, используют для наполнения метеорологических зондов. Однако основную массу производимого в мире водорода получают из ископаемых топлив. Нефть, нафта и природный газ все еще являются основным сырьем для производства водорода. Из-за истощения запасов этих природных ресурсов разрабатываются методы получения водорода с помощью угля, запасы которого пока еще имеются в избытке.

Методы получения водорода можно разделить на несколько категорий, среди которых отметим следующие:

1. Производство водорода в небольших количествах для пищевой промышленности и других мелких потребителей. Чаще всего для этих целей используются электролитические методы, описанные ниже, так как получаемый с их помощью водород обладает высокой степенью чистоты.
2. Производство водорода в промышленных масштабах на стационарных предприятиях, например на предприятиях по производству аммиака.
3. Производство водорода в малых количествах в компактных автономных установках для использования на транспортных средствах в топливных элементах. Эта область применения водорода появилась совсем недавно и, вероятно, в будущем будет представлять большой экономический интерес.
4. Производство водорода в автономных установках для использования в жилых домах или для локального производства тепловой и электрической энергии.

Водород можно получать также из углеводородов и спиртов в процессах **частичного окисления**, **паровой конверсии** или **термического разложения**. Продуктом данных методов является так называемый синтез-газ — смесь угарного газа CO и водорода H_2 .

При использовании любой из указанных выше реакций в системе подготовки топлива для питания топливного элемента чистым водородом эффективность системы η может быть определена как отношение низшей теплоты сгорания водорода, поступившего в топливный элемент, к сумме высшей теплоты сгорания исходного топлива и максимальной теплоты, затраченной на нагрев системы.

8.2.2.1. Частичное окисление

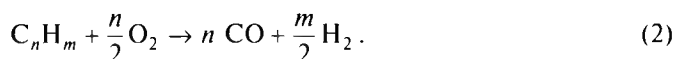
Реакция частичного окисления может быть осуществлена как с использованием катализаторов (**автотермическая реакция**), так и без их использования.

Частичное окисление предпочтительно применять, когда исходным веществом для получения водорода является тяжелая нефтяная фракция, паровая конверсия больше подходит для работы с легкими фракциями. Тем не менее небольшие системы подготовки топлива для использования на автомобильном

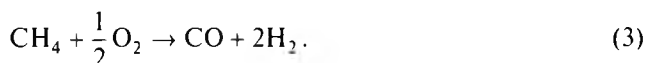
транспорте, в основе действия которых лежит реакция частичного окисления, серьезно изучаются.

В реакции частичного окисления окислителем служит воздух, поэтому продуктом реакции является смесь водорода и азота. Наличие примеси азота приводит к уменьшению парциального давления водорода и, как следствие, к понижению выходной мощности топливного элемента.

Реакция частичного окисления протекает при взаимодействии топлива с ограниченным количеством кислорода:



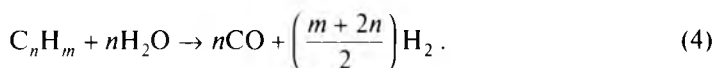
Если в качестве топлива используется метан, то уравнение реакции имеет вид



Преимущественное протекание этих реакций связано с тем, что сродство кислорода к углероду намного больше, чем к водороду.

8.2.2.2. Паровая конверсия

В процессе паровой конверсии протекает реакция топлива с водяным паром, в результате которой водород, входящий в состав воды, объединяется с водородом, входящим в состав углеводорода, при этом азот в продуктах реакции отсутствует. В этом заключается основное отличие данного процесса от реакции частичного окисления. Паровая конверсия обобщенного углеводорода протекает с соответствии с уравнением



Эта реакция известна также как углеродно-паровая реакция.

Для примера рассмотрим чистый углерод (положим $m = 0$, чтобы исключить водород из состава углеводорода). Отметим, что в этом случае весь водород получается только из воды, а топливо (углерод) обеспечивает реакцию энергией:



Приведем также уравнение паровой конверсии метана:



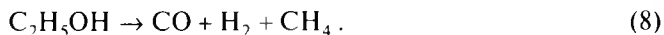
8.2.2.3. Термическое разложение спиртов

Термическое разложение спиртов может быть проиллюстрировано реакциями разложения метанола и этанола, уравнения которых имеют вид:





и



Очевидно, что весь полученный водород извлечен из использованного топлива.

8.2.2.4. Синтез-газ

Синтез-газ представляет собой смесь угарного газа CO и водорода H_2 , которая является продуктом всех приведенных выше реакций. Синтез-газ может использоваться непосредственно как топливо. Он также может быть применен без дополнительной обработки в топливных элементах с расплавленным карбонатным или керамическим электролитом. Однако использование синтез-газа для питания топливных элементов с твердым полимерным электролитом абсолютно недопустимо, так как в состав синтез-газа входит монооксид углерода CO.

Синтез-газ используется в качестве топлива как для бытовых, так и для промышленных нужд, тем не менее низкая объемная плотность энергии этого топлива делает нерентабельной его передачу на большие расстояния удаленным от места производства потребителям. Для этой задачи газ может быть обогащен путем конверсии в метан (см. уравнение (14)). Эта реакция является основой большинства процессов газификации угля. Следует отметить, что синтез-газ токсичен, так как в его состав входит угарный газ.

Синтез-газ является важным сырьем при производстве удивительно большого числа химических веществ, многие из которых содержат существенно большее количество атомов водорода на один атом углерода, чем исходный синтез-газ. По этой причине, а также для того, чтобы использовать синтез-газ в низкотемпературных топливных элементах, необходимо проводить его обогащение водородом. Этот процесс называют реакцией сдвига.

8.2.2.5. Конверсия CO

Химическую реакцию монооксида углерода с водой называют конверсией монооксида углерода (реакцией сдвига). Продуктами реакции являются углекислый газ и водород:



Использование конверсии позволяет в широком диапазоне изменять параметр Н/С (количество атомов водорода на один атом углерода) для синтез-газа. Применительно к топливным элементам конверсия CO используется для удаления всего (или почти всего) монооксида углерода из синтез-газа.

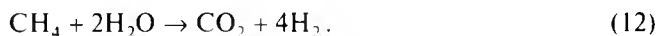
В качестве примера рассмотрим получение водорода из природного газа (метана):



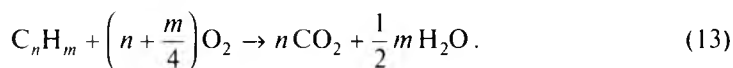
затем



и результирующая реакция



Заметим, что теплота сгорания метана составляет 890 МДж/кмоль, тогда как при сгорании 4 кмоль водорода выделяется $4 \cdot 286 = 1144$ МДж теплоты. Таким образом, энергоемкость продуктов описанной выше реакции превышает энергоемкость исходных веществ, следовательно, реакция является эндотермической. Дополнительная энергия подводится в виде теплоты, необходимой для протекания реакции. В стационарных установках эту теплоту обычно получают путем сжигания углеводородов:



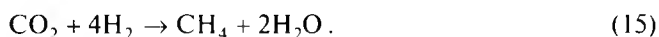
В более компактных транспортных и бытовых установках удобным способом получения необходимой теплоты является сжигание некоторого количества водорода в реформате (см. примеры, приведенные ниже).

8.2.2.6. Получение метана из синтез-газа

Конверсия синтез-газа в метан, которая является частью процесса преобразования любых ископаемых топлив в обычно более ценный «природный газ», называется метанированием. Кроме того что метанирование играет важную роль в промышленности, оно также представляет интерес в рамках тематики этой главы книги, так как на основе этой реакции можно разработать методику удаления большей части монооксида углерода CO из водорода, получаемого из углеродных топлив. Уравнение реакции имеет вид:



Эта реакция является обратной для реакции паровой конверсии метана (6). Между прочим, диоксид углерода также может быть преобразован в метан:



8.2.2.7. Метанол

Метанол является не только полноценным топливом и полезным химическим реагентом, но также и важным промежуточным звеном в процессе получения многих других химических веществ. В немалой степени ценность метанола обусловлена тем, что это единственное вещество, которое может быть получено отдельно и с высокой эффективностью из синтез-газа. Эффективное получение других веществ связано с проблемой разделения продуктов реакции.



Метанол может стать приоритетным видом топлива для автомобилей на топливных элементах. Получать его можно из синтез-газа:



Эта реакция, открытая в 1902 г. химиками Сабатье и Сандеренсом, лежит в основе процесса синтеза Фишера–Тропша, который получил широкую известность в Германии во время Второй мировой войны. Технология Фишера–Тропша используется для получения жидких синтетических топлив из угля.

Структуры предприятий по производству метанола и аммиака имеют много общего. Отличия между ними заключаются только в типе синтез-газа и катализаторах, используемых в реакторах.

Необходимо отметить, что состав конечного продукта, получаемого из синтез-газа, определяется температурой и давлением, при которых проводят процесс, и выбором катализатора.

Метанол также может быть получен непосредственно из биомассы, такой, например, как древесина.

8.2.2.8. Синтетическая сырая нефть

Синтетической сырой нефтью называют жидкий продукт, получаемый путем ожижения угля. Ожижение является более эффективным процессом преобразования угля, чем газификация. Для ожижения требуется небольшое количество воды, а в качестве сырья могут использоваться любые сорта угля, в том числе и битуминозный уголь, который при газификации обычно спекается.

По существу, синтетическую сырую нефть получают одним из следующих способов:

1. Синтез Фишера–Тропша, аналогичный процессу получения метанола. Отличие заключается в том, что в разделении продуктов реакции в данном случае нет необходимости. Вместо чистого метанола получают смесь углеводородов сложного состава.
2. Пиролиз, или сухая перегонка каменного угля, продуктами которого являются вещества в газообразном, жидком и твердом (полукокс) состоянии. Уголь подвергают импульсному нагреву без доступа воздуха. Использование импульсного нагрева обусловлено тем, что при длительном нагреве жидкие фракции разлагаются, превращаясь в газы.
3. Непосредственное гидрирование угля.
4. Экстракция жидкой фазы с помощью растворителя. Используемые в этом процессе растворители получают на предварительном этапе прямого гидрирования.



8.2.3. Очистка водорода

Водород, получаемый методом электролиза (данный метод будет рассмотрен ниже), обладает практически приемлемой степенью чистоты. Водород, который производят с использованием ископаемых топлив, наоборот, содержит большое количество примесей, среди которых углекислый газ CO_2 в высокой концентрации, нежелательные остатки монооксида углерода CO и в некоторых процессах существенное количество азота. Кроме того, само исходное сырье может содержать нежелательные компоненты, такие как сера и ее соединения. Их необходимо удалить, прежде чем подвергать сырье обработке.

8.2.3.1. Очистка от соединений серы

Если исходные вещества находятся в газообразном состоянии, соединения серы могут быть удалены из них путем распыления этих веществ в суспензии на основе кальция (например, известняке). Оксид серы SO_2 , содержащийся в газе, прореагировав, образует сульфиты или сульфаты, которые затем удаляются.

Для преобразования серосодержащих молекул, имеющих в тяжелой нефти, в сероводород H_2S можно использовать катализаторы на основе дисульфида молибдена с небольшими добавками кобальта или никеля.

Существует и ряд других способов очистки от нефти.

8.2.3.2. Очистка от CO_2

Синтез-газ, так же как и биогаз (о котором будет рассказано в гл. 11), содержит большое количество диоксида углерода, который в лучшем случае действует как растворитель. При смешении диоксида углерода с водой образуется разрушительная кислота, которая может повредить оборудование и трубопроводы. Очистка от CO_2 является основной методикой уменьшения выброса этого газа в атмосферу.

Удаление CO_2 может быть осуществлено одним из нескольких способов, включающих в себя следующие:

1. Химические методы, в которых используется гидроксид кальция для поглощения диоксида углерода с образованием карбоната кальция. Затем, на следующем этапе, карбонат регенерируют, получая гидроксид кальция.
2. Физические методы, основанные на зависимости растворимости CO_2 от температуры, которые называют термической цикловой адсорбцией (TSA). В качестве растворителей могут использоваться вода, метанол или один из этаноламинов (моно- или MEA, ди- или DEA, и триэтаноламин или TEA).
3. В настоящее время самым распространенным способом очистки от CO_2 является адсорбция с циклированием давления (PSA) — короткоциклового адсорбцией. В основе этого процесса лежит способность некоторых веществ, например некоторых цеолитов, избирательно адсорбировать диоксид углерода при высоком давлении, а затем при понижении давления



десорбировать его. Для повышения эффективности адсорберов предполагается использовать некоторые органические вещества. Сейчас ведутся исследования в этой области.

4. Частичная очистка от CO_2 может быть проведена с помощью специальных мембран, изготовленных, например, из ацетата целлюлозы. Эти мембраны обладают высокой проницаемостью для молекул CO_2 и низкой проницаемостью для молекул других веществ. Молекула CO_2 довольно крупная, поэтому фильтрация не может быть основана на размере поры. Другими словами, мембрана не работает как фильтр. Она не пористая. Диоксид углерода растворяется в веществе мембраны, диффундирует сквозь нее, а затем выделяется с противоположной стороны. В этом процессе теряется часть полезного газа: если допустимая концентрация CO_2 на выходе составляет 3 %, то будет восстановлено 85 % полезного газа; если приемлемое значение концентрации CO_2 равно 8 %, то доля полезного газа составит 90–92 %.

8.2.3.3. Выделение водорода из смеси и очистка от CO

Для выделения водорода из газовой смеси (с удалением большей части CO) можно использовать металлические мембраны, которые пропускают молекулы водорода H_2 , но непроницаемы для других газов. Хотя их называют фильтрами, мембраны непористые, а их действие основано на диссоциации молекулы водорода на атомы на поверхности мембраны с последующим образованием гидрида, его быстрой диффузией через материал мембраны и рекомбинацией атомов водорода в молекулы на противоположной стороне мембраны. Таким образом, механизм «фильтрации» водорода состоит из двух этапов: диссоциация молекул на атомы и образование гидрида с последующей его диффузией. Если в качестве материала мембраны используется тантал, то образование гидрида и его диффузия протекают достаточно быстро, однако тантал является плохим катализатором процесса диссоциации. Палладий характеризуется высокой скоростью обоих процессов, но этот металл очень дорогой. Одним из возможных решений этой проблемы может быть использование танталовых мембран с очень тонким палладиевым покрытием. При взаимодействии с водородом палладий становится хрупким, поэтому используют сплавы палладия с золотом, серебром или медью (обычно 60 % Pd и 40 % Cu).

Для того чтобы обеспечить достаточно большую скорость «фильтрации» водорода через мембрану без существенного увеличения разности давлений, необходимо, чтобы толщина мембраны была небольшой. С одной стороны, это приводит к экономии дорогостоящего палладия, но, с другой стороны, пластины получаются очень хрупкими, вследствие чего в них могут появляться дефекты в виде мельчайших отверстий. Просачивание лишних газов через эти отверстия нарушает избирательность «фильтра». Нанесение очень тонких, но максимально

равномерных слоев палладия на поверхности подложки с высокой пористостью позволит решить данную проблему. Уровень нежелательной пористости мембраны можно оценить путем измерения потока гелия, просачивающегося через нее. Гелий, в отличие от водорода, может проникать через мембрану только проходя через мельчайшие отверстия в ней.

Данные, полученные исследователями фирмы Idatech (рис. 8.1), демонстрируют соотношение между толщиной мембраны и плотностью потока энергии, т. е. количеством энергии (в джоулях), переносимой в единицу времени в расчете на 1 м^2 площади поверхности мембраны (энергия водорода рассчитывается по низшей теплоте сгорания). Данные были получены при температуре 400°C и разности давлений на мембране 6,6 атм. Разница между проницаемостью мембран с гладкой и вытравленной поверхностью очевидна. Вытравленная поверхность мембраны более шероховата и поэтому имеет большую площадь, чем гладкая поверхность. Таким образом удается интенсифицировать поверхностное взаимодействие материала мембраны с водородом. Эффект интенсификации наиболее заметен на тонких мембранах, чем на более толстых, так как в толстых мембранах скорость «фильтрации» водорода в основном определяется диффузией газа сквозь материал.

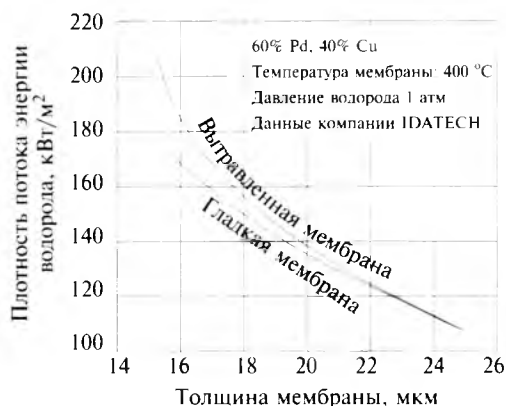


Рис. 8.1. Плотность потока энергии водорода через палладиевую мембрану. Тонкая вытравленная мембрана имеет большую площадь поверхности, поэтому пропускает водород лучше, чем гладкая мембрана

Палладий — это дорогостоящий металл. Топливный элемент мощностью 1 кВт, работающий с КПД 60 %, потребляет в единицу времени количество водорода, примерно соответствующее 1,7 кВт энергии. Мембрана толщиной 17 мкм при перепаде давления на ней 6,7 атм имеет производительность, эквивалентную удельной мощности 170 кВт/м^2 . Таким образом, общая эффективная площадь



мембраны должна составлять примерно $0,01 \text{ м}^2$ или 100 см^2 . Если же общая площадь палладиевой мембраны в 1,5 раза больше рассчитанной, а средняя толщина составляет 20 мкм, объем металла будет равен $0,3 \text{ см}^3$. Доля палладия в сплаве, используемом для изготовления мембраны, составляет 60 %, что соответствует объему $0,18 \text{ см}^3$. Масса такого количества палладия равна 2,2 г. В последнее десятилетие стоимость палладия существенно выросла в связи с его использованием в автомобильных каталитических нейтрализаторах отработавших газов. При нынешней цене 25 долл./г, стоимость палладия, необходимого для топливного элемента мощностью 1 кВт, составит 55 долл., что не так уж и мало.

Если окажется, что толщину мембраны можно уменьшить, например, до 1 или 2 мкм, затраты на материалы при изготовлении ТЭ существенно снизятся. Кроме того, конструктор может спроектировать мембрану с более низким перепадом давления на ней.

8.2.4. Установки для получения водорода

Получение водорода из ископаемых углеводородов в промышленных масштабах (чаще всего для производства аммиака) является отработанной технологией. Обычная схема процесса получения водорода показана на рис. 8.2. Прежде всего, как правило, осуществляют очистку сырья от серы, так как сера отравляет катализаторы, которые используются на последующих этапах процесса. Затем с помощью паровой конверсии получают синтез-газ. Как отмечалось выше, реакция метана с водой является эндотермической, поэтому на данном этапе требуется подвод теплоты.

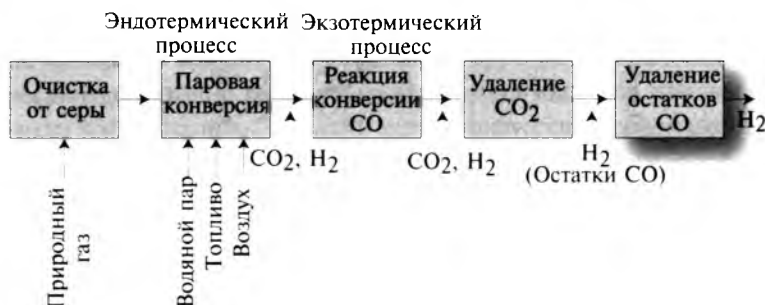


Рис. 8.2. Стадии производства водорода

Реакция конверсии CO, с помощью которой из газовой смеси удаляется монооксид углерода, протекает с выделением существенно меньшего количества теплоты, чем требуется для проведения процесса конверсии (или термического разложения). Конверсию CO в силу экзотермичности этой реакции выгодно



проводить при низких температурах для приближения к равновесным условиям. С другой стороны, в состоянии, близком к равновесному, сильно уменьшается скорость реакции, поэтому были затрачены некоторые усилия на разработку хороших катализаторов. Сначала использовали катализаторы на основе никеля, кобальта или оксида железа, при этом уровень рабочей температуры превышал 700 К. Применение современных катализаторов на основе меди позволило снизить рабочую температуру до 520 К. Газ, полученный в процессе конверсии СО, содержит большое количество диоксида углерода, смешанного с водородом. Таким образом, на следующем этапе необходимо удалить СО₂. Финальным этапом в процессе производства водорода является удаление остатков СО. В противном случае монооксид углерода будет отравлять катализаторы, использующиеся в процессе получения аммиака.

8.2.4.1. Компактные системы топливopодготовки

Компактные системы топливopодготовки для использования на автомобильном транспорте и в жилых домах были разработаны чрезвычайно быстро. Прежде чем мы обсудим одну из таких миниатюрных установок, рассмотрим пример расчета характеристик такого устройства. Необходимые для расчета термодинамические данные сведены в табл. 8.1.

Пример

Рассмотрим схему работы устройства для получения водорода из метанола, которое можно использовать на транспорте или в стационарных установках. В таком устройстве, называемом системой топливopодготовки, может использоваться реакция прямого разложения метанола



Если метанол сначала испарить, а потом сжечь, то при сжигании выделится 676,34 МДж тепловой энергии в расчете на 1 кмоль водяного пара, который является продуктом реакции горения. Если же метанол сначала разложить, то из 2 кмоль водорода, образованных в результате реакции разложения, можно получить $2 \cdot 241,82 = 483,64$ МДж и еще дополнительно 282,99 МДж из 1 кмоль монооксида углерода, т. е. общее количество энергии составит 766,63 МДж. Другими словами, при сжигании продуктов разложения метанола можно получить больше энергии, чем при сжигании исходного топлива, так как реакция разложения является эндотермической и для ее осуществления необходимо подвести $766,63 - 676,34 = 90,29$ МДж теплоты в расчете на 1 кмоль метанола.

Важно удалить из смеси газов большую часть монооксида углерода, который имеет свойство отравлять катализатор в низкотемпературных топливных элементах, и получить некоторое дополнительное количество водорода. Для этого можно использовать реакцию монооксида углерода с водяным паром





Продолж. примера

При сжигании монооксида углерода выделяется 282,99 МДж/кмоль тепловой энергии, тогда как при окислении полученного в реакции сдвига водорода — 241,8 МДж/кмоль. Таким образом, реакция сдвига является экзотермической с тепловым эффектом, равным $282,99 - 241,8 = 41,19$ МДж/кмоль СО.

Общее уравнение реакции



при этом, очевидно, итоговая реакция является эндотермической, а ее тепловой эффект составляет $90,29 - 41,19 = 49,00$ МДж на 1 кмоль метанола.

На каждый киломоль метанола необходимо израсходовать 1 кмоль водяного пара. Рабочий цикл начинается с подачи в систему смеси метанола и воды в правильной пропорции. Затем смесь в системе испаряется и нагревается до рабочей температуры реакции, значение которой лежит в диапазоне от 200 до 600 °С. Уравнение энергетического баланса может быть записано в виде

$$\Delta H_{\text{общ}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{C_p} + \Delta H_{\text{реак}} + \Delta H_{\text{пот}}, \quad (20)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ — количество теплоты, которое необходимо подвести к системе для того, чтобы испарить спиртоводную смесь. При условиях, принятых в рассматриваемом примере,

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп мет}} + \Delta H_{\text{исп вода}} = 37,9 \cdot 10^6 + 44,1 \cdot 10^6 = 82,0 \cdot 10^6 \text{ Дж/(кмоль CH}_3\text{OH)}; \quad (21)$$

ΔH_{C_p} — количество теплоты, которое необходимо подвести к системе, чтобы повысить температуру газообразной смеси метанола и водяного пара до рабочего значения. Так как удельная теплоемкость большинства веществ сильно изменяется в зависимости от температуры, а точное значение рабочей температуры в рассматриваемом примере не указано, будем использовать для оценочных расчетов характерные значения теплоемкости: 37 кДж/(кг·К) для воды и 39 кДж/(кг·К) для метанола:

$$\Delta H_{C_p} = c_{p \text{ мет}} \Delta T + c_{p \text{ вода}} \Delta T = 37 \cdot 10^3 \Delta T + 39 \cdot 10^3 \Delta T = 76 \cdot 10^3 \Delta T. \quad (22)$$

Если принять, что $\Delta T = 250$ К, т. е. температура, при которой протекает реакция, равна $298 + 250 = 548$ К, или 275 °С, то теплота, необходимая для разогрева смеси, составляет

$$\Delta H_{C_p} = 19 \cdot 10^6 \text{ Дж/(кмоль CH}_3\text{OH)}. \quad (23)$$

Значение $\Delta H_{\text{реак}}$ было рассчитано выше и составляет 49 МДж на 1 кмоль метанола.

Наконец, значение тепловых потерь $\Delta H_{\text{пот}}$ может быть минимизировано с помощью хорошей теплоизоляции системы. Будем считать, что в рассматриваемом примере размер тепловых потерь пренебрежимо мал.

Общее количество теплоты равно $\Delta H_{\text{общ}} = 82 + 19 + 49 = 150$ МДж на 1 кмоль метанола. Такое количество теплоты может быть получено путем сжигания $150/242 = 0,62$ кмолей водорода. Таким образом, из 3 кмолей полученного водорода около 20 % необходимо отправить в печь, а примерно 80 % будет получено на выходе из системы. Система топливopодготовки преобразует метанол, энергоемкость которого составляет 676 МДж/кмоль, в водород энергоемкостью 575 МДж/кмоль.

*Окончание примера*

Если не расходовать теплоту на испарение и нагрев спиртоводной смеси и исключить все тепловые потери, то для работы системы понадобится только такое количество теплоты, которое необходимо для проведения реакции разложения, т. е. 49 МДж на 1 кмоль метанола. Для ее получения необходимо 0,2 кмоль водорода, а полезный выход водорода из системы будет равен 2,8 кмоль, или 676 МДж/кмоль. Другими словами, система топливоподготовки будет иметь КПД, близкий к 100 %, как того и следует ожидать при этих условиях.

Температура газа на выходе из системы намного выше температуры смеси, поступающей на ее вход. Часть этой тепловой энергии можно использовать для подогрева исходных веществ, повышая таким образом общую эффективность системы получения водорода.

Фирма Idatech (штат Орегон, США) разработала серию систем топливоподготовки, принцип работы аналогичен рассмотренному в приведенном выше примере. Эти системы могут перерабатывать различные виды топлива, такие как метанол, метан и др. Обратимся к схеме, представленной на рис. 8.3. Эквимольная смесь метанола и воды или аналогичное исходное сырье подается под давлением в расположенный в камере сгорания змеевиковый теплообменник, где происходит ее предварительный нагрев и испарение. Затем сырье поступает в зону реформинга, в которой происходит конверсия метанола в водород и монооксид углерода. Далее в реакции паровой конверсии происходит превращение монооксида углерода в углекислый газ, в результате чего образуется дополнительное количество водорода. В полученном газе все еще содержится существенное количество примесей. Для выделения водорода из полученной газовой смеси часть газа пропускают через палладиевый фильтр, который проницаем только для водорода. Небольшую долю водорода, полученного в зоне реформинга, смешивают с остатками продуктов реформинга и направляют не на палладиевую мембрану, а в камеру сгорания, где смесь сжигают в атмосфере воздуха, накачиваемого в камеру сгорания с помощью вентилятора. Искровой воспламенитель (на рисунке не показан) осуществляет розжиг смеси. Теплота сгорания водорода, который подается в камеру сгорания вместе с неочищенными продуктами реформинга, используется для проведения реакции конверсии. Внешний источник требуется только на этапе запуска системы. При запуске небольшой электрообогреватель используется для повышения температуры в зоне реформинга для того, чтобы началась реакция. Время запуска системы составляет примерно 3 мин.

Небольшое количество монооксида углерода и углекислого газа содержится в водороде даже после его фильтрации через палладиевую мембрану. Прежде чем водород покидает установку, он протекает через выходной трубопровод, где расположены катализаторы, на которых остатки примесных газов преобразуются в метан — газ, который не отравляет катализаторы, используемые в топливных элементах. Рассматриваемая установка позволяет получать водород высокой чистоты, содержащий менее 1 промилле CO и менее 5 промилле CO₂.



Таблица 8.1. Термодинамические свойства

Вещество	Химическая формула	Высшая теплота сгорания, МДж/кмоль	Низшая теплота сгорания, МДж/кмоль	$\bar{h}_{\text{vap}}^*$, кДж/кмоль	$\bar{h}_f^*$, МДж/кмоль	$\bar{g}_f^*$, МДж/кмоль	$\bar{s}^*$, кДж/(кмоль К)
Углерод	C	-393,52	—	—	0	0	5,74
Диоксид углерода	CO ₂	—	—	—	-393,52	-394,36	213,80
Моноксид углерода	CO	-282,99	—	—	-110,53	-137,15	197,65
Этанол (газ)	C ₂ H ₅ OH	-1409,30	-1277	42,34	-235,31	-168,57	282,59
Этанол (жидкость)	C ₂ H ₅ OH	—	—	—	-277,69	-174,89	160,70
Водород (атомарный)	H	—	—	—	218,00	203,29	114,72
Водород (молекулярный)	H ₂	-285,84	-241,80	—	0	0	130,68
Гидроксил	OH	—	—	—	39,46	34,28	183,7
Метан	CH ₄	-890,36	-802,16	—	-74,85	-50,79	186,16
Метанол (газ)	CH ₃ OH	-764,54	-676,34	37,9	-200,67	-162,00	239,70
Метанол (жидкость)	CH ₃ OH	—	—	—	-238,66	-166,36	126,80
Кислород (атомарный)	O	—	—	—	249,19	231,77	161,06
Кислород (молекулярный)	O ₂	—	—	—	0	0	205,04
Вода (газ)	H ₂ O	—	—	44,1	-241,82	-228,59	188,83
Вода (жидкость)	H ₂ O	—	—	—	-285,83	-237,18	69,92

В некоторых установках для подготовки топлива мембрана имеет цилиндрическую форму, в других она выполнена в виде пластины. Последний вариант, усовершенствованный специалистами фирмы Idatech, позволяет изготавливать очень компактные фильтры. Такой фильтр состоит из набора элементов, соединенных системой труб таким образом, что одиночные мембраны системы включены параллельно. Сборка мембран имеет вход для подачи продуктов конверсии, выход для вывода очищенного водорода и коллектор для отфильтрованных примесей, некоторого количества водорода, не прошедшего фильтрацию, и небольшого количества непрореагировавшего топлива.

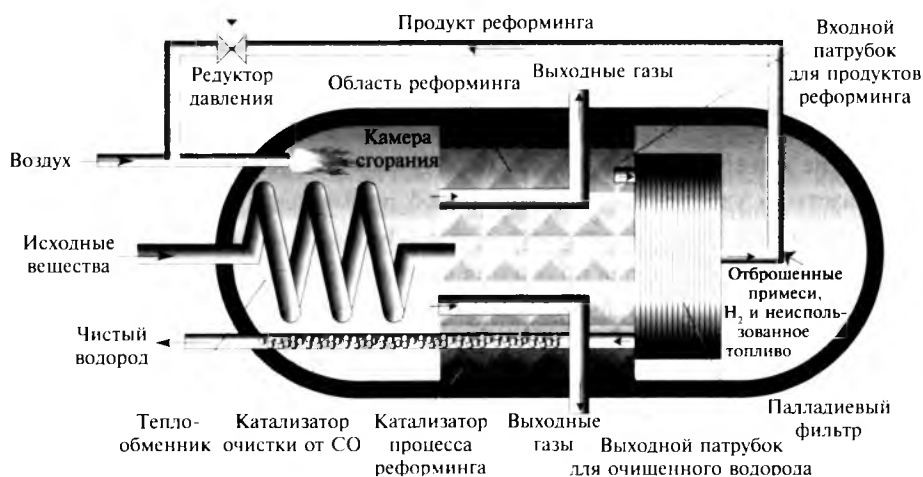


Рис. 8.3. Схема одной из систем топливоподготовки фирмы Idatech

Изготовление мембраны из палладиевого сплава для оборудования фирмы Idatech начинается с размещения пластины толщиной обычно 50 мкм в прямоугольной рамке-держателе. Затем центральную часть пластины вытравливают, по границам пластины обработку не производят, сохраняя исходную толщину. Область травления определяется размером кусочка фильтровальной бумаги, который прикрепляют к пластине. В качестве травильного раствора обычно используется царская водка, которой пропитывают фильтровальную бумагу, что позволяет распределять химикат по поверхности пластины равномерно.

8.3. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ

8.3.1. Введение

Получение водорода с помощью электролиза используется относительно давно. Этот метод нашел промышленное применение в пищевой от-



расли и других областях, в которых требуется умеренное количество водорода. Преимущество электролитического способа заключается в том, что полученный водород может быть легко очищен от примесей, тогда как в продуктах переработки ископаемых углеводородов содержатся некоторые загрязняющие вещества, удаление которых затруднено.

В небольших масштабах электролитический способ использовался для получения водорода при производстве аммиака, однако низкая цена на нефть в 1972 и потом в 1980-х годах сделала этот метод нерентабельным. Тем не менее растущие цены и ненадежность поставок ископаемых углеводородов могут привести к более широкому применению электролитического способа при производстве аммиака, особенно в странах с богатыми гидроэнергетическими ресурсами.

Наиболее крупным заводом по производству аммиака с помощью электролитического способа считается завод Norsk Hydro в г. Гленфорд, Норвегия. Это предприятие имеет длительный опыт использования электроэнергии для производства азотных удобрений. Данный способ применялся там еще до изобретения процесса производства аммиака Хабера–Боша. В начале прошлого века на предприятии Norsk Hydro для получения из атмосферного воздуха оксидов азота, которые затем на дополнительном этапе производства преобразуются в нитраты, использовалась электрическая дуга. Данный метод «связывания» атмосферного азота, очевидно, прост, но неэффективен.

После модернизации завода в 20-х годах XX в. аммиак на нем производили путем прямого синтеза из электролитического водорода и азота, полученного из воздуха. Завод в Гленфорде производил также и тяжелую воду. На пике мощности завод потреблял 380 МВт электрической энергии и производил 1300 т аммиака и 85 кг D₂O в сутки. При цене в 1 долл./г продажи тяжелой воды приносили до 30 млн долл./год. В настоящее время цена тяжелой воды упала до 0,1 долл./г, поэтому завод в Гленфорде стал менее прибыльным, а суточное производство аммиака было сокращено до 600 т.

Еще один крупный завод по производству аммиака электролитическим способом принадлежал фирме Cominco в г. Трейл (Британская Колумбия, Канада). Там производили около 200 т аммиака в сутки. Работа завода была прекращена после наложения эмбарго на поставки нефти, когда стало более выгодно экспортировать гидроэлектроэнергию в США, а для получения аммиака использовать природный газ, богатые запасы которого имеются в Канаде.

Первоначально на заводе в Трейле использовалось четыре различных типа электролизеров, спроектированных Фаузером, Пикранзом, Нозльсом и Стюартом, при этом на каждый тип приходилось 25 % общей производительности. Позже завод был модернизирован, а все электролизеры заменены на разработанную фирмой Cominco модель, известную под маркой Trail-Cells.



На заводе по производству аммиака производительностью 400 т в сутки, построенном в г. Асуане в Египте, изначально использовались электролизеры Demag, которые были позже заменены на оборудование фирмы Brown Boveri. В Перу в г. Куско на предприятии, которое производит 60 т аммиака в сутки, используются электролизеры Lurgi.

Электролитический водород потребляется не только при производстве аммиака. На самом деле подавляющее большинство предприятий по производству аммиака использует водород, полученный из ископаемых углеводородов, а не электролизом из воды. Предприятия же пищевой и фармакологической отраслей промышленности преимущественно используют электролитический способ, так как он позволяет получать водород высокой степени чистоты — чистота 99,999 % не является редкостью.

Для определенных задач комбинация «электролизер–топливный элемент» представляет собой отличный способ аккумулирования энергии.

Важной в перспективе областью применения электролизеров является их использование на **водородных газовых станциях**, предназначенных для заправки транспортных средств, работающих на топливных элементах

8.3.2. Устройство электролизера

8.3.2.1. Электролизеры с жидким электролитом

До недавнего времени практически во всех электролизерах использовались жидкие электролиты. Низкая электропроводность не позволяет применять чистую воду в качестве электролита. В воде должно присутствовать вещество, повышающее ее электропроводность. Хотя кислотные растворы удовлетворяют этому требованию и потому их применяют в некоторых типах электролизеров, чаще всего избегают использовать этот тип электролита в силу его высокой коррозионной активности. Более предпочтительны щелочные электролиты. Обычно в качестве щелочного электролита выступает 25–30 %-ный раствор гидроксида калия. Выбор калия обусловлен тем, что он имеет более высокую электропроводность, чем, например, натрий. При работе с раствором гидроксида калия необходимо принять меры предосторожности, препятствующие длительному контакту раствора с воздухом, так как углекислый газ, содержащийся в воздухе, может прореагировать с гидроксидом с образованием углекислой соли.

Малые электролизные установки, как правило, имеют конструкцию ящичного типа (монополярные), большие электролизеры имеют конструкцию типа фильтр-пресс (биполярные).

Монополярный электролизер состоит из одной электролитической ячейки с электродами одной полярности, каждый из которых может состоять из нескольких элементов, включенных параллельно в электрическую цепь тока.



Биполярный электролизер имеет большое число ячеек, включенных последовательно в электрическую цепь, причём одна сторона каждого электрода, за исключением двух крайних, работает как катод, а другая — как анод. Такой способ подключения позволяет упростить работу: удобнее, когда большое число относительно небольших электролитических ячеек соединены последовательно, чем когда имеется несколько громоздких ячеек, как в электролизерах ящичного типа. Благодаря такому способу подключения биполярные электролизеры работают при более высоком напряжении, чем монополярные. Это обстоятельство приводит к уменьшению стоимости источника питания, так как при одинаковой подводимой мощности источник высокого напряжения стоит дешевле, чем источник тока, обеспечивающий большое значение тока при низких напряжениях. Кроме того, высокое напряжение соответствует малой силе тока, что снижает стоимость соединительных электрических шин.

Для предотвращения смешивания газов, получаемых при электролизе, ячейку разделяют диафрагмой на две части — катодное и анодное пространство. Используют диафрагмы, непроницаемые для газов, но не препятствующие свободному движению ионов. Для применения в электролизерах с водным электролитом диафрагмы изготавливают из асбеста. Это дешёвый материал, однако он подвержен агрессивному воздействию электролита при температурах выше 200 °С.

Эффективность работы электролизеров с щелочным электролитом КОН увеличивается, если повысить давление газа. Повышение давления приводит к уменьшению размера газовых пузырьков, которые прилипают к электродам и, таким образом, уменьшают эффективную площадь их поверхности. Обычно давление в системе повышают с помощью установки дросселя в выпускном трубопроводе электролизера. Фирма Lurgi производит электролизеры с электролитом КОН, которые работают при давлении 3 МПа (30 атм).

Водород, получаемый в электролитической ячейке с электролитом КОН, содержит мелкие капли гидроксида калия, поэтому необходимо предпринять дополнительные меры к удалению капель и осушке газа. Кроме того, при эксплуатации данного типа электролитической ячейки нужно обязательно контролировать уровень электролита и его концентрацию.

Электроды должны удовлетворять следующим требованиям:

- обладать коррозионной стойкостью;
- обладать каталитической активностью;
- иметь большую поверхность.

В электролизерах с щелочным электролитом КОН в качестве материала катода (электрод, на котором выделяется водород) можно использовать железо. Электроды из железа устойчивы к растворам щелочи, дешевы в изготовлении, а проблема катализа для катода не имеет первостепенного значения. Анод обыч-



но изготавливают из никеля, или, чаще, из железа, покрытого слоем никеля. Покрытие делают пористым для того, чтобы увеличить эффективную площадь поверхности. Недостатком электролизеров с электролитом КОН является их громоздкость.

8.3.2.2. Электролизеры с твердополимерным электролитом

Электролизеры с твердополимерным электролитом значительно более компактны, чем электролизеры с щелочным электролитом. Кроме того, при использовании твердополимерного электролита не требуется контролировать его уровень и состав. Такие электролизеры могут работать при значительно более высоких плотностях электрического тока, чем электролизеры с жидким электролитом. К недостаткам этого типа электролизеров можно отнести наличие паров воды в получаемых газах и необходимость использования обессоленной воды. Ионообменные мембраны по свойствам близки к идеальным электролитам. Перечислим их достоинства.

1. Слой электролита может быть сделан очень тонким, что приведет не только к существенному уменьшению габаритных размеров устройства, но также понизит электрическое сопротивление электролита за счет уменьшения расстояния между электродами. В электролизерах данного типа используется электролит толщиной слоя около 0,1 мм.
2. Отпадает необходимость использования диафрагмы. Ионообменная мембрана проницаема для ионов, но не для газов.
3. Электролит неподвижен. Его состав не изменяется, поэтому не нужно контролировать его концентрацию.
4. Продукты коррозии в электролитической ячейке и в газах–продуктах электролиза отсутствуют
5. Несмотря на малую толщину, мембрана обладает достаточной прочностью и может выдерживать большую разницу давлений со стороны водорода и кислорода. В некоторых электролитических ячейках допускается перепад давления до 3 МПа (30 атм).
6. Допустимы большие плотности электрического тока в ячейке.
7. Длительный эксплуатационный период без технического обслуживания (до 20 лет).

8.3.2.3. Электролизеры с керамическим электролитом

В гл. 7 обсуждался топливный элемент с керамическим электролитом, в котором в качестве электролита–проводника анионов используется диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия. Гарзон с коллегами предложил использовать в электролизерах катионпроводящий керамический электролит. Электролизер с таким электролитом имеет рабочий диапазон температур от 450 до 800 °С. На входе поступает высокотемпературный водяной пар, а на выходе из



электролизера получается чистый сухой водород. Высокая рабочая температура способствует ускорению протекания реакций. В качестве примера электролита можно привести вещество $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{2,975}$.

8.3.3. Эффективность электролизеров

Электролизер — «брат-близнец» топливного элемента. Большая часть теоретического анализа работы топливного элемента, проведенного в гл. 9, применима и к электролизерам. Прежде чем мы сможем провести сравнение характеристик различных типов электролизеров, необходимо сказать несколько слов об эффективности этих устройств.

Как было показано ранее, эффективность идеального топливного элемента определяется отношением изменения свободной энергии ΔG к изменению энтальпии ΔH в реакции окисления. Если изменение энтальпии в реакции составляет известную величину ΔH , то количество сгенерированной электрической энергии будет равно ΔG , а количество теплоты, которое необходимо отвести от системы, равно $\Delta H - \Delta G$.

Идеальный топливный элемент может работать как электролизер при условии, что все протекающие в нем процессы обратимы. Если подвести к системе количество энергии ΔG , то в процессе электролиза из окружающей среды будет поглощено количество теплоты, равное $\Delta H - \Delta G$, продуктами электролиза станут газы, при рекомбинации которых можно получить количество энергии, равное ΔH . Это означает, что идеальный электролизер действует по принципу теплового насоса. Таким образом, КПД идеального электролизера определяется как

$$\eta = \frac{\Delta H}{\Delta G}. \quad (24)$$

Очевидно, что эта величина больше единицы.

Рассмотрим установку для электролиза воды, работающую при нормальных условиях. Изменение энтальпии в реакции электролиза равно 285,9 МДж/кмоль, а изменение свободной энергии 237,2 МДж/кмоль¹⁾. Таким образом, КПД идеальной установки для электролиза воды при нормальных условиях

$$\eta = \frac{285,9}{237,2} = 1,205. \quad (25)$$

¹⁾ В гл. 7 мы использовали значение свободной энергии, равное 228,6 МДж/кмоль, тогда как здесь используется несколько большее значение, равное 237,2 МДж/кмоль. Причина состоит в том, что в топливных элементах синтезируется водяной пар (даже если он сразу конденсируется и превращается в жидкость), а в электролизерах обычно происходит диссоциация воды в жидком состоянии. Тем не менее, если в электролизер подается водяной пар, для расчета нужно использовать значение свободной энергии, равное указанному в гл. 7.



Если разделить числитель и знаменатель в формуле (25) на $q\eta_c N_0$, то получим величины, имеющие размерность электрического напряжения. Тогда мы можем выразить КПД как отношение напряжений

$$\eta = \frac{V_H}{V}, \quad (26)$$

где V_H — гипотетическое напряжение, генерируемое идеальным топливным элементом при условии, что весь тепловой эффект реакции ΔH преобразуется в электрическую энергию. При нормальных условиях

$$\eta = \frac{1,484}{1,231} = 1,205, \quad (27)$$

а КПД любого электролизера, работающего при нормальных условиях можно рассчитать как

$$\eta = \frac{1,484}{V}, \quad (28)$$

где V — значение рабочего напряжения электролизера, В.

Так как КПД электролизера и требуемое рабочее напряжение связаны таким простым соотношением, производители стали указывать характеристики своего оборудования в переводе на рабочее напряжение или в единицах перенапряжения (разность между рабочим напряжением и 1,484 В). Если рабочее напряжение устройства меньше 1,484 В, работа электролизера проходит при температуре ниже температуры окружающей среды с поглощением теплоты. Если же рабочее напряжение выше 1,484 В, то теплота выделяется, а рабочая температура электролизера выше температуры окружающей среды.

Количество теплоты, которой система обменивается с окружающей средой,

$$\dot{Q} = (V - 1,484) I, \quad (29)$$

Если $\dot{Q} < 0$, то режим работы электролизера эндотермический.

Очевидно, что рабочее напряжение электролизера зависит от силы тока, протекающего через устройство. Простейшей электрической схемой замещения электролизера является цепь с последовательно включенными резистивными элементами, на которых происходят потери электрической энергии, и генератором напряжения, ЭДС которого равна V_{oc} . Вольт-амперная характеристика, соответствующая такой схеме, представляет собой прямую линию, как показано на рис. 8.4.

Вольт-амперная характеристика электролитической ячейки, изображенная на рис. 8.4, может быть описана соотношением

$$V = 1,40 + 0,001 I. \quad (30)$$



В данном случае $V_x = 1,4 \text{ В}$ — значение напряжения, полученное экстраполяцией вольт-амперной характеристики в точку, где сила тока в электролизере обращается в нуль. КПД электролизера был рассчитан по формуле (28), а тепловой поток — по формуле (29). Используемая на графике шкала не позволяет увидеть, что значения теплового потока становятся отрицательными при уменьшении силы тока ниже 80 А. Обычные коммерческие модели электролизеров (с щелочным электролитом КОН) имеют рабочее напряжение около 2 В (КПД около 74 %).

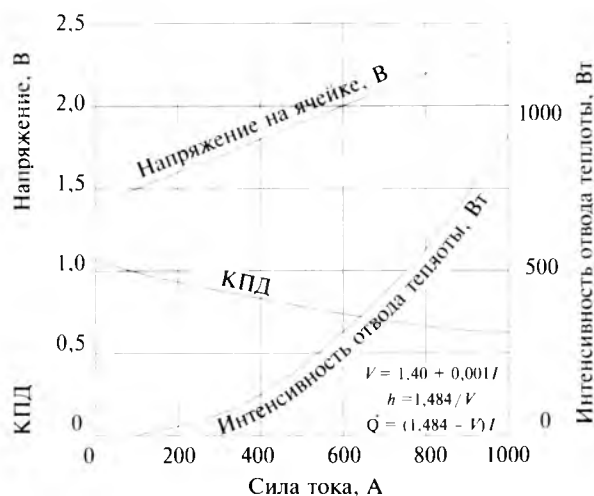


Рис. 8.4. Зависимость напряжения, коэффициента полезного действия и теплового эффекта от силы тока в обычном электролизере

Электролизеры с твердополимерным электролитом (ТПЭ) имеют существенные преимущества перед электролизерами с электролитом КОН. На рис. 8.5 показана зависимость КПД от плотности тока для некоторых ТПЭ, разработанных в разные годы фирмой General Electric. Линии на графике соответствуют разным стадиям развития электролизных технологий. Быстрый прогресс в этой области, осуществленный между 1967 и 1974 гг., был обусловлен прежде всего появлением улучшенных катализаторов преимущественно для анодных реакций. Заметим, что режим работы электролизера модели 1974 г. был эндотермическим с низкой плотностью электрического тока.

Рекомендуемый рабочий режим любого электролизера определяется экономическими факторами. При низкой плотности тока эффективность устройства высока, т. е. при заданном количестве затраченной энергии производится большое количество водорода. Однако работа при низкой плотности тока приводит к

низкой самоокупаемости электролизера, так как производительность устройства оказывается малой в расчете на 1 долл. капитальных затрат на создание электролизера. С другой стороны, при высокой плотности тока окупаемость капитальных вложений ускоряется, но при этом увеличиваются затраты энергии, необходимой на производство водорода.



Рис. 8.5. Повышение эффективности электролитических ячеек в результате их усовершенствования на примере зависимости КПД от плотности тока для различных моделей электролитических ячеек фирмы General Electric

Существует оптимальное значение плотности тока, при котором стоимость производства водорода становится минимальной. Это значение зависит от стоимости электроэнергии, процентной ставки кредитования и т.п. (см. задачу 8.1).

Утверждение производителя оборудования, что КПД электролизера составляет, скажем, 80 % не является достаточной информацией, по которой можно судить об эффективности устройства. Даже простейшие электролизеры будут работать с таким КПД, если поддерживать рабочую плотность тока на относительно низком уровне. Хорошие электролизеры должны работать экономически эффективно при высоких плотностях тока.

Обычный высококачественный электролизер с электролитом КОН должен работать при плотности тока 4 кА/м², тогда как устройство с твердополимерным электролитом может работать с тем же КПД при плотности тока 20 кА/м².

Производительность электролизера $\dot{N}$ строго прямо пропорциональна силе тока I в электролизере (кмоль/с)

$$\dot{N} = \frac{I}{2qN_0} \quad (31)$$



Производительность напрямую не зависит от КПД устройства. Однако напряжение, необходимое для поддержания заданной силы тока, обратно пропорционально КПД.

8.3.4. Концентрационные электролизеры

В обычном электролизере минимальное количество электрической энергии, необходимой для разложения воды на водород и кислород, равно изменению свободной энергии ΔG в этом процессе. В концентрационных электролизерах часть этого количества энергии может быть получена из неэлектрических источников.

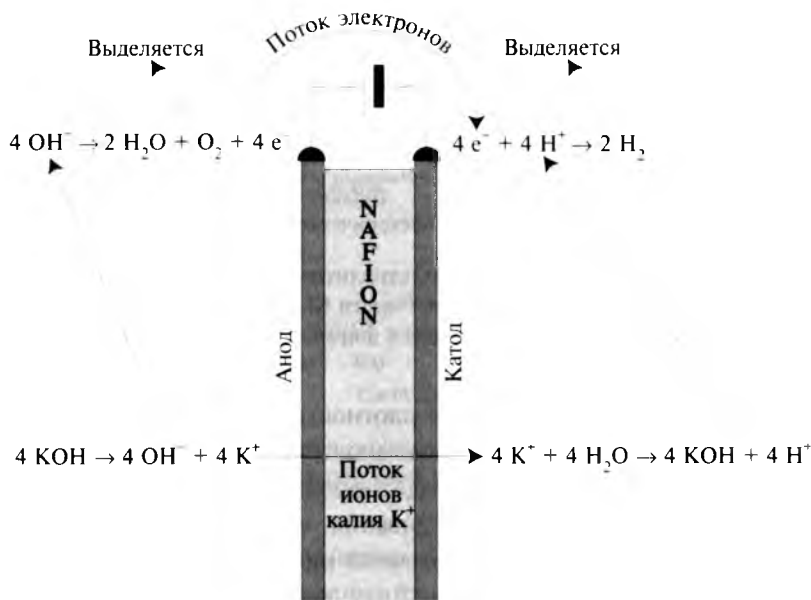


Рис. 8.6. Реакции, протекающие в концентрационном электролизере

Рассмотрим в качестве примера устройство, изображенное на рис. 8.6. Устройство представляет собой обычный электролизер с ионообменной мембраной с той разницей, что анод погружен в концентрированный раствор KOH , а катод — в дистиллированную воду. Как показано на рисунке, молекулы KOH диссоциируют на ионы K^+ и OH^- . Мембрана проницаема для положительно заряженных ионов, но непроницаема для отрицательных ионов и электронов, поэтому ионы K^+ свободно перемещаются к катоду, где они вступают в реакцию с водой, регенерируют до молекул KOH с образованием H^+ . Гидроксильный ион теряет на аноде за счет внешнего источника энергии свой отрицательный заряд, в результа-



чего образуются молекулы воды, кислорода и электроны. Кислород является одним из конечных продуктов, получаемых в рассматриваемой системе. Электроны за счет внешнего источника энергии поступают на катод, где происходит их рекомбинация с протонами и образуется водород — другой конечный продукт.

Вследствие перемещения ионов K^+ электрический заряд на аноде по абсолютному значению становится больше заряда на катоде, поэтому электролизер работает как электрическая батарея, включенная последовательно с внешним источником электрической энергии. Для завершения процесса электролиза внешний источник должен поддерживать напряжение, равное расчетному напряжению в обычном электролизере минус внутреннее напряжение концентрационного электролизера.

Можно показать, что внутреннее напряжение

$$V = 2,3 \frac{kT}{q} (pH_A - pH_C), \quad (32)$$

где pH_A и pH_C — pH раствора в прианодной и прикатодной областях соответственно.

Если анод помещен в концентрированный раствор КОН, а катод — в дистиллированную воду, то $pH_A = 14$, а $pH_C = 7$, следовательно, внутреннее напряжение электролизера равно 0,42 В.

Таким образом, напряжение от внешнего источника, необходимое для питания идеального концентрационного электролизера при нормальных условиях, равно $1,23 - 0,42 = 0,81$ В, а КПД такого электролизера составит $1,48 / 0,81 = 1,83$. Напряжение внешнего источника можно еще сильнее понизить, если поместить катод не в дистиллированную воду, а в раствор кислоты.

Очевидно, что в процессе работы электролизера концентрация КОН вблизи анода уменьшается, а у катода увеличивается. Для обеспечения непрерывной работы необходимо поддерживать дисбаланс концентраций. Одним из способов является непрерывное омывание катода дистиллированной водой и восстановление концентрации получаемого слабого раствора КОН. Раствор с восстановленной концентрацией затем подается в прианодную область.

Для восстановления концентрации КОН можно использовать низкопотенциальную тепловую энергию. В любом случае затраты на восстановление концентрации раствора существенно меньше, чем стоимость сэкономленной электрической энергии.

Какое напряжение может быть получено в концентрационной ячейке? Соотношение для ЭДС концентрационной ячейки:

$$V = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A}{N_C}. \quad (33)$$

Так как $\ln N = 2,3 \log N$ и по определению $-\log N \equiv pH$, то

$$|V| = 2,3 \frac{kT}{q} (pH_A - pH_C). \quad (34)$$



8.3.5. Электролитические водородные компрессоры

Во многих областях применения водорода, таких как производство аммиака или использование водорода в топливных элементах на транспорте, необходимо, чтобы газ находился под высоким давлением. Таким образом, часто на предприятиях по получению водорода используется компрессор.

С помощью электролизера можно получать водород, который будет иметь давление выше давления окружающей среды, если на выходе из электролизера установить дроссель, как это сделано на оборудовании фирм Lurgi, Teledyne и General Electric. Однако при использовании данного способа максимальное давление водорода ограничено значениями, которые существенно ниже, чем требуется в некоторых областях применения.

С другой стороны, давление в системе можно повысить, если поместить электролизер в сосуд высокого давления. По экономическим причинам необходимо, чтобы оборудование было компактным, иначе затраты на изготовление сосуда высокого давления станут чрезмерно большими.

По данным, приведенным в табл. 8.2., видно, что только электролизеры с твердополимерным электролитом (ТПЭ) и, может быть, некоторые из проектируемых электролизеров с керамической мембраной удовлетворяют требованию компактности. Удельный объем электролизера с твердополимерным электролитом почти на два порядка меньше, чем удельный объем электролизера высокого давления с электролитом КОН.

Затраты энергии на сжатие воды при подаче ее в сосуд высокого давления оказываются минимальными, так как объем подводимой воды достаточно мал. Однако определенное количество энергии расходуется на «электролитическое» сжатие полученных газов. Теоретически, если давление получаемого в электролизере кислорода равно p_{O_2} , а давление водорода равно p_{H_2} , то в расчете на 1 кмоль водорода необходимо затратить дополнительное количество энергии по сравнению с работой электролизера при постоянном давлении газов p_0 . При условии, что температура газов T_0 , это количество энергии, очевидно, определяется работой сжатия в изотермическом процессе и равно $RT_0 \ln(p_{O_2}^{1/2} p_{H_2} p_0^{-3/2})$.

На практике работа сжатия оказывается несколько выше теоретического значения, так как при увеличении давления уменьшается КПД электролизера с ионообменной мембраной.

Огромным преимуществом электролитического сжатия является простота процесса и экономичность технического обслуживания системы, так как в ней отсутствуют подвижные части.

Таблица 8.2. Удельный объем различных моделей электролизеров ($\text{м}^3/\text{МВт}$)

Производитель	Удельный объем
NORSK-HYDRO	45
Lurgi или Teledyne	20
General Electric (SPE)	0,3

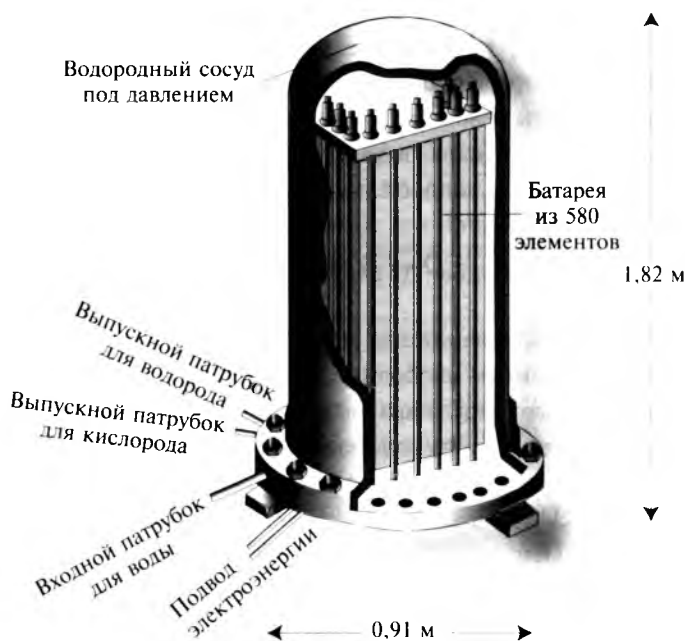


Рис. 8.7. Прототип блока на 5 МВт фирмы General Electric. Благодаря компактности электролизеры с твердополимерным электролитом могут быть скомпонованы в сосуде под давлением для получения газов при повышенном давлении

8.4. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ВОДЫ

8.4.1. Прямое разложение воды

Общеизвестно, что водяной пар при высоких температурах разлагается на водород и кислород. Эти газы могут быть сепарированы с помощью соответствующей методики, например, при использовании палладиевого филь-



тра. Данная методика обсуждалась выше в параграфе об очистке водорода от монооксида углерода CO. Хотя на первый взгляд этот способ получения водорода может показаться привлекательным, однако его практическая реализация достаточно сложна.

Представим себе такой эксперимент. В цилиндрическом сосуде под поршнем находится 1 кмоль чистого водяного пара. Вес поршня создает в сосуде постоянное давление, равное 1 атм. Пар в сосуде нагревают до температуры 3000 К. Указанные значения давления и температуры были выбраны произвольно в качестве примера.

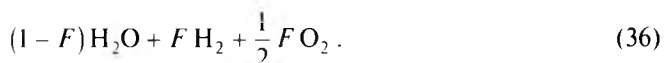
Если в сосуде находятся только молекулы H_2O , то количество свободной энергии системы можно определить с помощью соответствующих таблиц термодинамических свойств воды и водяного пара. Однако на самом деле по крайней мере часть молекул водяного пара подвергается разложению на составляющие ее химические элементы, т. е. водород и кислород:



поэтому полученная смесь, содержащая молекулы H_2O , H_2 и O_2 , будет характеризоваться другим значением свободной энергии.

Если бы все молекулы водяного пара диссоциировали, то в сосуде оказалась бы газовая смесь, содержащая 1 кмоль водорода и 0,5 кмоль кислорода. Количество свободной энергии этой газовой смеси при тех же значениях давления (1 атм) и температуры (3000 К) оказывается больше количества свободной энергии чистого водяного пара. Отметим, что 1 кмоль водяного пара был преобразован в 1 кмоль водорода и 0,5 кмоль кислорода, т. е. общее количество вещества теперь составляет $N_{\text{общ}} = 1,5$ кмоль. Таким образом, парциальное давление водорода будет равно $1/1,5$ атм, а парциальное давление кислорода — $0,5/1,5$ атм.

При любом реалистичном значении температуры диссоциация водяного пара будет неполной. Обозначим долю продиссоциировавших молекул переменной F . Тогда количество водяного пара (кмоль), который не подвергся разложению, будет равно $(1 - F)$ (считаем, что в сосуде находился 1 кмоль водяного пара). Количество образовавшегося водорода (кмоль) будет равно F , а кислорода — $F/2$. Получившаяся смесь будет имеет состав



Общее количество газовой смеси (кмоль)

$$N_{\text{общ}} = (1 - F) + F + \frac{1}{2} F = 1 + \frac{1}{2} F. \quad (37)$$



Парциальное давление каждого из компонентов газовой смеси, находящейся при давлении p , будет равно

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-F}{1+F/2} p = \frac{1-F}{1+F/2}, \quad (38)$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{F}{1+F/2} p = \frac{F}{1+F/2}, \quad (39)$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{F/2}{1+F/2} p = \frac{F/2}{1+F/2}. \quad (40)$$

Мы приняли, что полное давление смеси равно выбранному нами ранее значению $p = 1$ атм.

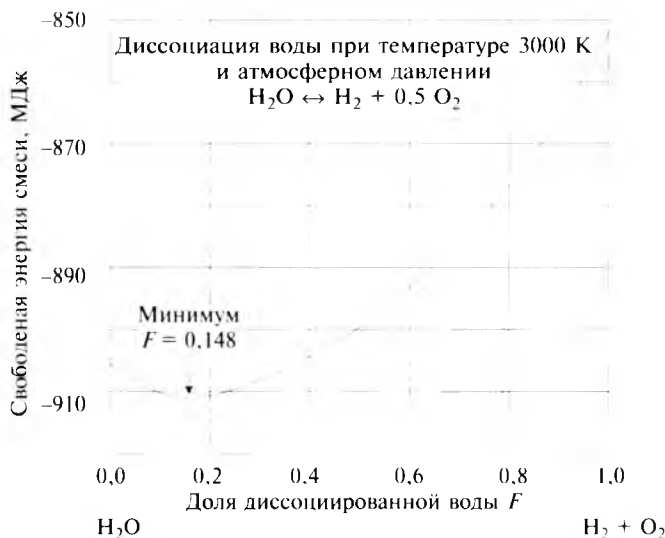


Рис. 8.8. Зависимость свободной энергии смеси водяного пара, водорода и кислорода от мольной доли продиссоциировавшего водяного пара

Свободная энергия компонента смеси зависит от давления в соответствии с соотношением

$$\bar{g}_i = \bar{g}_i^* + RT \ln p_i, \quad (41)$$

где $\bar{g}_i^*$ — свободная энергия i -го компонента смеси в расчете на 1 киломоль при давлении 1 атм (см. «Зависимость свободной энергии от температуры в гл. 7).



Свободная энергия рассматриваемой газовой смеси равна

$$\begin{aligned}
 G_{\text{mix}} = & (1-F) \left[\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}^* + RT \ln \left(\frac{1-F}{1+F/2} \right) \right] + F \left[\bar{g}_{\text{H}_2}^* + RT \ln \left(\frac{F}{1+F/2} \right) \right] + \\
 & + F/2 \left[\bar{g}_{\text{O}_2}^* + RT \ln \left(\frac{F/2}{1+F/2} \right) \right] = (1-F) \bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}^* + F \bar{g}_{\text{H}_2}^* + \frac{1}{2} F \bar{g}_{\text{O}_2}^* + \\
 & + RT \left[(1-F) \ln \left(\frac{1-F}{1+F/2} \right) + F \ln \left(\frac{F}{1+F/2} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{F/2}{1+F/2} \right) \right]. \quad (42)
 \end{aligned}$$

Зависимость свободной энергии смеси от F , определяемая уравнением (42), показана на рис. 8.8. Как видно из рисунка, свободная энергия смеси водяного пара, кислорода и водорода при температуре 3000 К и давлении 1 атм имеет минимум, если доля продиссоциировавших молекул водяного пара составляет 14,8 %. В этой точке скорость обратной реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ равна скорости прямой реакции $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$, т. е. устанавливается равновесие.

Чтобы определить точку равновесия, необходимо найти значение F , при котором G_{mix} имеет минимум.

$$\begin{aligned}
 \frac{dG_{\text{mix}}}{dF} = & -\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}^* + \bar{g}_{\text{H}_2}^* + \frac{1}{2} \bar{g}_{\text{O}_2}^* + \\
 & + RT \left[(1-F) \frac{-3}{2(1-F)(1+F/2)} + \frac{1}{1+F/2} + \frac{1}{2} \frac{1}{1+F/2} - \right. \\
 & \left. - \ln \left(\frac{1-F}{1+F/2} \right) + \ln \left(\frac{F}{1+F/2} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{F/2}{1+F/2} \right) \right] = \\
 & = -\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}^* + \bar{g}_{\text{H}_2}^* + \frac{1}{2} \bar{g}_{\text{O}_2}^* + \\
 & + RT \left[-\ln \left(\frac{1-F}{1+F/2} \right) + \ln \left(\frac{F}{1+F/2} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{F/2}{1+F/2} \right) \right] = 0. \quad (43)
 \end{aligned}$$

При выводе этого соотношения мы учли, что

$$(1-F) \frac{-3}{2(1-F)(1+F/2)} + \frac{1}{1+F/2} + \frac{1}{2} \frac{1}{1+F/2} = 0. \quad (44)$$

Соотношения, стоящие в формуле (43) под знаком логарифма, определяют парциальные давления компонентов газовой смеси. Таким образом,

$$\frac{dG_{\text{mix}}}{dF} = -\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}^* + \bar{g}_{\text{H}_2}^* + \frac{1}{2} \bar{g}_{\text{O}_2}^* + RT \left[-\ln p_{\text{H}_2\text{O}} + \ln p_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \ln p_{\text{O}_2} \right] = 0. \quad (45)$$

$$\frac{dG_{\text{mix}}}{dF} = -\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}^* + \bar{g}_{\text{H}_2}^* + \frac{1}{2} \bar{g}_{\text{O}_2}^* + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = 0. \quad (46)$$

Определим константу равновесия

$$K_p \equiv \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (47)$$

тогда

$$K_p = \exp \left(\frac{\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}^* - \bar{g}_{\text{H}_2}^* - \frac{1}{2} \bar{g}_{\text{O}_2}^*}{RT} \right). \quad (48)$$

Константа равновесия K_p зависит от температуры и от *стехиометрических коэффициентов* в уравнении химической реакции. Значение K_p для реакции $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ отличается от значения для реакции $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. При этом константа равновесия не зависит от давления. Действительно, если обратиться к формуле (48), то можно увидеть, что значения свободной энергии $\bar{g}_i^*$ определены при давлении 1 атм и не зависят от давления в системе. Более того, если водяной пар содержит примесь инертного газа, например аргона, то это также не изменит значения константы равновесия, так как значение $\bar{g}_{\text{Ar}}^*$ равно нулю¹⁾.

Соотношение между константой равновесия K_p и долей продиссоциировавшего водяного пара F может быть получено, если выразить парциальные давления компонентов смеси в функции от F , как это было сделано в формулах (38), (39) и (40). Отметим, что эти формулы справедливы только для частного случая, когда полное давление равно 1 атм. В общем случае, когда газовая смесь находится при некотором произвольном давлении p , парциальные давления можно рассчитать по следующим соотношениям:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-F}{1+F/2} p, \quad (49)$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{F}{1+F/2} p, \quad (50)$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{F/2}{1+F/2} p. \quad (51)$$

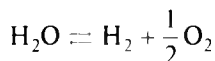
Подставляя эти выражения в уравнение (47), получим

$$K_p = \frac{F^{3/2}}{\sqrt{2-3F+F^3}} p^{1/2}. \quad (52)$$

¹⁾ Если водяной пар будет содержать азот, то это приведет к немного другому результату, так как азот при высоких температурах вступает в реакцию с кислородом с образованием оксидов азота.



Как было указано выше, константа равновесия K_p от давления не зависит. Отсюда можно сделать вывод, что от давления должна зависеть величина F . Например, мы получили, что при температуре 3000 К и давлении 1 атм продиссоциирует 14,8 % водяного пара ($F = 0,148$). Если же повысить давление в сосуде до 100 атм, доля продиссоциировавших молекул уменьшится до 3,4 %. Очевидно, что этот результат является следствием принципа Ле Шателье. При протекании реакции



с повышением давления равновесие смещается влево, так как количество продуктов реакции (кмоль) справа больше, чем количество исходного вещества слева.

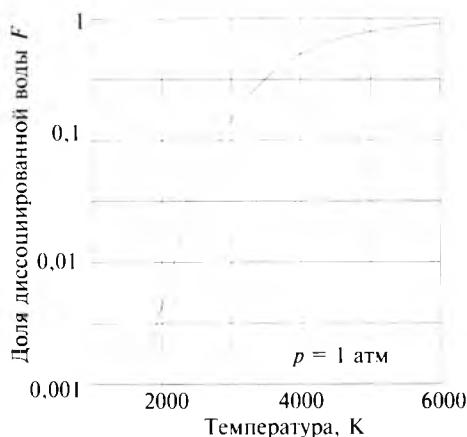


Рис. 8.9. Зависимость мольной доли продиссоциировавшего водяного пара от температуры при атмосферном давлении

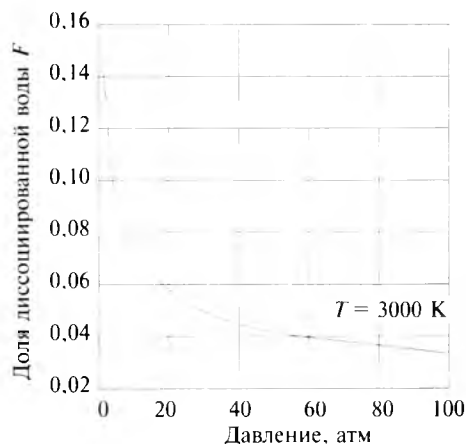


Рис. 8.10. Зависимость мольной доли продиссоциировавшего водяного пара от давления при температуре 3000 К

Как следует из приведенной выше информации, прямое термическое разложение воды возможно только при очень высокой температуре. Как показано на рис. 8.9, при температуре плавления палладия (1825 К) при атмосферном давлении только незначительная доля водяного пара подвергается диссоциации. Это означает, что парциальное давление водорода, полученного термическим разложением воды, будет слишком низким для использования в практических задачах.

Повышение давления водяного пара не исправит ситуацию, так как при этом резко уменьшается степень диссоциации (рис. 8.10).



Определение константы равновесия можно распространить на случай более сложных реакций. Так, например, для реакции



константа равновесия

$$K_p = \frac{p_A^{\mu_A} p_B^{\mu_B}}{p_C^{\mu_C} p_D^{\mu_D}}. \quad (54)$$

Константа равновесия может быть выражена через равновесный состав следующим образом:

$$K_p = \frac{N_A^{\mu_A} N_B^{\mu_B}}{N_C^{\mu_C} N_D^{\mu_D}} \left(\frac{p}{N_{\text{общ}}} \right)^{\Delta \mu}, \quad (55)$$

где $\Delta \mu \equiv \mu_C + \mu_D - \mu_A - \mu_B$, а N_i — равновесные значения мольных долей компонентов смеси.

Значения константы равновесия для различных химических реакций можно найти в термодинамических таблицах. На рис. 8.11 показана зависимость константы равновесия от величины $1/T$ для реакции $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

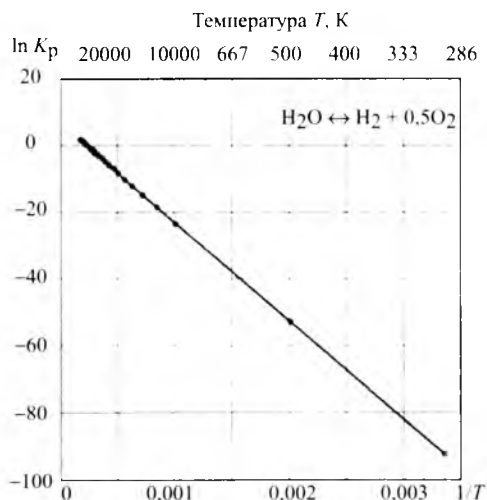


Рис. 8.11. Зависимость константы равновесия реакции диссоциации от температуры

С помощью линейной регрессии данных, приведенных на рис. 8.11, получено соотношение для константы равновесия



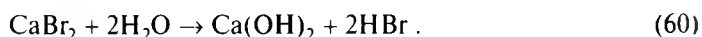
$$K_p = 847,3 \exp\left(-\frac{246 \cdot 10^6}{RT}\right). \quad (56)$$

Величина -246 МДж/кмоль — это значение энергии образования воды, усредненное в интервале температуры от нуля до 3000 К. Приведенное соотношение является еще одним примером уравнения Больцмана.

8.4.2. Термохимическое разложение воды

Для того чтобы обойти трудности, связанные с прямым термическим разложением воды, было предложено использовать вспомогательные химические реакции. Во всех этих реакциях промежуточные реагенты регенерируются, поэтому, по крайней мере теоретически, в этом процессе расходуется только вода. Для практической реализации термохимического разложения воды температура, при которой проходит процесс, должна быть достаточно низкой. В частности, желательно, чтобы температура не превышала 1100 К. В этом случае можно использовать в качестве источника тепла высокотемпературный ядерный реактор.

Одна из предложенных цепочек химических реакций приведена ниже. Максимальная температура в данном процессе составляет 730 °С. Общий КПД процесса равен 50 %. Основным недостатком является использование агрессивной бромисто-водородной кислоты:

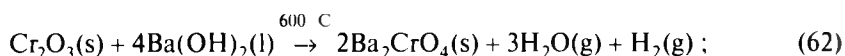


Общей реакцией процесса будет следующая:



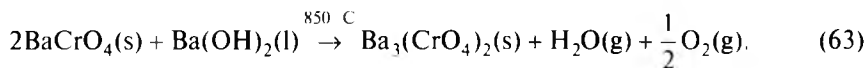
Другой, более сложный процесс, используемый при термолитическом производстве водорода, состоит из следующих химических реакций:

реакция 1





реакция 2



Отметим, что реакции 1 и 2 протекают в разных частях оборудования, поэтому водород и кислород, которые участвуют в 1-й и 2-й реакциях соответственно, могут быть легко разделены. Исходными реагентами являются Cr_2O_3 и BaCrO_4 . Продуктами реакций кроме водорода и кислорода являются Ba_2CrO_4 и $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$. Для восстановления реагентов проводят реакцию полученных хроматов с водой при низкой температуре:

реакция 3

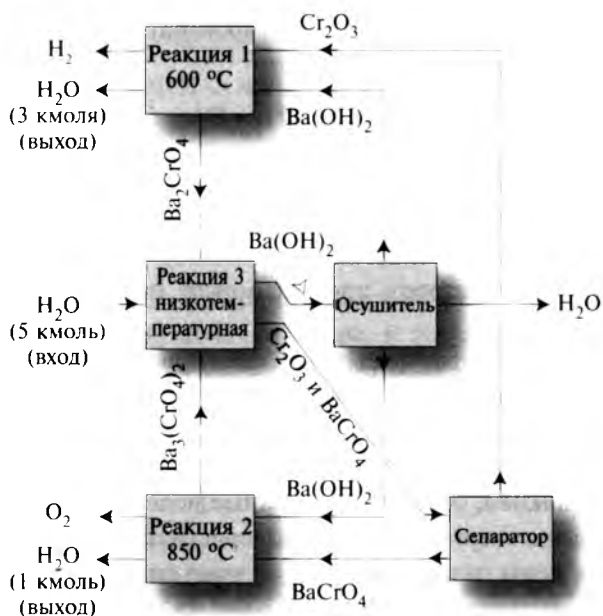
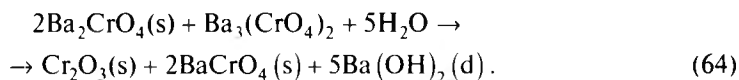


Рис. 8.12. Блок-схема цикла термохимического цикла разложения воды с использованием хромата бария

В гл. 1 было показано, что ядерные реакторы с жидкометаллическим теплоносителем, благодаря которым в настоящее время предполагается восстановить популярность ядерных реакторов и атомной энергетики в целом, могут использо-



ваться в качестве источника теплоты в термохимических процессах производства водорода. Данный тип реакторов работает при высокой температуре и низком давлении, что существенно упрощает проектирование и создание необходимого химического оборудования для термохимического разложения воды.

8.5. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ВОДЫ

8.5.1. Общие понятия

В настоящее время технология использования энергии солнечного излучения для производства водорода хорошо разработана. Несомненно, этот газ можно получать в абсолютно экологически безопасном процессе с использованием фотоэлектрических преобразователей, которые будут питать электрической энергией электролизеры. Основной задачей является разработка технологии, которая позволила бы сделать данное преобразование экономически более выгодным.

Вода может быть разложена (или синтезирована) с помощью химической реакции, уравнение которой имеет вид:



Несмотря на кажущуюся простоту, данное уравнение описывает результат многостадийного процесса, в котором происходит образование нескольких промежуточных веществ, причем в зависимости от условий протекания и используемых катализаторов процесс может проходить через различные стадии.

Так как структурная формула воды имеет вид $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, предполагается, что на первой стадии процесса диссоциации должен произойти разрыв связи $\text{H}-\text{O}$, в результате чего образуются ионы частицы H и OH (или соответствующие ионы H^+ и OH^-). Далее частица OH диссоциирует на атомы O и H , а затем эти атомы объединяются, образуя двухатомные молекулы кислорода и водорода. В табл. 8.3 приведены энергетические характеристики различных стадий процесса для случая, когда ионы не образуются и не участвуют в реакции.

На рис. 8.13 схематически изображен один из возможных вариантов разложения молекулы воды. В действительности последовательность стадий реакции может быть другой.

Несмотря на то что энергия молекулы воды и энергия составляющих ее элементов отличаются только на 2,15 эВ, для того чтобы осуществить прямое разложение молекулы воды, необходимо затратить энергию 5,15 эВ. Таким образом, фотоны или фононы, энергия которых ниже 5,15 эВ, не смогут участвовать в реакции прямого разложения воды.



Таблица 8.3. Значения энергии диссоциации

Реакция	эВ на одну молекулу	МДж/кмоль
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}$	5,15	496,2
$\text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}$	4,40	423,9
$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	-4,48	-431,7
$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$	-5,12	-493,3
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	2,51	241,8

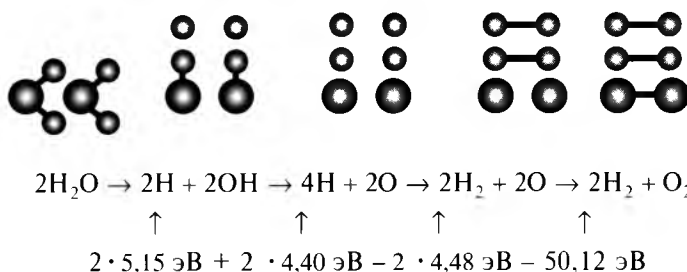


Рис. 8.13. Один из возможных способов диссоциации молекулы воды

Для прямого разложения необходимо иметь энергию, равную $5,15 + 4,40 = 9,55$ эВ в расчете на одну молекулу воды. В результате получим смесь водорода с кислородом, энергия которой будет больше энергии исходной воды на 2,51 эВ. Коэффициент полезного действия такого способа производства «топлива» равен $2,51 / 9,55 = 0,263$. Остальная часть затраченной энергии выделяется в виде теплоты в результате обратной реакции активированных промежуточных частиц.

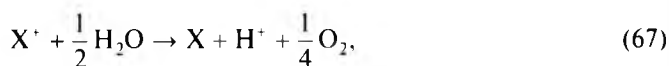
8.5.2. Фотокаталитическое разложение воды с использованием энергии солнца

На рис. 8.14 показана интегральная функция распределения энергии в солнечном спектре. Из графика видно, что около 22 % энергии солнечного излучения приходится на фотоны с энергией более 2,51 эВ, т. е. выше того порога, который необходим для разложения молекулы воды. Однако, как было показано в предыдущем параграфе, без использования катализатора для запуска реакции необходимо, чтобы энергия фотонов превышала 5,15 эВ. Таким



образом, практическое применение фотолитического метода получения водорода зависит от развития соответствующих катализаторов.

Например, катализатор X может окисляться в воде под воздействием света:



Пороговое значение энергии для этой реакции равно 3,8 эВ, что несколько меньше 5,15 эВ, необходимых при отсутствии катализатора. В реакции будет использовано только 3 % энергии солнечного излучения, причем большая часть этой энергии будет потеряна в обратной реакции $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

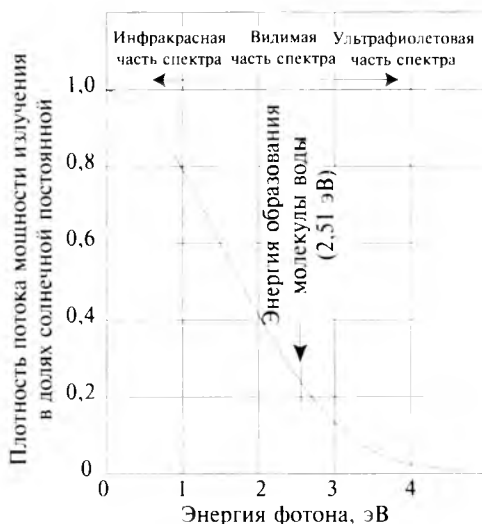
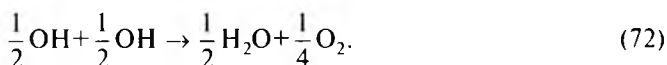
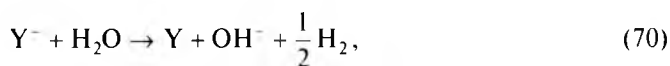


Рис. 8.14. Интегральная функция распределения энергии в спектре солнечного излучения

Действительно, в наземных установках можно использовать менее 3 % энергии солнечного излучения, так как энергия высокочастотной составляющей спектра излучения поглощается в атмосфере.

Более предпочтительной является реакция, в которой происходит восстановление катализатора Y:





В реакции третьего типа отсутствуют промежуточные частицы, которые могли бы привести к протеканию обратной реакции:



Энергетический барьер для этой реакции равен 2,9 эВ, а значит, для ее осуществления можно использовать 13 % энергии солнечного излучения. Однако возможность практической реализации такой реакции точно не определена.

8.6. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА БИОХИМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ВОДЫ

Большая часть живых организмов дышит, т. е. потребляет кислород и выделяет углекислый газ для того, чтобы питать процессы анаболизма в организме. В наибольшей степени это справедливо для растений. В растениях, однако, под действием света протекает и другой процесс, обратный дыханию, — фотосинтез. В этом процессе из атмосферного воздуха поглощается углекислый газ, а выделяется кислород. Таким образом, на свету растения являются разветвленной сетью по производству кислорода, а в темноте — сетью по его потреблению. В некоторых видах растений процесс фотосинтеза прекращается, если световой поток слишком мощный. В этом случае происходит только дыхание (см. параграф «Фотосинтез» в гл. 11).

В принципе некоторые виды растений могут производить кислород, необходимый для их дыхания, извлекая его из воды, в результате чего высвобождается водород. Например, такой способностью обладают некоторые водоросли. Так как в темноте активность процессов, протекающих в растениях, сильно заторможена, количество высвобождаемого водорода мало. За высвобождение водорода отвечает фермент гидрогеназа. Активность этого фермента подавляется в присутствии кислорода, поэтому он не работает, когда идет процесс фотосинтеза.

Недостаток серы, наоборот, подавляет процесс фотосинтеза, что позволяет получать водород в больших количествах при воздействии света.



Меллис с сотрудниками продемонстрировал возможность фотобиологического получения водорода с помощью водоросли *Chlamydomonas Reinhardtii*. Данный процесс протекает в две стадии:

- 1) нормальный рост водорослей и формирование запаса соединений углерода;
- 2) удаление серы из системы и из водорослей, которые продолжают оставаться на свету и выделяют водород, расходуя часть запасенного углерода.

После того как на второй стадии израсходована большая часть углерода, процесс повторяется сначала.

Очевидно, что в настоящее время нужны более детальные исследования, целью которых было бы не только улучшение параметров биохимических систем получения водорода, но и разработка более продуктивных видов водорослей или штаммов микроорганизмов.

Общая эффективность биохимического процесса получения водорода невысокая, так как КПД процесса фотосинтеза составляет менее 8 % (см. гл. 11), а солнечное излучение необходимо не только для самого фотосинтеза, но и для процесса высвобождения водорода. Тем не менее с практической точки зрения наиболее важным фактором является не столько эффективность системы, сколько стоимость производимого с ее помощью газа. Остается только посмотреть, насколько система, предложенная Мелисом, будет экономически привлекательна.

ЗАДАЧИ

8.1. Пусть C_D — стоимость электролизной установки, выраженная в долларах на один киловатт тепловой мощности, которую можно получить, сжигая полученный в электролизере водород в номинальном режиме работы при плотности тока, равной J_0 . Однако какие-либо серьезные аргументы в пользу эксплуатации электролизера строго при номинальном значении плотности тока J_0 отсутствуют, поэтому он может работать при любом значении плотности тока J лежащем в допустимых пределах.

Стоимость водорода, получаемого в электролизере (долл./кг H_2)

$$C_H = C_{инв} + C_{оп} + C_{эл},$$

где $C_{инв}$ — часть стоимости, обусловленная капитальными вложениями в электролизную установку; $C_{оп}$ — операционные расходы, связанные с техническим обслуживанием и эксплуатацией электролизера (примем, что эти расходы равны нулю); $C_{эл}$ — расходы на электроэнергию, которые являются функцией цены $c_{эл}$ на нее

Предположим, что КПД электролизера зависит от плотности электрического тока линейно:



$$\eta = a + bJ.$$

Пусть Θ — коэффициент использования оборудования, т. е. отношение времени фактической работы оборудования к плановому фонду времени. Пусть R — ежегодные капитальные затраты, т. е. расходы на налоги, страхование, капиталовложения и пр., отнесенные к размеру привлеченного капитала.

Предложите соотношение для расчета плотности тока J , при которой стоимость производства водорода будет минимальной. Искомое значение плотности тока должно быть представлено в виде функции параметров C_D , J_0 , R , Θ , c_M , a и b . Рассчитайте оптимальную плотность тока J для следующих значений параметров:

$$C_D = 100 \text{ долл./кВт},$$

$$J_0 = 10 \text{ кА/м}^2,$$

$$R = 0,2 \text{ (в год)},$$

$$\Theta = 1,$$

$$c_M = 10 \text{ долл./МВт},$$

$$a = 0,74,$$

$$b = -6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{А}.$$

8.2. Электролитическая ячейка, напряжение которой равно 1,9 В при силе тока 20 кА, имеет выход по току, равный 100 %. Рабочая температура ячейки равна 86 °С. Ячейка полностью теплоизолирована: тепло отводится только с потоком реагентов и продуктов реакции, а также с помощью воды, циркулирующей в системе охлаждения, встроенной в ячейку.

И питающая, и охлаждающая вода поступает в ячейку при температуре 25 °С. Температура охлаждающей воды на выходе равна 80 °С. Температура выходящих из ячейки газов равна 85 °С. Предположим, что изменение энтальпии системы в результате протекающей химической реакции не зависит от температуры и равно 285,9 МДж/кмоль воды.

1. Рассчитайте скорость производства водорода (кг/ч).
2. Рассчитайте расход потребляемой воды.
3. Чему равен расход охлаждающей воды?
4. После замены катализатора на более эффективный рабочее напряжение на ячейке при силе тока 20 кА снизилось до 1,475 В. Таким образом, необходимость в использовании системы охлаждения исчезла, и система была отключена. Определите новое значение рабочей температуры ячейки.

8.3. Рассмотрим идеальный электролизер воды и идеальный водородно-кислородный топливный элемент, причем топливный элемент установлен на высоте 1000 м относительно электролизера. Кислород и водород образуются в элект-



ролизере и по трубам поднимаются к топливному элементу. В ТЭ образуется вода, которая спускается вниз по другой трубе и вращает турбину, приводящую в действие электрогенератор. Будем считать, что система турбина–генератор имеет КПД 100 %.

Так как и электролизер, и топливный элемент являются идеальными (обратимыми), количество электроэнергии, генерируемой топливным элементом должно быть строго равно количеству энергии, потребляемой электролизером. Однако, если система электролизер — топливный элемент будет работать по описанной схеме, турбогенератор, приводимый в действие падающим потоком воды, производит дополнительное количество энергии W , которое составляет разницу между произведенной и потребленной электроэнергией. Очевидно следующее:

- 1) либо данная схема представляет собой описание вечного двигателя первого рода;
- 2) либо в описанной системе реализуется некий скрытый механизм получения энергии из некоторого источника;
- 3) либо в представленных рассуждениях имеется ошибка и такая система работать не будет.

Если Вы склонны считать, что верен первый вариант, то Вам нужно серьезно пополнить свои знания в области термодинамики. Правильный ответ содержится либо во втором, либо в третьем варианте. Если Вы считаете, что верно второе высказывание, укажите, какие скрытые источники позволяют получить дополнительное количество энергии W . Если вы согласны с третьим вариантом, найдите ошибку в рассуждениях и покажите, что сумма W и электрической мощности, генерируемой ТЭ, строго равна мощности, потребляемой электролизером. Можно принять, что значения температуры электролизера и топливного элемента равны.

8.4. Перед инженерами, проектирующими электролизную установку, стоит задача обеспечить следующие параметры получения водорода: давление 40 МПа, температура 25 °С. Для решения этой задачи разработчики рассматривают две возможности:

- 1) получать водород при давлении 0,1 МПа, а затем повышать давление в механическом компрессоре до 40 МПа;
- 2) повысить давление в электролизере до 37 МПа, а водород отводить при давлении 40 МПа. Предполагается, что разность давлений между кислородной и водородной частями электролизера равна 3 МПа, так как кислород образуется при внутреннем давлении в электролизере.

Если электролизер работает при давлении 0,1 МПа, его КПД равен 85 %. Однако при повышении давления КПД уменьшается до 80 %. Коэффициент полезного действия компрессора равен 65 %.



Определите, какое количество энергии нужно затратить для получения 1 тонны водорода в каждом из предложенных вариантов. Рассчитайте количество энергии, необходимое для подачи воды в электролизер (учесть только затраты энергии, связанные с подачей воды в сосуд под давлением).

Кислород под высоким давлением может быть отправлен на турбину, где он расширяется до давления 0,1 МПа. Какое количество энергии можно регенерировать таким образом, если считать, что КПД турбогенератора равен 100 %? Чему будет равна температура кислорода на выходе из турбины, если процесс расширения адиабатный? Конденсацию кислорода в расчетах не учитывать.

8.5. Электролизер состоит из 100 ячеек, каждая из которых имеет площадь активной поверхности электродов, равную 1 м². КПД каждой ячейки может быть рассчитан по следующему соотношению:

$$\eta = 1,205 + bJ,$$

где J — плотность электрического тока, А/м².

При $J = 1000$ А/м² рабочее напряжение на каждой ячейке равно 1,310 В.

Электролизер установлен в комнате, имеющей форму куба с гранью 3 м. Коэффициент теплоотдачи через пол, стены и потолок комнаты равен 50 Вт/(м²·К). Других источников теплоты в комнате нет. Температура снаружи комнаты равна 30 °С.

Для режима, когда сила тока в электролизере равна 1000 А, определите:

1. Какую массу водорода производит электролизная установка в сутки?
2. Какую массу кислорода производит электролизная установка в сутки?
3. Какая масса воды потребляется электролизной установкой в сутки?
4. Чему равна равновесная температура, установившаяся в комнате?
5. При какой силе тока в комнате установится минимально возможная температура?

8.6. Для производства 1 т водорода в сутки в непрерывном режиме рабочее напряжение водяного электролизера, работающего при нормальных условиях, должно быть равно 1,83 В.

1. Определите, чему равна сила тока в электролизере при этих условиях.
2. Какой объем воды потребляет электролизер в сутки?
3. Какое количество теплоты выделяет (или поглощает) электролизная установка в сутки?

8.7. Требуется оценить эффективность работы системы для получения аммиака при использовании на рассредоточенной территории. Система работает на электрической энергии.



Каждая установка для получения аммиака должна обеспечивать продуктом сельскохозяйственный участок размером 20×20 км.

Необходимо обеспечить интенсивное использование азотных удобрений: 40 кг аммиака на 1 га ($10\,000\text{ м}^2$) в год.

Реальный КПД электролизных установок, работающих в штатном режиме (при нормальных условиях), равен 85 %. Выход по току равен 100 %.

1. Полагая, что установки работают круглосуточно, определите, какую массу водорода в сутки должна производить каждая из них.
2. Какую мощность потребляет каждая установка?
3. Чему равно напряжение на одной электролитической ячейке?
4. Чему равна сила тока на одной электролитической ячейке?
5. Предположим, что давление продуктов электролиза на выходе должно быть равно 400 атм. Очевидно, что это потребует дополнительных затрат электроэнергии. Пусть эта дополнительная мощность строго равна мощности, необходимой для изотермического сжатия газов до требуемого давления. Чему равна эта мощность?
6. В традиционном процессе производства аммиака затраты на электроэнергию составляют 80 % стоимости продукта. На международном рынке цена аммиака равна 200 долл./т. Таким образом, доля в цене, равная 40 долл./т, определяется всеми другими расходами, не связанными с энергозатратами. Рассчитайте стоимость 1 кВт·ч электроэнергии, при которой доход от реализации аммиака составит 10 %. Обратите внимание, что доля, равная 40 долл./т, остается неизменной.

8.8. Установка для производства водорода имеет в своем составе электролизную батарею, состоящую из 100 последовательно соединенных ячеек. Тесты показали, что при силе тока в каждой ячейке 35,6 А разность потенциалов равна 1,482 В. При уменьшении силы тока напряжение также уменьшается, и при нулевом значении силы тока напряжение равно 1,376 В.

Необходимо обеспечить производительность установки 1 л/с водорода при работе электролизера в нормальных условиях. Какое напряжение необходимо подвести к электролизной батарее?

Можно принять, что каждая ячейка представляет собой идеальный электролизер, соединенный последовательно с генератором напряжения и резистором, имеющим постоянное сопротивление.

8.9. Рассмотрим идеальный электролизер, последовательно соединенный с резистором, сопротивление которого равно 0,01 Ом. Выходные газовые патрубки электролизера присоединены к небольшим закрытым сосудам одинакового объема, поэтому во время работы устройства давление в этих сосудах растет.



В начальный момент времени давление и кислорода, и водорода равно 1 атм. Рабочая температура электролизера равна 298 К. К электролизеру и резистору последовательно подключен источник питания напряжением 1,333 В. Производятся измерения силы тока в цепи.

1. Определите, чему равна сила тока в начальный момент времени?
2. В процессе работы устройства давление газов в сосудах повышается. Полагая, что сосуды имеют большой запас прочности и не повредятся при высоком давлении, определите максимальное давление водорода, которое может быть достигнуто в описанной системе.

8.10. Сферический шар наполняется водородом до тех пор, пока давление внутри шара не сравняется с атмосферным. Оболочка шара изготовлена из материала, который может растягиваться и сжиматься, но при этом практически не изменяет давление газа. Температура водорода равна температуре окружающего воздуха. Масса пустого шара равна 32 кг. При давлении 1 атм и температуре 0 °С диаметр шара равен 10 м.

1. Определите подъемную силу. Каким образом подъемная сила зависит от внешнего давления и температуры окружающей среды?
2. Для наполнения шара водородом используется электролизная установка, которая содержит 100 электролитических ячеек. Каждая ячейка работает при напряжении 1,92 В и силе тока 2000 А. Как долго должна проработать установка, чтобы произвести необходимое количество водорода?
3. Определите объемный расход питательной воды.
4. Определите мощность тепловыделения электролизной установки.

8.11. Батарея из 12 электролизеров, соединенных последовательно, работает при комнатной температуре (298 К). Газы, получаемые в электролизере, отводятся при атмосферном давлении. Батарея работает при напряжении 17,784 В и силе тока 1200 А.

1. Рассчитайте производительность установки, т. е. массу водорода, полученного за сутки.
2. Рассчитайте объемный расход потребляемой воды.
3. Рассчитайте рабочую температуру электролизной батареи.

8.12. Рассчитайте, какую мощность потребляет идеальный электролизер при рабочей температуре 298,2 К, если он производит 1 кг водорода в час при давлении 400 атм. При расчете учесть, что кислород производится при давлении 370 атм.

8.13. Вас наняли управлять фабрикой по производству водорода. Фиксированные затраты, связанные с амортизацией оборудования, выплатой заработной платы,



уплатой налогов и т.д., составляют 2000 долл. в день независимо от количества произведенного водорода.

Электролизная установка состоит из N последовательно соединенных ячеек, каждая из которых имеет вольт-амперную характеристику, описываемую уравнением

$$V = V_0 + R_{\text{внутр}} I.$$

Цена потребляемой установкой электрической энергии c (долл./(кВт·ч)) меняется ежедневно в зависимости от графика нагрузок. Каждый день необходимо корректировать производительность электролизной установки $H_{\text{произ.}}$ (кг/сутки) таким образом, чтобы минимизировать стоимость получаемого газа. Требуется разработать формулу, которая позволит рассчитать оптимальную производительность установки как функцию стоимости электроэнергии c .

Рассчитайте производительность установки, при которой стоимость газа будет минимальной, если $N = 250$, $V_0 = 1,420 \text{ В}$, $R_{\text{внутр}} = 20 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}$, $c = 2 \text{ цента/кВт} \cdot \text{ч}$.

8.14. Для электролизной установки, описанной в задаче 8.13, которая работает при силе тока 20 кА, рассчитайте:

1. Полное рабочее напряжение на установке.
2. Производительность установки (кг водорода/сут).
3. Объемный расход потребляемой воды ($\text{м}^3/\text{сут}$).
4. Мощность тепловыделения в электролизере.

8.15. Предполагается, что система получения водорода методом прямого разложения будет работать при температуре 1500 К. Для обеспечения требуемого расхода водорода через палладиевый фильтр, используемый для очистки водорода от кислорода и водяного пара, необходимо, чтобы перепад давления на мембране фильтра был равен 5 атм. Предположим, что со стороны чистого водорода давление газа равно 1 атм. Какое давление должно поддерживаться со стороны водяного пара? Расчет произвести также для температуры 3000 К.

8.16. Мембрана электролизера изготовлена из моноэтаноламина, который имеет удельное сопротивление $\rho = 65 \text{ мкОм} \cdot \text{м}^2$. Каждая ячейка электролизера должна производить 100 г водорода в час. Выход по току равен 100 %.

1. Определите силу тока в ячейке.
2. Вольт-амперная характеристика электролизера описывается соотношением

$$V = V_{\text{обр}} + V_{\text{сдв}} + RI,$$

где $V_{\text{сдв}}$ — постоянное напряжение сдвига уровня, равное 0,1 В.

Стоимость электроэнергии составляет 0,05 долл./(кВт·ч). Стоимость электролизера пропорциональна площади активной поверхности ячеек и составляет 10 000 долл./ м^2 активной поверхности. Процентная ставка по кредиту составляет



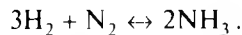
12 % годовых. При расчете учитывать только стоимость инвестиций и стоимость электрической энергии. Рабочая температура электролизера 298 К. Установка работает в непрерывном режиме в течение года. При создании установки можно выбрать площадь активной поверхности электролитической ячейки. При какой плотности тока можно реализовать наиболее экономичный режим производства водорода?

8.17. Создание емкостей, с которыми можно работать при очень высоких температурах, необходимых для термического разложения воды, является сложной технической задачей. Предположим тем не менее, что мы имеем емкость, с которой можно работать при 2800 К. В емкости находится 100 г жидкой воды при низкой температуре. Затем сосуд нагревают до температуры 2800 К, при этом часть воды разлагается и выделяется водород.

1. Определите, какая масса водорода выделилась.
2. Количество свободного водорода оказывается достаточно малым. Как изменится результат, если использовать не 100 г, а 10 кг воды?

8.18. Аммиак, возможно, является одним из самых важных сельскохозяйственных удобрений. В нем содержится азот, необходимый растениям для роста. В 2000 г. мировое производство аммиака превысило 120 млн т/год.

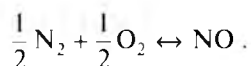
Основным процессом при производстве аммиака является процесс Харбер-Боша:



Энтальпия образования аммиака: $\Delta \bar{h}_{f, \text{NH}_3} = -46,19$ МДж/кмоль.

1. Определите, смещение равновесия реакции в сторону продукта (аммиака) можно осуществить повышая или снижая давление в реакторе?
2. Определите, смещение равновесия реакции в сторону продукта (аммиака) можно осуществить повышая или снижая температуру в реакторе? Очевидно, что одновременно довести условия по давлению и температуре до экстремальных, чтобы максимально сместить равновесие реакции, не удастся. Назовите одну важную причину, ограничивающую максимальные значения давления и температуры в реакторе.

8.19. Оксид азота NO имеет большое значение в биологии млекопитающих, так как он играет важную роль в обеспечении жизнедеятельности клеток. Однако этот газ является также и сильным загрязняющим атмосферу веществом, так как он легко реагирует с кислородом и образует токсичный диоксид азота NO₂. Азот, содержащийся в воздухе, может вступать в реакцию с кислородом:





Это приводит к нежелательному образованию оксида азота NO, который, вступая в реакцию с кислородом и водяным паром, содержащимися в воздухе, образует азотную кислоту, что приводит к выпадению кислотных дождей. Оксид азота NO также уничтожает озоновый слой Земли и является источником фотохимического смога.

Ниже приведены некоторые термодинамические данные, необходимые для дальнейшего анализа.

Энтальпия образования, МДж/кмоль

	Температура, К	
	298,15	6000
NO	90,37	298,87

Энтропия, кДж/(К·кмоль)

Вещество	Температура, К	
	298,15	6000
N ₂	95,7	146,3
O ₂	205,0	313,3
NO	210,6	369,4

Константа равновесия $K_p = 4,522 \exp\left(-\frac{90,58 \cdot 10^6}{RT}\right)$.

1. Будет ли реакция образования NO из O₂ и N₂ самопроизвольно протекать при комнатной температуре? При положительном ответе объясните, почему в таком случае атмосферный воздух содержит лишь небольшое количество оксида азота. При отрицательном ответе объясните, чем вызвана проблема загрязнения воздуха оксидом азота?
2. Что произойдет, если температура газов повысится до 6000 К? Если в результате реакции из азота и кислорода образуется азотная кислота, чему будет равна массовая доля оксида азота в газовой смеси в условиях равновесия?
3. Как вы выяснили при ответе на предыдущий вопрос, при температуре 6000 К (этот уровень температур легко достигается при вспышке молнии) образуется существенное количество оксида азота. Однако воздух быстро остывает, а при низких температурах, как вы узнали из ответа на первый вопрос, равновесие смещается в сторону полного разложения оксида азота. Таким образом, объясните, почему оксид азота все же считается веществом, серьезно загрязняющим атмосферу.

Подъезжая к большому городу, мы любимся окрестностями, вид которых не испорчен неприглядными башнями и опорами линий электропередачи. Пригород и центр избавлены от бесчисленных столбов и сети проводов, а электрическая система города полностью защищена от падения ветвей и деревьев, вызванного непогодой. Единственным источником углекислого газа является разве что воздух, выдыхаемый людьми и животными, а по ночам — растениями. Газовые плиты и системы отопления выделяют исключительно водяной пар, так же как автомобили и автобусы. Ни одно устройство, произведенное человеком, не нарушает озоновый слой и не загрязняет атмосферу ни угарным газом, ни оксидами азота.

Каждый завод, каждый офис и каждый дом используют энергию, получаемую из чистого водорода, который либо производится непосредственно у потребителя, либо доставляется по надежным подземным трубопроводам. В течение дня, установленные на крышах солнечные элементы аккумулируют солнечное излучение и генерируют электроэнергию больше, чем необходимо потребителю. Избыток электроэнергии направляется в электролизер и преобразуется в водород, который хранится в баллонах высокого давления и используется для выработки электроэнергии в ночное время или в качестве топлива для бытовых газовых плит и систем отопления. Высокоточные недорогие преобразователи поддерживают установленную частоту генерируемого топливным элементом электрического тока, а его фаза периодически корректируется с помощью радиосигнала низкой частоты.

При необходимости дополнительное количество водорода из экологически чистых источников может быть доставлено до потребителя по трубопроводу. Абсолютно экологически чистая энергетика — утопия? Утопия, которую можно полностью осуществить при нынешнем уровне развития технологии, но невозможно при нынешней экономике.

Чтобы описанная выше картина стала реальностью, необходимо существенно понизить стоимость многочисленных технологических процессов,



и одним из таких процессов, рассматриваемым в этой главе, является хранение водорода.

Свойства водорода как энергоносителя вызывают энтузиазм. Действительно, если производить водород (а это можно сделать, не загрязняя окружающую среду), то он может служить самым экологически чистым топливом. Однако главный недостаток водорода как топлива — это его чрезвычайно низкая плотность. Теплота сгорания водорода в расчете на 1 м^3 составляет всего треть от теплоты сгорания метана. Тем не менее энергопропускная способность трубопровода практически одинакова для обоих газов, так как низкая удельная энергоемкость водорода почти полностью компенсируется его низкой вязкостью. Таким образом, создание централизованной системы распределения водорода является решаемой технической задачей. Более серьезные трудности возникают, когда водород необходимо использовать на транспортном средстве. Водород можно производить непосредственно на транспортном средстве либо следует найти приемлемый способ его хранения на борту. В этой главе мы подробно рассмотрим второй способ.

Водород можно хранить в чистом виде либо в виде химических соединений с высоким его содержанием, из которых при необходимости он может быть легко получен непосредственно на борту транспортного средства в одном из следующих процессов:

1. Изменение параметров или агрегатного состояния водорода:
 - 1.1. Сжатие газа (см. § 9.1) или комбинированный процесс сжатия и охлаждения.
 - 1.2. Ожижение водорода. Водород, обладающий низкой критической температурой, необходимо охлаждать до температуры ниже 20 К , чтобы сохранять его в жидком состоянии в сосудах без избыточного давления.
2. Соединение водорода с другими веществами:
 - 2.1. Адсорбция газообразного водорода некоторым подходящим адсорбентом, например активированным углем.
 - 2.2. Образование соединений с высоким содержанием водорода. Такими соединениями могут быть:
 - 2.2.1. Соединения с сильной водородной связью, требующие реализации относительно сложных химических процессов для получения водорода. К таким соединениям можно отнести, например, метанол (см. гл. 10), этанол, аммиак, а также воду, которую можно рассматривать как носитель водорода.
 - 2.2.2. Соединения, которые могут быть обратимо преобразованы в другие вещества с более высоким (или низким) содержанием водорода.



2.2.3. Гидриды металлов, т. е. соединения металл–водород, обладающие свойством обратимо абсорбировать и десорбировать водород при изменении температуры.

При оценке эффективности систем хранения водорода необходимо принимать во внимание ряд важных характеристик. Среди них:

- 1) **массовая (гравиметрическая) емкость (GC)**. Массовая емкость — это отношение массы запасенного в системе хранения водорода к массе всей системы в целом. Размерность этого параметра кг/кг, т. е. это безразмерный параметр;
- 2) **объемная емкость (VC)**. Объемная емкость — это отношение массы запасенного в системе хранения водорода к общему объему системы в целом. Размерность — кг/м³;
- 3) **эффективность цикла**. Эффективность цикла может быть определена как отношение максимально возможного количества водорода, которое можно извлечь из системы хранения, к количеству водорода, запасенного в системе;
- 4) **потери водорода в режиме длительного хранения**. Способность системы сохранять запасенный водород в течение длительного периода времени.

Кроме того, принимаются во внимание такие важные характеристики, как стоимость (капитальные вложения, эксплуатационные и ремонтные расходы), безопасность, простота использования и т.п.

9.1. ХРАНЕНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Для систем хранения газообразного водорода под давлением в сосуде объемом V основной интерес представляет массовая емкость, т. е. отношение массы максимально возможного количества запасенного водорода, определенной при давлении, близком к давлению разрыва баллона P_6 , к общей массе системы M_c . Это отношение пропорционально **коэффициенту эффективности** PF системы хранения

$$PF = \frac{P_6}{M_c} V. \quad (1)$$

В СИ коэффициент эффективности имеет размерность Дж/кг.

При одинаковых условиях (материал, технология обработки) изготовления баллонов для хранения сжатого водорода масса баллона пропорциональна максимальному давлению. Таким образом, отношение массы запасенного газа к массе баллона не зависит от максимального давления в системе хранения. Поэтому единственным способом увеличения коэффициента эффективности является использование более прочных материалов и более совершенных технологий для изготовления газовых баллонов.



Малые количества водорода для использования в химических лабораториях удобно хранить в простых стальных цилиндрических газовых баллонах, рассчитанных обычно на давление 150 атм.

Для транспортных средств, работающих на топливных элементах, использование сжатого водорода может быть практическим способом хранения топлива на борту. Очевидно, что системы хранения газообразного водорода под давлением одни из самых простых и не требуют специального оборудования для извлечения газа из хранилища. Необходимо только иметь газовые баллоны с хорошим коэффициентом эффективности.

Алюминиевые баллоны современной конструкции, усиленные оболочкой из углеволокна, выглядят многообещающе. Они относительно легкие и могут содержать газ при давлении 500 атм: баллон объемом $0,15 \text{ м}^3$ (150 л) может вместить 6 кг водорода (860 МДж) при суммарной массе менее 90 кг. Массовая емкость такого баллона составляет 6,7 % и сравнима с емкостью металлгидридных систем хранения водорода, рассмотренных в этой главе далее. Характер выхода из строя таких баллонов некатастрофичен: при разрыве оболочка не разлетается шrapнелю, а лишь отслаивается. Конструкция выполнена таким образом, что утечка газа начинается до разрыва баллона.

Рассмотренный 150-литровый баллон может представлять собой цилиндр (длина 1,5 м, диаметр 0,36 м), разместить который на борту транспортного средства не представляет особых трудностей. На настоящий момент рекомендованное из соображений безопасности отношение давления разрыва к рабочему давлению составляет 3:1, таким образом, давление разрыва баллона должно быть не менее 1500 атм, коэффициент эффективности при этом 250 кДж/кг.

Теплота сгорания водорода, содержащегося в таком баллоне, составляет 860 МДж, что по энергоемкости соответствует примерно 20 л бензина, т. е. весьма немного, учитывая, что на обычном пассажирском автомобиле размещается 50-литровый бензобак. Стоит отметить, однако, что КПД двигателя на топливных элементах более чем в 2 раза превышает КПД двигателя внутреннего сгорания.

Для крупномасштабного хранения водорода можно использовать подземные структуры, такие как пористые горные породы, выработанные шахты, пещеры, водоносные горизонты и истощенные месторождения природного газа.

В настоящее время имеется лишь небольшой опыт подземного хранения водорода. Однако результаты хранения гелия в подземных резервуарах г. Амарилло, штат Техас, позволяют надеяться, что при использовании данной технологии придется преодолеть лишь незначительные трудности.

На рис. 9.1 показана схема крупномасштабного хранилища газа на основе использования подземного водоносного горизонта в полости между поверхностью воды и непроницаемым слоем горной породы, образующим своеобразную крышу.



В г. Амарилло подземное хранение $8,5 \cdot 10^8 \text{ м}^3$ гелия не вызвало проблем. Стоит отметить, что гелий характеризуется примерно такой же утечкой, как и водород. При нормальных условиях $8,5 \cdot 10^8 \text{ м}^3$ водорода эквивалентны 10 000 ТДж запасенной энергии.

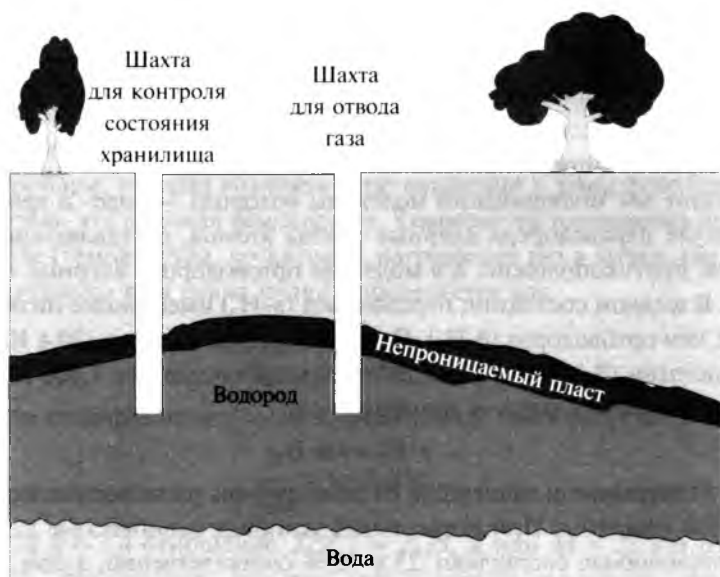


Рис. 9.1. Структура водоносного пласта, используемого для хранения водорода

Чтобы понять, насколько велика энергоемкость этого хранилища, можно сравнить ее с емкостью одной из крупнейших гидроаккумулирующих электростанций¹⁾, расположенной в г. Людингтоне, штат Мичиган. Эта станция способна аккумулировать 54 ТДж, что почти в 200 раз меньше энергии, которую можно аккумулировать в резервуаре Амарилло, если заполнить его водородом.

Другой системой хранения водорода могут стать те самые трубопроводы, которые используются для транспортировки газа. Обычный магистральный трубопровод для транспортировки природного газа имеет протяженность около 1000 км. Диаметр трубопровода может быть около 1,2 м, а рабочее давление 6 МПа (60 атм). Количество водорода, которое можно запасти в таком трубопроводе, эквивалентно энергии 1000 ТДж, т. е. примерно в 20 раз выше, чем может аккумулировать Лудингтонская ГАЭС.

¹⁾ Гидроаккумулирующие электростанции (ГАЭС) используют избыток вырабатываемой электроэнергии для закачки воды в резервуары, чтобы затем при необходимости использовать аккумулированную таким образом энергию для производства электроэнергии.



9.2. ХРАНЕНИЕ ЖИДКОГО ВОДОРОДА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Впервые жидкий водород был получен еще в 1898 г., однако технология производства и хранения больших объемов сжиженного водорода была разработана лишь недавно благодаря усилиям исследователей из NASA.

Самая крупная установка из существующих расположена на мысе Канаверал и имеет емкость 3375 м³. Плотность жидкого водорода составляет 71 кг/м³, поэтому данная установка может аккумулировать 240 000 кг жидкого водорода, что эквивалентно 34 ТДж, т. е. лишь немногим меньше энергоемкости Лудингтонской станции.

Существует две модификации молекулы водорода — *пара*- и *орто*водород.

В молекуле параводорода ядерные спины атомов, составляющих молекулу, направлены противоположно, а в молекуле ортоводорода ядерные спины сонаправлены. В жидком состоянии параводород (*p*-H₂) имеет более низкое значение энтальпии, чем ортоводород (*o*-H₂). При температуре кипения (20,4 К) при атмосферном давлении (0,1 МПа) разница энтальпий составляет 1,406 МДж/кмоль.

Реакция конверсии пара- и ортоводорода



протекает непрерывно и зависящие от температуры равновесные концентрации компонентов известны. При нормальных условиях равновесные концентрации пара- и ортоводорода составляют 25 и 75 % соответственно, а при температуре нормального кипения 20,4 К равновесная концентрация *p*-H₂ увеличивается до 99,79%. Из-за небольшой скорости реакции конверсии концентрация молекул *o*-H₂ в водороде непосредственно после ожижения существенно превышает равновесную. Превращение *орто*молекул в *пара*молекулы водорода протекает с выделением теплоты, что приводит к испарению жидкого водорода даже при отсутствии внешнего подвода теплоты.

Жидкий водород сразу после конденсации теряет 1 % массы в течение первого часа и 50 % массы в течение первой недели, даже если находится в идеально адиабатических условиях. Для того, чтобы уменьшить эти потери, ортомолекулы преобразуется в парамолекулы каталитическим способом в процессе ожижения водорода. Желательно, чтобы концентрация *p*-H₂ в процессе конверсии достигала 95 %.

Рассматривалась возможность использования жидкого водорода как топлива для самолетов. Компанией Lohhid проводились исследования характеристик сверхзвукового пассажирского самолета, предназначенного для перевозки 234 пассажиров на расстояния до 7800 км на скоростях, соответствующих числам Маха $M = 2,7$. Общая масса самолета, использующего в качестве топлива керосин, составляет 232 т, из которых 72 т — масса топлива.¹⁾ Самолет с такими же техническими характери-

1) **Прим. ред.** Первый в мире гражданский самолет на водороде ТУ-155 с двигателем НК-88 разработан и создан в СССР в КБ им. А.Н. Туполева и ОКБ Н.А. Кузнецова, успешно прошел летные испытания (пять полетов общей продолжительностью 4 ч 27 мин) в 1988 г.



ками, летающий на водородном топливе, будет иметь общую массу всего 169 т, из которых на топливо будет приходиться менее 22 т.

Коммерческие модели водородных самолетов вряд ли появятся в обозримом будущем. Существующие сегодня разработки сверхзвуковых самолетов, рассчитанных на полет с числом Маха $M = 3$, ориентированы на реактивные самолеты, использующие в качестве топлива керосин. Однако вполне вероятно, что двигатели самолетов, предназначенных для полета в космосе, будут работать на водороде. Проект такого самолета был предложен недавно. Это будет гиперзвуковой самолет (число Маха $M \approx 8$), который может совершать орбитальный полет при взлете с подходящей взлетно-посадочной полосы¹⁾.

Одна из проблем, которая возникает при движении в атмосфере Земли с высокой скоростью, это высокая температура. **Температура торможения** при движении тела в газе (температура, до которой нагревается газ в точке, где скорость потока относительно тела равна нулю) определяется как

$$\frac{T}{T_{\text{о.с.}}} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2. \quad (3)$$

Для воздуха коэффициент $\gamma = 1,4$, и формула (3) преобразуется к виду

$$\frac{T}{T_{\text{о.с.}}} = 1 + 0,2M^2. \quad (4)$$

При $M = 2,5$ и $\gamma = 1,4$ отношение $T/T_{\text{о.с.}} = 3,25$, а при $M = 25$ это отношение составляет 226. Это означает, что при этой скорости движения и температуре окружающей среды 300 К температура торможения будет равна 67 800 К.

Очевидно, что материалов, которые могли бы выдержать такую температуру, просто не существует. Таким образом, теплоту, выделяющуюся на лобовых поверхностях фюзеляжа, крыльев и управляющих элементах самолета необходимо интенсивно отводить. Часть тепла может быть отведена излучением и теплопроводностью, а часть — путем охлаждения. Водородное топливо в жидком состоянии может быть использовано для охлаждения наиболее термически нагруженных элементов самолета, прежде чем оно поступит в двигатель в виде газа.

Сжижаемый водород должен быть высокой степени чистоты, так как примесные газы кристаллизуются в процессе сжижения водорода и могут засорить трубопровод. Если образуются кристаллы кислорода, могут происходить взрывы. Обычно технические условия требуют, чтобы концентрация кислорода не превышала 10 промилле.

¹⁾ Представляется, что гиперзвуковой прямоточный воздушный реактивный двигатель (ГПВРД) сможет обеспечить успех гиперзвуковым транспортным самолетам. 27 марта 2004 г. ГПВРД был испытан в свободном полете. Двигатель проработал 10 с и позволил развить скорость 8000 км/ч (число Маха $M = 7$).

Прим. ред. Несколько ранее ГПВРД был создан и испытан в СССР в полете с числами Маха $M = 3\div 7$ в течение 20 с.



В установках, используемых на практике, для того, чтобы сконденсировать 1 кг водорода, необходимо затратить 40 МДж энергии. Это невозобновляемые затраты энергии; таким образом, общая эффективность цикла равна $143/(143+40) = 0,78$ (78 %).

Зависимость стоимости установки по ожижению водорода от ее производительности нелинейна; стоимость пропорциональна $\dot{M}^{0.7}$, где $\dot{M}$ — производительность установки.

Температура торможения

Сумма энтальпии и кинетической энергии движущегося газа есть величина постоянная:

$$c_p T + \frac{1}{2} u^2 = c_p T_\infty + \frac{1}{2} u_\infty^2. \quad (5)$$

В приведенной формуле все величины отнесены к единице массы. Положим температуру T_∞ постоянной и равной температуре окружающей среды $T_{о.с.}$, а скорость потока $u_\infty \equiv v$ равной постоянной скорости движущегося объекта. **В точке полного торможения потока** скорость газа, по определению, равна нулю. Таким образом,

$$c_p T = c_p T_{о.с.} + \frac{1}{2} v^2, \quad (6)$$

$$\frac{T}{T_{о.с.}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c_p T_{о.с.}}. \quad (7)$$

Скорость звука $c = \sqrt{\gamma R T_{о.с.}}$, поэтому

$$\frac{T}{T_{о.с.}} = 1 + \frac{\gamma R}{2 c_p} \frac{v^2}{c^2} = 1 + \frac{1}{2} \gamma R M^2, \quad (8)$$

где $M \equiv v/c$ — число Маха.

Принимая во внимание, что

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (9)$$

и

$$c_p = c_v + R, \quad (10)$$

получаем

$$c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}, \quad (11)$$

$$\frac{T}{T_{о.с.}} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2. \quad (12)$$



9.3. ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В АДсорбированном Состоянии

Как водород, так и метан легко адсорбируются углем. Молекулы газа удерживаются на поверхности слабыми вандерваальсовыми силами, поэтому затраты энергии, необходимой для десорбирования топлива, невелики.

В углеродных системах хранения могут комбинироваться адсорбция и другие методы аккумулирования водорода: сжатие газа и понижение температуры. Обычно адсорбционная система хранения водорода на основе активированного угля имеет следующие рабочие параметры: давление от 20 до 40 атм; температуру, равную температуре жидкого азота. Эти требования существенно ограничивают область практического применения таких систем. Достижимая в них массовая емкость составляет 5–6 %, что примерно соответствует показателям хороших металлогидридных систем, обсуждаемых далее.

Углеродные нанотрубки являются перспективным материалом и могут поглощать водород более эффективно. Опубликованные данные по однослойным нанотрубкам показывают, что при температуре 120 К и давлении 0,4 атм массовое содержание водорода в них может достигать 10 %.

Отметим, что если бы на один атом углерода приходился только один атом водорода, то массовое содержание водорода составляло бы только 8 %.

9.4. ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОМ Состоянии

9.4.1. Общие понятия

Как было сказано выше, основная проблема при создании систем хранения водорода — низкая плотность газа. Плотность можно существенно повысить, связывая водород с другими веществами. В этом случае хранение и получение водорода будет включать в себя стадии синтеза соединений с высоким содержанием водорода и их диссоциации соответственно.

На практике к соединениям, пригодным для хранения водорода, предъявляются следующие требования:

1. Высокая емкость.

Плотность жидкого водорода равна 71 кг/м^3 . Плотность водорода во многих соединениях с высоким его содержанием превышает это значение. В табл. 9.1 в качестве примера приведены характеристики трех распространенных гидридов.

Для достижения высокой объемной емкости гидрид должен иметь высокую плотность упаковки водорода. Для достижения высокой массовой емкости плотность гидрида должна быть относительно низкой.



2. Низкая энергия образования гидрида.

Как правило, водородное топливо используется в реакции с кислородом, продуктом которой является вода. В этой реакции выделяется 143 МДж теплоты на 1 кг воды в жидком состоянии. Очевидно, что энергия образования гидрида, используемого в качестве аккумулятора водорода, должна быть существенно меньше указанного значения, иначе система хранения будет бесполезной. К примеру, для получения 1 кг водорода путем разложения аммиака необходимо затратить 15,4 МДж, тогда теоретическая эффективность цикла составит $143/(143+15,4) = 90\%$. Это значение приемлемо. С другой стороны, вода, например, не может использоваться для аккумулялирования водорода, так как теоретический КПД цикла с использованием воды равен нулю. Энтальпии образования рассмотренных ранее гидридов приведены в табл. 9.2.

3. Обратимость.

Реакция должна быть обратима, т. е. равновесие при необходимости должно легко смещаться в либо в сторону выделения водорода, либо в сторону образования гидрида.

4. Кинетика.

Реакции поглощения и выделения водорода должны протекать быстро, при относительно низких температурах и без использования дорогих катализаторов.

5. Разделяемость.

Продукты разложения гидрида должны легко разделяться. В идеальном случае продуктами разложения должны быть газообразный водород и твердые частицы других веществ.

6. Коррозионная устойчивость.

Таблица 9.1. Плотность водорода в различных соединениях

Химическое название*	Общепринятое название	кг (H ₂) на 1 м ³	кг (H ₂) на 1 кг
Дигидрид водорода	Вода	111	0,111
Тригидрит азота	Аммиак	113	0,147
Динитротетрагидрид	Гидразин	126	0,125

*Приносим наши извинения химикам, мы охарактеризовали все три вещества как «гидриды», чтобы обратить внимание на свойства этих веществ как носителей водорода.



Таблица 9.2. Энтальпии образования некоторых соединений с высоким содержанием водорода

Соединение	Энергия образования, МДж/1 кг H ₂
Вода (жидкость)	143,0
Аммиак (газ)	15,4
Гидразин	12,0

9.4.2. Вещества — «носители» водорода

Очевидно, одним из способов хранения и транспортировки водорода является синтез химических соединений с высоким содержанием водорода с последующим при необходимости их разложением для получения водорода, как это обсуждалось в гл. 8. Особый интерес для применения на транспортных средствах на топливных элементах представляет метанол — жидкое топливо, которое может быть легко преобразовано в водород. На создание размещаемых на борту транспортного средства мобильных установок для получения водорода из метанола были затрачены значительные усилия, однако возник ряд трудностей.

1. Эффективность.

Предположим, что в качестве исходного вещества используется природный газ. При производстве водорода из природного газа в используемых на практике установках теплота сгорания полученного водорода составляет примерно 90 % теплоты сгорания исходного газа. Если же природный газ преобразуется в метанол, то теплота сгорания полученного спирта составляет всего 71 % теплоты сгорания исходного газа. Тогда как водород может использоваться непосредственно в топливном элементе, метанол необходимо сначала преобразовать в размещенной на борту транспортного средства установке, при этом теплота сгорания водорода, который можно будет затем использовать в топливном элементе, составляет только 77 % теплоты сгорания спирта. Таким образом, эффективность системы топливообеспечения составит 90 % при использовании водорода и всего лишь $0,77 \cdot 0,71 = 0,55$ % при использовании метанола.

2. Выделение CO₂.

Предположим также, что и метанол, и водород получают из природного газа. Использование метанола в качестве топлива для топливного элемента приво-

дит к суммарному выбросу углекислого газа, который в 1,5 раза превышает выброс CO_2 при использовании водорода.

3. Загрязняющие вещества.

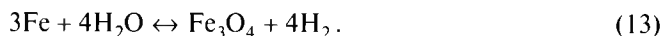
Наиболее вероятно, что на транспортных средствах будут использоваться твердополимерные топливные элементы, которые чувствительны к присутствию в водороде примесей, таких как CO_2 , так как они отравляют катализатор. Подобные примеси содержатся в водороде, получаемом из природного газа непосредственно или с промежуточной стадией образования метанола. При использовании метанола водород необходимо получать на борту транспортного средства, где, вероятно, качественная очистка водорода будет более затруднительной и дорогостоящей, чем при получении его централизованно на предприятии.

4. Угроза окружающей среде.

Если в будущем использование метанола станет так же широко распространено, как использование бензина в настоящем, то неизбежно будут случаться утечки и проливы метанола, как сейчас это время от времени случается с бензином. Утечка метанола, однако, может иметь более серьезные последствия, чем утечка нефти или бензина. Ни нефть, ни бензин не смешиваются с водой и остаются на ее поверхности, образуя пленку. Метанол же смешивается с водой в любых пропорциях, и большая его утечка может привести к загрязнению водоносных пластов. Это приведет к тому, что целый регион может остаться без питьевой воды, так как метанол — довольно сильный яд, в определенных дозах вызывающий слепоту и летальный исход.

9.4.3. Выделение водорода в химических реакциях пара с металлами

В гл. 8 упоминалось, что в прошлом веке воздухоплаватели получали водород, пропуская водяной пар через засыпку с железной стружкой. При окислении железа и образовании ржавчины протекает обратимая реакция образования водорода



Смещение реакции в сторону исходных веществ — это способ аккумуляции водорода. Однако имеются существенные трудности при реализации этого метода.



К сожалению, реакция не может быть проведена до конца ни в прямом направлении, т. е. в направлении получения водорода, ни в обратном направлении.

Температура, при которой нужно проводить реакцию, достаточно высока (выше 1000 °С).

Реакция окисления железа является экзотермической, однако тепловой эффект реакции намного меньше количества теплоты, необходимой для получения из воды перегретого пара.

9.4.4. Гидриды металлов¹⁾

Большая часть требований, перечисленных в п. 9.4.1 может быть выполнена при использовании класса соединений, коротко называемых гидридами металлов, или просто гидридами.

Ряд веществ образует неустойчивые гидриды (гидриды, которые могут быть легко разложены). Магний, железо, титан, цирконий, иттрий, лантан и палладий могут служить примерами таких веществ. Гидриды этих элементов называются бинарными. Тройные гидриды — гидриды, образованные соединением водорода с бинарными сплавами, представляются более перспективными. Типичным примером являются гидриды соединения TiFe. Добавление же четвертого элемента в гидрид позволяет увеличить возможности при выборе характеристик металлогидридной системы. Можно видеть, что возможен большой набор комбинаций элементов. В настоящее время исследования в этой области находятся на начальной стадии.

Взаимодействие водорода (или любого другого газа) с твердой фазой, в процессе которого происходит поглощение или выделение газа, называется сорбцией. Если водород переходит в связанное состояние (поглощается), такая реакция называется абсорбцией. Если водород выделяется — десорбцией.

Наилучшим способом изучения характеристик гидридов является анализ равновесных изотерм на диаграмме давление — концентрация. Эти зависимости измеряются на установках, подобных схематично изображенной на рис. 9.2.

Определенное количество частиц активированного сплава, составленного, к примеру, из двух элементов, размещают в рабочей камере. Заранее точно определяют количество вещества (моли) сплава. Сначала клапаны *a* и *в* открыты, а клапан *б* закрыт. Сплав дегазируется посредством нагрева до высокой температуры и откачки выделившихся газов с помощью вакуумного насоса.

Затем клапаны *a* и *в* закрывают, а клапан *б* открывают, заполняя емкость водородом при известных давлении и температуре. Так как объем, заполняемый

¹⁾ Важно различать термины «гидратировать» и «гидрировать». Первый обозначает реакцию элемента или радикала с водой, а второй — соединение с водородом.



газом, известен, то при известных давлении и температуре можно определить и массу газа. Клапаны *б* и *в* закрывают, а клапан *а* открывают, водород поступает в рабочую камеру, где происходит его абсорбция сплавом. Это приводит к увеличению температуры засыпки, так как процесс абсорбции экзотермический. Затем система остывает до выбранной начальной температуры, а в рабочей камере устанавливается равновесное давление газа, соответствующее этой температуре.

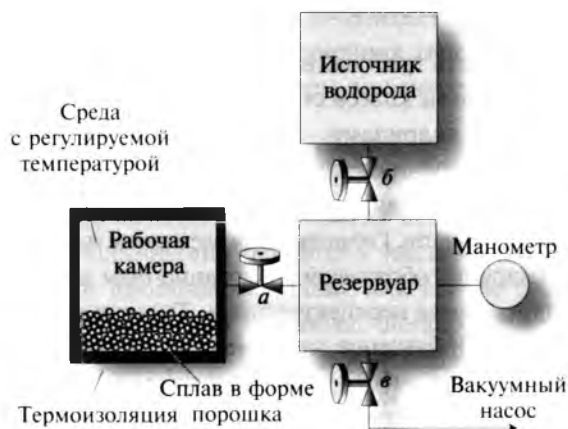


Рис. 9.2. Установка для измерения изотерм давление–состав гидрида

Таким образом, количество водорода, поглощенное частицами сплава, может быть рассчитано, а отношение количества атомов водорода к одному атому металла H/M либо стехиометрический коэффициент x в химической формуле гидрида ABH_x определены. Например, для гидрида $ABH_{0.4}$ отношение H/M составляет $0,4/(1+1) = 0,2$. В приведенных в этой главе диаграммах давление–состав используются оба указанных параметра.

Затем эксперимент повторяют с использованием большего количества водорода и по полученным данным строят зависимость равновесного давления от параметра H/M (или стехиометрического коэффициента x). В самом идеализированном случае полученный график будет выглядеть так, как показано на рис. 9.3.

Твердое вещество в рассматриваемой системе может находиться в одном из нескольких состояний:

- 1) металлический сплав начального состава (так называемая α -фаза);
- 2) одинарный гидрид исходного сплава (β -фаза);
- 3) двойной гидрид исходного сплава (γ -фаза).



При низкой концентрации водорода равновесное давление сильно зависит от x : в этой области водород либо заполняет поры между частицами засыпки, либо образует раствор в частицах сплава, не изменяя его химического состава. Соответствующая область на диаграмме давление–состав называется обедненной.

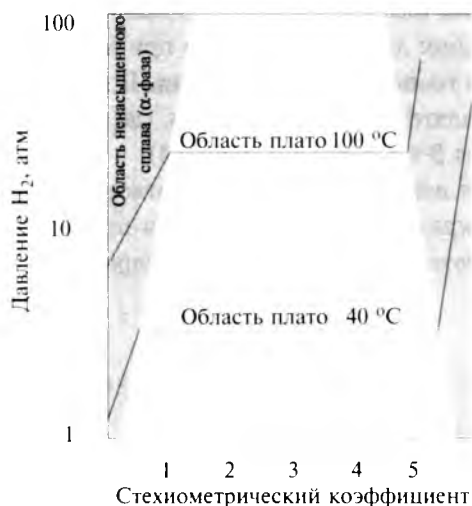


Рис. 9.3. Идеализированная диаграмма давление–состав

При увеличении концентрации на диаграмме наблюдается область плато, в которой равновесное давление практически не зависит от концентрации. Эта область соответствует равновесию между α - и β -фазами. Чем выше концентрация водорода, тем выше доля β -фазы в сплаве и ниже доля α -фазы. В этой области сплав гидрируется, образуя соединение ABH_x . Образование гидрида происходит, потому что осуществление этой химической реакции требует меньшей затраты энергии, чем дальнейшее растворение водорода. Между прореагировавшими частицами сплава ABH_x и негидрированными частицами AB устанавливается равновесие. Чем больше водорода поглотилось, тем больше соотношение между долями гидрида и непрореагировавшего сплава. Точное значение этого соотношения определяется коэффициентом x в химической формуле ABH_x .

Область плато наблюдается до тех пор, пока весь сплав не превратится в гидрид (β -фазу), т. е. будет иметь химическую формулу ABH_x . Если продолжать увеличивать количество водорода, то он начнет образовывать раствор с β -фазой, а давление снова начнет быстро возрастать при увеличении концен-



трации водорода в твердой фазе. Эта область называется насыщенной. В некоторых случаях начинается образование дигидрида (γ -фазы), на PCT -диаграмме наблюдается второе плато.

Реальные диаграммы давление–состав отличаются от идеальной формы зависимости, описанной выше. Фазовый переход между α - и β -фазами осуществляется непрерывно, а не скачкообразно. Плато давления на графике может иметь небольшой наклон, наличие гистерезиса процессов абсорбции и десорбции практически очевидно: давление на плато при абсорбции может оказаться заметно выше давления на плато при десорбции. В некоторых случаях на диаграмме имеется второе плато давления в области, где образуется дигидрид ABH_2 . Второе плато называется β -праймфазой (рис. 9.4).

Различные значения давления на плато соответствуют различным значениям температуры. Ширина плато уменьшается при увеличении температуры. При достижении некоторого значения температуры плато не образуется (рис. 9.5).

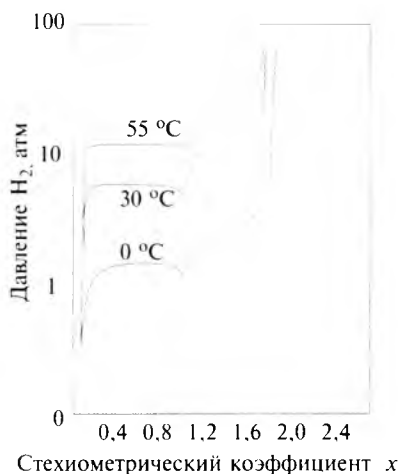


Рис. 9.4. PCT -диаграмма для сплава $TiFe$

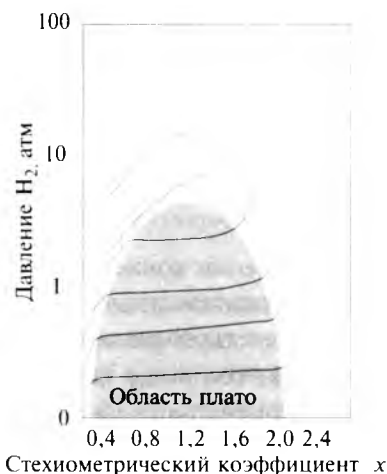


Рис. 9.5. Уменьшение ширины плато при увеличении температуры

На рис. 9.6. показаны зависимости равновесного давления от концентрации связанного водорода, полученные для сплавов с незначительно измененным составом. Как видно из графика, равновесное давление на плато при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ для трех различных сплавов $LaNi_5$, $La_{0.8}Ni_5Nd_{0.2}$ и $La_{0.8}Ni_5Er_{0.2}$ равно 3, 5 и 10 атм соответственно. Таким образом, меняя состав сплава, можно получить требуемые характеристики гидридной системы, в том числе давление на плато.



Только что изготовленный сплав, как правило, не вступает в реакцию с водородом при комнатной температуре, вероятно, из-за наличия на поверхности оксидной пленки.

Для использования большинства сплавов необходимо проводить процедуру активации, которая заключается в нагреве частиц сплава до температур 300-500 °С при высоком вакууме для их дегазации при последующем размещении их в водороде высокой степени очистки.

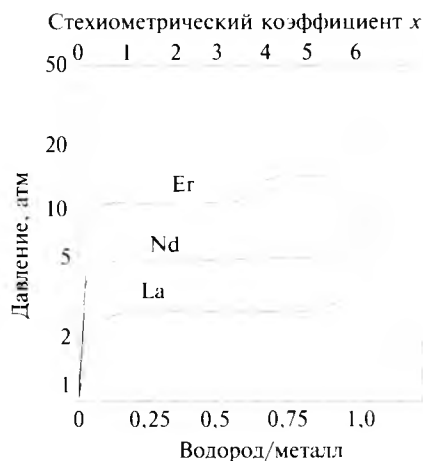


Рис. 9.6. Необходимое давление на плато может быть получено незначительным изменением состава сплава

Очевидно, что постоянная кристаллической решетки гидрида отличается от постоянной решетки исходного сплава, так как абсорбция водорода сопровождается увеличением объема вещества.

Например, для сплава LaNi_5 относительное увеличение объема в процессе сорбции может достигать 25 %. Так как гидрид, как правило, очень хрупкий материал, расширение сплава приводит к тому, что он превращается в мелкий порошок. Разрушение частиц позволяет активировать сплав, так как при этом значительно увеличивается активная поверхность. Сплав TiFe требует основательной активации, а, например, для активации LaNi_5 достаточно небольшого количества циклов абсорбции-десорбции.

Расширение сплава при абсорбции и сжатие при десорбции может создать некоторые технические трудности. Уменьшившиеся при десорбции частицы образуют порошок, который очень плотно заполняет объем реактора, попадая во все его полости. При последующей абсорбции водорода расширяющиеся частицы сплава могут оказывать существенное давление на стенки реактора, создавая в них сильные механические напряжения.



Таблица 9.3. Концентрация водорода в различных гидридах

Вещество	Массовое содержание H_2 в гидриде, %	Массовое содержание H_2 в гидриде, кг/м ³	Плотность энергии, МДж/кг	Плотность энергии, ГДж/м ³
H_2 (жидкость)	100	71	143	10,2
H_2 (газ при 1 атм и 0 °C)	100	0,089	143	0,013
LaH_3	2,1	108	3,0	15,4
MgH_2	7,6	101	10,0	14,4
TiH_2	4,0	153	5,7	21,9
VH_2	3,8	95	3,0	13,6
ZrH_2	2,1	122	3,0	17,4
$LaNi_5H_5$	8,7	89	2,0	12,7
Mg_2NiH_4	3,6	81	4,5	11,6
$TiFeH_{1,95}$	1,85	101	2,6	14,4

Теоретически плотность водорода в гидридах может превышать плотность водорода в жидком состоянии (табл. 9.3). Нужно отметить, однако, что приведенные в таблице значения объемной емкости гидридов, а следовательно, и значения удельной объемной энергии, запасенной в гидриде, являются завышенными, так как объемная плотность гидридного порошка намного меньше плотности самого материала гидрида из-за слипания частиц порошка в засыпке.

Например, реальное значение концентрации водорода в гидриде $LaNi_5H_5$ составляет около 45 кг H_2 /м³, т. е. примерно половину от теоретического значения, указанного в таблице. Тем не менее в расчете на единицу объема гидриды могут аккумулировать примерно то же количество энергии, что и жидкий водород, хотя в расчете на единицу массы это количество составляет лишь несколько процентов от значения, соответствующего жидкому водороду. В таких областях применения, как, например, авиация, где вес системы хранения имеют первостепенное значение, использование гидридов вряд ли станет перспективным способом аккумулирования энергии. Для применения в системах энергопитания железнодорожных локомотивов, речных и морских судов, грузового автотранспорта и автобусов металлогидриды могут оказаться весьма полезны. Наиболее привлекательно их использование на автотранспорте.

Сравним гидрид Mg_2NiH_4 и бензин. В 100 кг гидрида может быть аккумулировано в лучшем случае $3,6 \cdot 143 = 515$ МДж энергии топлива, в то время как в 100 кг бензина количество запасенной энергии достигает 4700 МДж, т. е. почти на порядок больше. Однако КПД бензинового двигателя составляет обычно около 20 %, а КПД водородного топливного элемента — примерно 60 %, что



уменьшает преимущество бензина как топлива. Таким образом, отношение эффективной энергоемкости бензина к энергоемкости гидрида сокращается до трех.

Автомобиль с двигателем на водородном топливном элементе при современных технологиях имеет лучшие весовые характеристики, чем электромобиль с усовершенствованными аккумуляторными батареями.

Еще одной важной с точки зрения практики характеристикой, которую необходимо рассмотреть, является скорость, с которой гидридная система хранения водорода может быть заряжена и разряжена. Очевидно, что эта характеристика определяется кинетикой реакции. Магний имеет относительно низкую плотность, поэтому этот элемент мог бы быть привлекательным для использования в системах хранения, однако при нормальных условиях этот элемент не абсорбирует водород. Кинетика реакции может быть улучшена с помощью использования никеля в качестве катализатора. Добавление даже 5 % никеля заметно ускоряет сорбцию, однако обычно используют гораздо большее количество никеля, как, например, в сплаве Mg_2Ni .

При быстрой зарядке устройства общее количество поглощенного водорода может оказаться меньше, чем при медленной зарядке. Например, поглощение водорода сплавом $FeTi$ с образованием гидрида $FeTiH_{1,6}$ может быть осуществлено достаточно быстро, в то время как для достижения концентрации в гидриде, соответствующей составу $FeTiH_{1,95}$, может потребоваться много часов.

Емкость системы хранения определяется также и максимальной концентрацией водорода, растворенного в материале сплава (твердый раствор водорода в металле называют альфа-фазой). При температуре 298 К нижняя граница плато на графике зависимости равновесного давления от концентрации водорода в твердой фазе для сплава $FeTi$ соответствует гидриду состава $FeTiH_{0,4}$. Для того чтобы извлечь из твердой фазы большее количество водорода, необходимо существенно понизить давление водорода в системе. Таким образом, при осуществлении быстрого цикла зарядки-разрядки этого сплава концентрация водорода в твердой фазе лежит в диапазоне значений, соответствующих гидридам $FeTiH_{0,4}$ и $FeTiH_{1,6}$, а емкость сплава составляет всего 60 % общей его теоретической емкости.

9.4.4.1. Характеристики гидридов металлов¹⁾

Назовем несколько отличительных характеристик материалов, используемых в гидридных системах.

1) Все сплавы, отмеченные торговой маркой HY-STOR, произведены компанией Ener-gics, Inc. Большая часть данных, приведенных в этом параграфе, взята из работы Хьюстона и Сэндрок. В химических формулах символ М обозначает мишметалл — смесь редкоземельных металлов, обычно получаемую из моназитной пыли. Влияние мишметалла на давление на плато сильно зависит от соотношения количества церия и лантана в этой смеси металлов.



Наклон плато

В соответствии с упрощенной термодинамической моделью гидридной системы, описанной в следующем параграфе, плато на зависимости равновесного давления от концентрации должно быть горизонтальным. Однако на практике давление на плато немного увеличивается при увеличении концентрации водорода в твердой фазе.

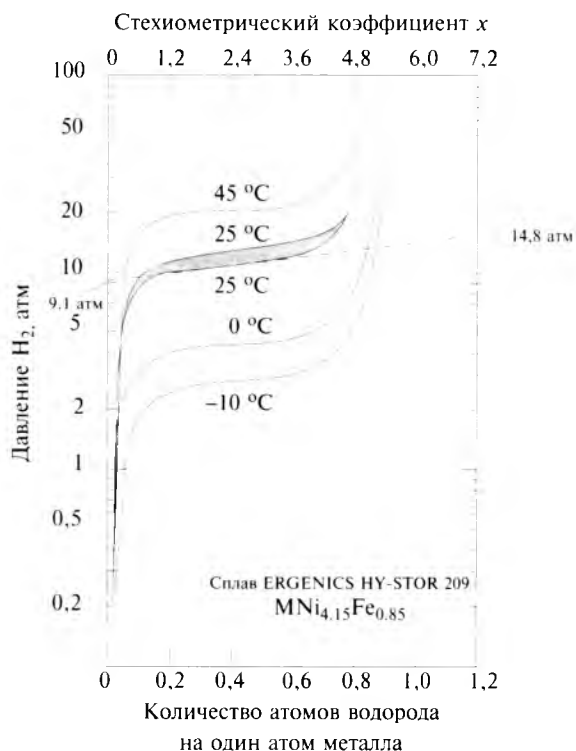


Рис. 9.7. Измерение коэффициента наклона плато на изотерме давление–концентрация

Наклон плато может быть количественно охарактеризован с помощью **коэффициента наклона** $d \ln(p_d)/d(H/M)$, где p_d — давление на плато на изотерме десорбции. На рис. 9.7 пунктирная линия, проходящая через изотерму десорбции, соответствующую 25 °C, пересекает вертикальную линию $H/M = 0$ в точке $p_d = 9,1$ атм, а линию $H/M = 1,2$ в точке $p_d = 14,8$ атм. Тогда

$$\frac{d \ln p_d}{d(H/M)} = \frac{\ln 14,8 - \ln 9,1}{1,2} = 0,41. \quad (14)$$



Это значение коэффициента является приемлемым. Параметр наклона плато равновесного давления для сплава TiFe, например, равен нулю, тогда как у некоторых сплавов кальция значение этого параметра превышает три. При затвердевании сплава (на этапе изготовления) имеет место тенденция к сегрегации, т. е. выделению некоторых элементов, входящих в состав сплава. По-видимому, данное явление — это основная причина возникновения наклона плато, так как с позиций термодинамики зависимость равновесного давления от концентрации водорода для идеально однородного сплава должна иметь горизонтальное плато. Отжиг материала, предшествующий его измельчению, может уменьшить наклон плато. Значения коэффициента наклона и некоторые другие характеристики приведены в табл. 9.4, 9.5 и 9.6.

Гистерезис абсорбции-десорбции

Как отмечалось выше, давление на плато при абсорбции обычно несколько выше, чем при десорбции. Другими словами, наблюдается гистерезис процессов абсорбции и десорбции при циклической зарядке и разрядке сплава (см. рис. 9.7, 9.8, 9.10 и 9.11).

Таблица 9.4. Термодинамические свойства некоторых гидридов металлов

Гидрид	Сплав HY-STOR [*]	ΔH_f , МДж/кмоль H ₂	ΔS_f , кДж/(К·кмоль H ₂)
MNi ₅	204	-20,9	-96,8
Ca _{0,2} M _{0,8} Ni ₅	203	-24,3	-108,7
MNi _{4,15} Fe _{0,85}	209	-25,1	-104,8
Ca _{0,7} M _{0,3} Ni ₅	202	-26,8	-100,4
FeTi	101	-28,0	-106,1
MNi _{4,5} Al _{0,5}	208	-28,0	-104,8
Fe _{0,9} Mn _{0,1} Ti	102	-29,3	-107,0
LaNi ₅	205	-31,0	-107,7
CaNi ₅	201	-31,8	-101,2
LaNi _{4,7} Al _{0,3}	207	-33,9	-106,8
Fe _{0,8} Ni _{0,2} Ti	103	-41,0	-118,8
ZrCr ₂		-46,0	-98,3
Mg ₂ Ni	301	-64,4	-122,3
Mg ₂ Cu	302	-72,8	-142,3
Mg	204	-77,4	-138,3

^{*}HY-STOR является торговой маркой Energics, Inc.



Таблица 9.5. Отклонения от идеальности некоторых гидридов металлов

Гидрид	Сплав HY-STOR	Наклон плато ^{a)} , $\frac{d \ln p_d}{d(H/M)}$	Коэффициент гистерезиса, p_a/p_d
FeTi	101	0,00 ^{c)}	1,89
Fe _{0,9} Mn _{0,1} Ti	102	0,65 ^{d)}	1,85
Fe _{0,8} Ni _{0,2} Ti	103	0,36 ^{c)}	1,05
CaNi ₅	201	0,19	1,17
Ca _{0,7} M _{0,3} Ni ₅	202	3,27	1,11
Ca _{0,2} M _{0,8} Ni ₅	203	0,98	1,48
MNi ₅	204	0,54	5,2
LaNi ₅	205	0,09	1,21
LaNi _{4,7} Al _{0,3}	207	0,48	1,05
MNi _{4,5} Al _{0,5}	208	0,36	1,12
MNi _{4,15} Fe _{0,85}	209	0,43	1,18
Mg ₂ Ni	301	0,02 ^{f)}	—
Mg ₂ Cu	302	0,17 ^{g)}	—

a) — 25 °C, c) — 30 °C, d) — 40 °C, e) — 70 °C, f) — 25 °C, g) — 325 °C.

Таблица 9.6. Максимальное содержание водорода и теплоемкость некоторых гидридов металлов

Гидрид	Сплав HY-STOR	Максимальное содержание водорода		Теплоемкость, Дж/(кг · К)
		$\Delta(H/M)$	массовая доля, %	
FeTi	101	0,90 ^{c)}	1,75	540
Fe _{0,9} Mn _{0,1} Ti	102	0,92 ^{d)}	1,79	540
Fe _{0,8} Ni _{0,2} Ti	103	0,62 ^{e)}	1,21	500
CaNi ₅	201	0,71	1,39	540
Ca _{0,7} M _{0,3} Ni ₅	202	0,96	1,60	500
Ca _{0,2} M _{0,8} Ni ₅	203	0,74	1,08	440
MNi ₅	204	1,01	1,41	420
LaNi ₅	205	1,02	1,43	420
LaNi _{4,7} Al _{0,3}	207	0,95	1,36	420
MNi _{4,5} Al _{0,5}	208	0,83	1,20	420
MNi _{4,15} Fe _{0,85}	209	0,82	1,15	—
Mg ₂ Ni	301	1,31 ^{f)}	3,84	750
Mg ₂ Cu	302	0,75 ^{g)}	2,04	750

c) — 30 °C, d) — 40 °C, e) — 70 °C, f) — 25 °C, g) — 325 °C.

Явление гистерезиса связано с необратимым процессом выделения теплоты вследствие пластической деформации кристаллической решетки, а именно ее расширения при абсорбции и сжатия при десорбции водорода.

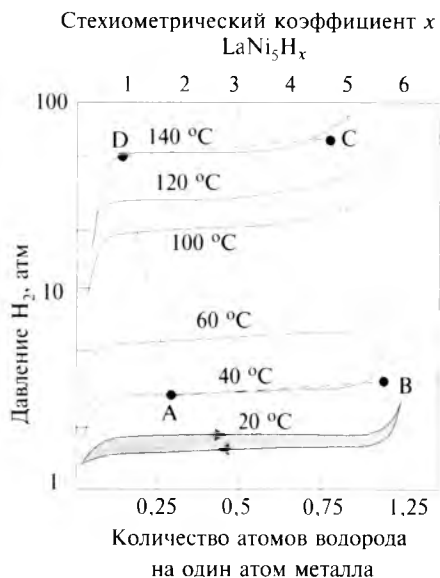


Рис. 9.8. Гистерезис изотерм, описывающих абсорбцию и десорбцию водорода сплавом LaNi_5H_x

Явление гистерезиса количественно характеризуется отношением значений равновесного давления водорода при абсорбции и десорбции при значении $H/M = 0,5$ и обычно температуре 25°C . Принято считать, что это отношение от температуры не зависит.

Полезная емкость

Полезная емкость определяется как изменение количества атомов абсорбированного водорода, приходящихся на один атом металла в гидриде, H/M при изменении давления от значения, в 10 раз превышающего давление на плато, до значения, составляющего 0,1 давления плато. Такой способ определения полезной емкости дает несколько завышенные значения. Более реалистичное значение получается, если существенно сузить диапазон изменения давления.

На рис. 9.9 (сплав $\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}$) давление на плато при температуре 70°C примерно равно 0,9 атм. При давлении в 10 раз больше указанного значения отношение H/M составляет 0,65, а при давлении в 10 раз меньше, чем давление на плато, $H/M = 0,02$. Таким образом, разность $\Delta(H/M) = 0,63$. Другими словами, из 1 кмольа гидрида можно извлечь 0,63 кмольа атомарного водорода (0,63 кг).



Сплав состоит из 0,8 кмоль железа (масса железа $0,8 \cdot 55,8 = 44,6$ кг), 0,2 кмоль никеля (масса никеля $0,2 \cdot 58,7 = 11,7$ кг) и 1 кмоль титана (масса титана 47,9 кг). Итого, 2 кмоль металла имеют массу $44,6 + 11,7 + 47,9 = 104,2$ кг, или 52,1 кг/кмоль. Таким образом, масса десорбированного водорода составляет $0,62/52,1 = 0,012$ (1,2 %) массы гидрида.

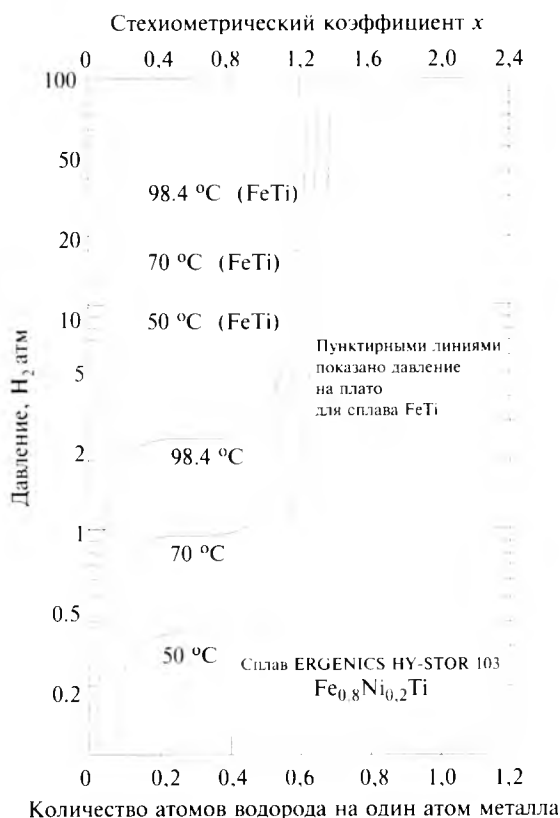


Рис. 9.9. Добавление небольшого количества никеля существенно изменяет свойства сплава FeTi (ср. с рис. 9.4)

Теплоемкость

Гидридные системы активируются путем изменения температуры. Для того чтобы спроектировать такие системы, необходимо иметь информацию о значении теплоемкости различных сплавов. Значения теплоемкости ряда сплавов приведены в табл. 9.6.

Зависимость давления на «плато» от температуры

Температурная зависимость давления водорода на плато определяется термодинамическими свойствами материала. Процесс ее определения подробно



рассмотрен в следующем пункте. Изменения состава сплава, можно получать материалы с требуемыми характеристиками, оптимальными для того или иного применения.

Как видно на рис. 9.4, в широко используемых системах на основе сплава FeTi значение давления на плато при температуре 55 °С превышает 10 атм.

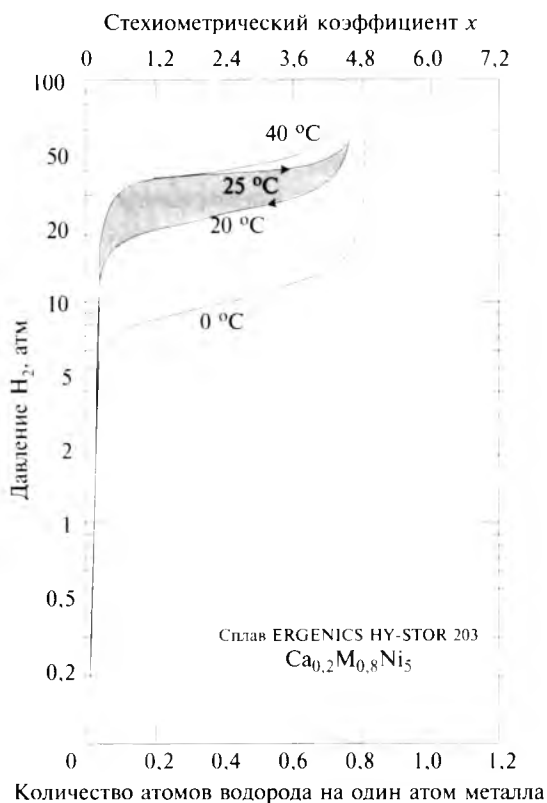


Рис. 9.10. Свойства сплава $Ca_{0.2}M_{0.8}Ni_5$

Если часть атомов железа в сплаве заменить на атомы никеля, можно существенно понизить давление на плато (см. рис. 9.9). Чтобы уменьшить давление до 0,3 атм при 50 °С, достаточно, чтобы доля никеля в сплаве составляла 20 %. Кроме того, использование никеля заметно уменьшает эффект гистерезиса (хотя это не показано на рисунке) и облегчает активацию сплава. Гидридная система на основе сплава $Ca_{0.2}M_{0.8}Ni_5$ при 25 °С характеризуется давлением на плато, равным примерно 30 атм, тогда как для сплава $MNi_{4.15}Fe_{0.85}$, не содержащего кальция, эта величина при том же значении температуры составляет лишь 10 атм



(см. рис. 9.7). Можно снизить давление на плато при комнатной температуре до значения ниже атмосферного, если, например, добавить алюминий в сплав LaNi_5 (рис. 9.11).

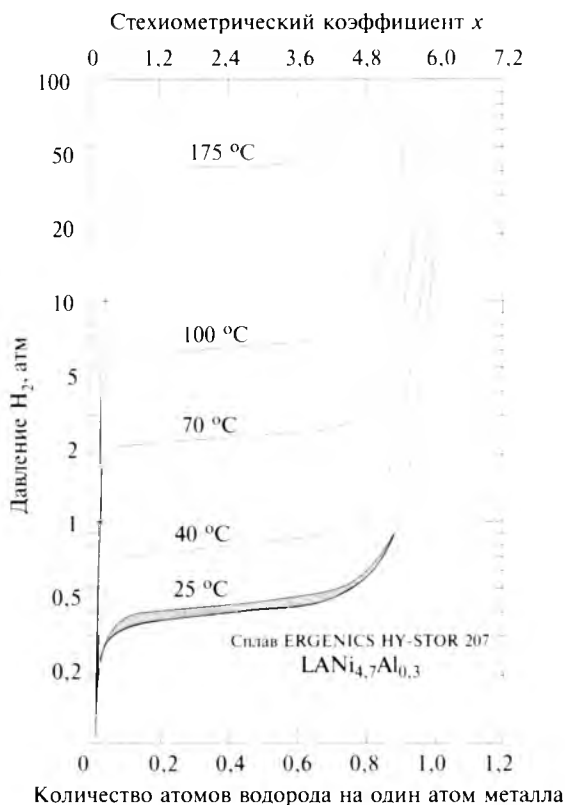


Рис. 9.11. Свойства сплава $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$

Реакция водорода с металлическими соединениями протекает, очевидно, с изменением энтальпии системы: абсорбция водорода является экзотермической реакцией, а десорбция — эндотермической реакцией. Изменение энтальпии может быть определено с помощью методов калориметрии. Чаще всего оно рассчитывается с использованием изотерм, построенных в координатах давление — концентрация связанного водорода.

9.4.4.2. Термодинамика металлогидридных систем

С помощью обработки данных, представленных на рис. 9.4 (только с использованием большего числа изотерм), можно получить эмпирическую зависимость между давлением водорода на плато p , и температурой T :

$$\ln p = 12,7 - 3360 \frac{1}{T}. \quad (15)$$

Это выражение можно представить в форме уравнения Больцмана:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{W_a}{RT}\right) \quad (16)$$

или

$$p = 328 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{28 \cdot 10^6}{RT}\right). \quad (17)$$

Здесь $R = 8314$ Дж/(кмоль $\cdot$ К) — газовая константа. Изменение энтальпии ΔH в реакции гидрирования в данном случае равно $3360 \cdot 8314 = 28$ Дж/(кмоль $\cdot$ К), т. е. близко к значению изменения энтальпии системы в реакции абсорбции, определенному калориметрическим методом при нормальных условиях.

К интерпретации уравнения (15) можно подойти с других позиций. Изменение свободной энергии (энергии Гиббса) (Дж/кмоль) при изотермическом сжатии газа определяется уравнением

$$\Delta G = RT \ln r, \quad (18)$$

где $r = p/p_0$ — фактор сжатия. Если значения давления выразить в атмосферах, а давление отнесения p_0 равно 1 атм, то

$$\Delta G = RT \ln p. \quad (19)$$

Учитывая, что

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = RT \ln p, \quad (20)$$

получим

$$\ln p = -\frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT}. \quad (21)$$

Сопоставив уравнения (15) и (21), выразим значения ΔH и ΔS :

$$\Delta H = -3360 \cdot 8314 = -28 \frac{\text{МДж}}{\text{кмоль}}, \quad (22)$$

$$\Delta S = -12,7 \cdot 8314 = -106 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}. \quad (23)$$

Знак «минус» соответствует процессу абсорбции: значение изменения энтальпии отрицательно, так как реакция абсорбции является экзотермической. Значение изменения энтропии отрицательно, так как атомы водорода в гидриде находятся в более упорядоченном состоянии, чем в газе. Если бы водород находился в гидриде в абсолютно упорядоченном состоянии, изменение энтро-



гии при нормальных условиях было бы равно -130 кДж/(К·кмоль). Сравнивая эти значения, можно сделать вывод, что атомы водорода в гидриде находятся в состоянии, близком к идеальной упорядоченности. Как видно из табл. 9.4, реакция образования различных гидридов металлов имеет приблизительно равные значения ΔS .

Уравнение (21), а также данные, приведенные в табл. 9.4, будут справедливы только в том случае, если изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS не зависят от температуры, наклон плато на зависимости равновесного давления от концентрации равен нулю (давление на плато не зависит от концентрации водорода в гидриде), а гистерезис отсутствует (т. е. давление на плато в процессе абсорбции равно давлению на плато в процессе десорбции). В реальных гидридах эти условия не выполняются, поэтому значения термодинамических функций, указанные в таблице, могут использоваться лишь для первоначальной приблизительной оценки параметров гидридной системы.

Отклонения от идеального поведения системы, описанные в предыдущем абзаце, отображены в табл. 9.5.

При давлении, равном 1 атм, $p/p_0 = 1$, а $\ln(p/p_0) = 0$. Таким образом, из уравнения (21) следует

$$T = \Delta H / \Delta S. \quad (24)$$

Так как все гидриды характеризуются приблизительно одинаковыми значениями ΔS , равными примерно 100 кДж/(К·кмоль), имеем

$$T \approx 10^{-5} \Delta H, \quad (25)$$

или, если выразить изменение энтальпии в мегаджоулях,

$$T \approx 10 \Delta H. \quad (26)$$

Данное соотношение позволяет оценить значение температуры, при котором система гидрид–водород находится в равновесии в области плато при давлении водорода 1 атм. По рассчитанному значению можно судить об устойчивости гидрида. Например, гидриды иттрия и церия являются наиболее устойчивыми соединениями. Для того чтобы равновесное давление на плато достигло 1 атм, указанные гидриды нужно нагреть до температуры около 1400 К.

Равновесное давление на плато можно изменять в нужную сторону, вводя в состав сплава легирующие добавки. Сплав LaNi_4Al характеризуется значением давления водорода на плато, равным $0,002$ атм при температуре 298 К, тогда как для сплава GdNi_5 значение равновесного давления при той же температуре составляет 150 атм. Аналогичным способом, подбирая компоненты сплава, можно получать материалы с практически горизонтальными плато (такие материалы наиболее полезны для использования в гидридных компрессорах и тепловых насосах). Сплавы, в состав которых входит мишметалл, более дешевы.



однако плато на зависимости равновесного давления водорода от концентрации, характеризующее данные сплавы, достаточно сильно отклоняется от горизонтального.

9.5. МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ КОМПРЕССОРЫ ВОДОРОДА

С развитием и усовершенствованием металлогидридных систем возникла возможность создания водородных компрессоров, в конструкции которых отсутствуют подвижные части (за исключением некоторых вентилях и клапанов). В таких компрессорах используется и хранится существенное количество газа, поэтому они могут представлять определенный интерес при осуществлении процессов, в которых необходимо одновременно и сжимать и хранить газ. Например, подобные устройства могут применяться на установках для производства аммиака электролитическим способом, которые получают электроэнергию от непостоянно действующих источников электроэнергии, а также на так называемых водородных газовых станциях.

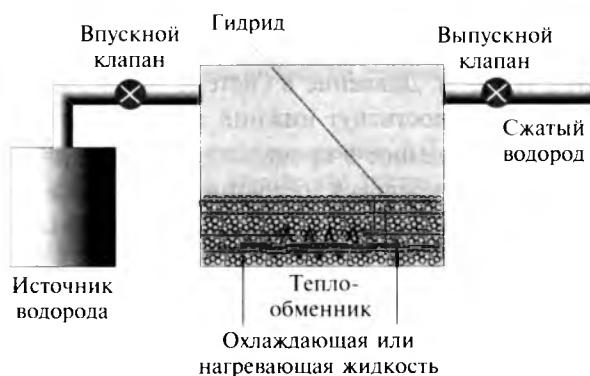


Рис. 9.12. Схема водородного компрессора

Водородный компрессор обычно включает в себя емкость, содержащую металлогидрид, оборудованную теплообменником, в котором циркулирует обогревающая или охлаждающая жидкость (рис. 9.12). Два внешних клапана позволяют регулировать поток газа на входе и выходе компрессора. Нагревание насыщенного водородом гидрида приводит к повышению давления газа. Небольшое изменение температуры может привести к существенному повышению давления газа в силу экспоненциальной зависимости между этими термодинамическими параметрами.

В случае, если компрессор используется в качестве источника водорода, необходимо подводить дополнительно теплоту для компенсации отрицательного



теплового эффекта реакции десорбции и поддержания постоянного давления газа. После того как гидрид отдаст весь запасенный в нем водород, в теплообменник компрессора подается холодная жидкость, которая охлаждает гидрид, что позволяет произвести его зарядку водородом при пониженном давлении.

Для того чтобы лучше понять принцип работы компрессора, обратимся снова к рис. 9.8. Пусть система находится в состоянии насыщения водородом ($x \approx 5$ в формуле LaNi_5H_x) при низкой температуре (40°C). При этих условиях равновесное давление водорода в системе будет равно 0,3 МПа (3 атм). Это состояние системы отмечено на рисунке точкой В. Цикл работы компрессора начинается нагревом гидрида до температуры 140°C (точка С). В этом процессе к системе необходимо подвести количество теплоты $\Delta H_{\text{В} \rightarrow \text{С}}$. Давление свободного водорода повышается до 5 МПа (50 атм), а следовательно, увеличивается количество газа, заполняющего пространство, не занятое гидридом. В процессе нагрева происходит десорбция некоторого количества водорода, поэтому значение x немного уменьшается.

Десорбированный водород выводится из компрессора, при этом температура гидридной системы понижается, так как десорбция протекает с поглощением теплоты. Для того чтобы компенсировать тепловой эффект реакции и поддерживать в компрессоре постоянный уровень температуры 140°C , используется внешний источник теплоты. Давление в системе будет оставаться постоянным до тех пор, пока не будет достигнут нижний предел плато (точка D). Полное количество теплоты, подведенное в процессе десорбции, равно $\Delta H_{\text{С} \rightarrow \text{D}}$.

После того как система перешла в состояние, отмеченное точкой D, управляющее устройство компрессора подает в теплообменник охлаждающую жидкость. Температура уменьшается до 40°C , давление падает до 0,3 МПа, и система переходит в состояние, обозначенное на рис. 9.8 точкой А, при этом значение x немного увеличивается по сравнению со значением в точке D вследствие абсорбции небольшого количества водорода в процессе охлаждения. Для охлаждения системы до указанной температуры необходимо отвести количество теплоты, равное $\Delta H_{\text{D} \rightarrow \text{А}}$.

Затем в систему подается водород, который поглощается при практически неизменяющемся давлении, немного превышающем 0,3 МПа, до тех пор, пока цикл не замкнется в точке В. В процессе перезарядки системы водородом охлаждающая жидкость отводит количество теплоты, равное $\Delta H_{\text{А} \rightarrow \text{В}}$.

Для приблизительной оценки максимально возможного КПД компрессора учтем, что полезная работа, производимая компрессором, определяется процессом изотермического¹⁾ сжатия водорода при увеличении давления от значения $p_{\text{А}}$ до значения $p_{\text{С}}$:

¹⁾ Хотя температура газа на выходе компрессора немного превышает температуру газа на входе, эта разница температур, как правило, настолько мала, что ею можно пренебречь.



$$W = RT_A \ln \frac{p_C}{p_A}, \quad (27)$$

а подведенная к системе энергия — в основном тепловым эффектом реакции десорбции $\Delta H_{C \rightarrow D}$. Таким образом,

$$\eta = \frac{RT_A \ln(p_C/p_A)}{\Delta H_{C \rightarrow D}}. \quad (28)$$

Пример

Гидридная система на основе сплава LaNi_5 используется для сжатия водорода от 0,3 до 0,5 МПа, при этом температура газа изменяется от 40 до 140 °С. Работа, производимая компрессором в процессе сжатия,

$$W = 8314(273 + 40) \ln \frac{0,5}{0,3} = 7,3 \text{ МДж/кмоль}. \quad (29)$$

Изменение энтальпии в процессе десорбции равно 30,2 МДж/кмоль. Таким образом, теоретический КПД определяется как

$$\eta = 7,3/30,2 = 0,24, \text{ или } 24\%. \quad (30)$$

Реальный КПД цикла оказывается существенно ниже, чем рассчитанный выше. Завышенное значение коэффициента полезного действия получается по следующим причинам.

1. В расчете не учтено количество теплоты, равное $\Delta H_{B \rightarrow C}$, необходимое для разогрева системы от 40 до 140 °С. Это количество теплоты определяется следующими составляющими:

1.1. Теплотой, выделяющейся при десорбции некоторого количества водорода. Количество выделившейся теплоты пропорционально энергии образования гидрида и массе десорбированного водорода. Количество десорбированного водорода, в свою очередь, определяется уровнем давления в системе и относительной долей «мертвых зон» в рабочем объеме компрессора, размер которых зависит от диаметра частиц и плотности их упаковки в засыпке. Обычно на долю «мертвых зон» приходится до 60 % объема засыпки. На рис. 9.8 стехиометрические коэффициенты изменяются так, как указано в табл. 9.7.

Таблица 9.7. Значения стехиометрических индексов в различных точках цикла компрессора

Точка цикла	Стехиометрический индекс
A	1,75
B	5,64
C	4,69
D	0,80



Продолж. примера

Отметим, что разность значений стехиометрического коэффициента x в точках С и D такая же, как и между точками В и А, так как количество десорбированного водорода должно быть равно количеству абсорбированного водорода.

Количество водорода (кмоль), прокачанного за один цикл, в расчете на 1 кмоль сплава равно $\frac{1}{2}(x_C - x_D)$. Так как молекула водорода двухатомная, в приведенном соотношении появляется коэффициент $\frac{1}{2}$. В рассматриваемом примере расчет по указанной формуле дает значение 1,95 кмоль.

Количество водорода десорбированного при повышении температуры, равно $\frac{1}{2}(x_B - x_C)$, или для данного примера 0,48 кмоль. Таким образом, для прокачки 1 кмоль водорода к системе необходимо подвести $(0,48/1,95)30,2 = 7,4$ МДж, что понижает КПД компрессора до $7,3/(30,2 + 7,4) = 0,194$ (19,4 %).

1.2. Теплотой, затраченной на разогрев гидрида от 40 до 140 °С. Теплоемкость многих металлов и сплавов приблизительно равна 30 кДж/кмоль. Теплоемкость гидрида может быть немного выше. Для прокачки 1 кмоль водорода необходимо приблизительно 0,5 кмоль сплава. Затраты теплоты на повышение температуры сплава равны $0,5 \cdot 30(140 - 40) = 1,5$ МДж/кмоль водорода. С учетом этого факта новое значение КПД равно $7,3/(30 + 7,4 + 1,5) = 0,188$, или 18,8 %.

1.3. Теплотой, затраченной на разогрев корпуса самого компрессора.

2. В приведенном выше расчете не учтены также тепловые потери в окружающую среду. Используемое оборудование должно быть хорошо теплоизолировано для уменьшения этих потерь. Увеличение размера корпуса компрессора, а значит, и повышение теплоемкости системы приводит к увеличению объема в расчете на единицу внешней поверхности и уменьшает тепловые потери. Большие компрессоры работают с меньшими тепловыми потерями.

3. В расчет не принимался тот факт, что температура греющей жидкости должна быть выше температуры гидрида. Между стенками теплообменника должна быть разность температур. Таким образом, перепад температур в гидриде оказывается меньше, чем в теплоносителе.

4. Не учитывался гистерезис. Как указывалось выше, значение равновесного давления на плато при абсорбции оказывается выше соответствующего значения при десорбции на величину Δp . Две 20-градусные изотермы, приведенные на рис. 9.8, демонстрируют это явление. Площадь на графике, ограниченная изотермами абсорбции и десорбции, определяет потери энергии. Так как величина Δp практически не зависит от давления, при низких температурах, когда абсолютный уровень равновесного давления уменьшается, важно учитывать гистерезис изотерм равновесного давления.

Лабораторные образцы компрессоров, в которых используется сплав LaNi_5 , имеют КПД около 6 %, что говорит о том, что существенную часть потерь составляют явления второго порядка. По эффективности гидридные компрессоры заметно уступают механическим компрессорам водорода, КПД которых обычно не ниже 60 %. Однако в гидридных компрессорах можно использовать энергию низкопотенциальных источников теплоты, имеющуюся, например, на тепловых электростанциях.



Использование LaNi_5 в качестве рабочего сплава обусловлено его высокой сорбционной емкостью, быстрой кинетикой реакции, оптимальным значением равновесного давления на плато, выгодной шириной рабочего диапазона давлений.

Одновременное использование трех устройств описанного выше типа позволяет обеспечить непрерывную подачу водорода. Устройства объединяют в единую систему таким образом, что пока один из компрессоров работает в режиме подачи водорода (разрядки), два других заряжаются. Обычно процесс зарядки одного устройства занимает не менее 10 мин.

9.6. МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ НАСОСЫ

Процесс поглощения водорода гидридом протекает с выделением теплоты, поэтому гидридную систему можно использовать в качестве теплового насоса.

Рассмотрим схему теплового насоса, представленную на рис. 9.13. Предположим, что необходимо передать количество теплоты Q_C от холодного источника, имеющего температуру T_C , к окружающей среде, имеющей более высокую температуру T_R .

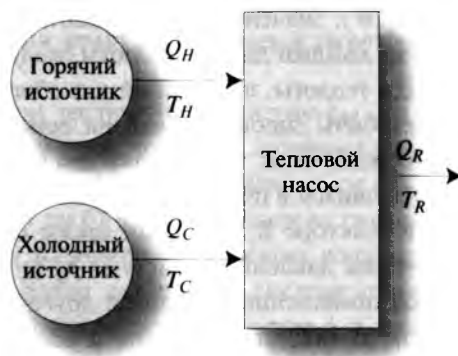


Рис. 9.13. Термический тепловой насос

Так как самопроизвольно теплота не передается от холодного источника к горячему, для осуществления процесса необходимо затратить дополнительное количество (тепловой) энергии Q_H , взятое от горячего источника. Тогда полное количество теплоты, переданное окружающей среде,

$$Q_R = Q_C + Q_H. \quad (31)$$



Холодным источником может служить, например, холодный воздух снаружи дома зимой, тогда как горячим источником может быть аккумулятор солнечной энергии, сжигаемое топливо или электрический обогреватель. Теплота Q_R может использоваться для обогрева дома.

В случае, если все указанные выше процессы передачи теплоты будут протекать обратимо, можно записать

$$\frac{Q_R}{T_R} = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_H}{T_H}, \quad (32)$$

а КПД данного процесса будет равен КПД цикла Карно:

$$\eta_{\text{Карно}} = \frac{Q_R}{Q_H} = \frac{1 - T_C}{1 - T_R} \frac{T_H}{T_H}. \quad (33)$$

Если температура холодного воздуха равна 0°C (273 К), температура в доме — 25°C (298 К) и температура горячего источника — 100°C (373 К), то идеальный КПД (КПД цикла Карно) теплового насоса

$$\eta_{\text{Карно}} = \frac{1 - 273}{1 - 298} \frac{373}{298} = 3,2. \quad (34)$$

Чтобы избежать лишних обсуждений вопроса, почему коэффициент полезного действия оказывается больше единицы, данную величину называют коэффициентом преобразования энергии (COP). Значение коэффициента преобразования энергии, равное 3,2, означает, что на каждый джоуль теплоты, полученной от горячего источника, приходится 3,2 Дж теплоты, переданной для обогрева дома.

Тепловой насос может быть спроектирован на основе использования двух гидридов с подходящими свойствами. Рассмотрим два гидридных реактора, один из которых (реактор В) находится в помещении при комнатной температуре T_R . Гидрид, содержащийся в реакторе В, подобран таким образом, чтобы при некотором начальном значении давления в системе p_0 он был полностью насыщен водородом. Снаружи помещения находится другой реактор — реактор А, соединенный с реактором В так, что давление в обоих реакторах одинаково и равно p_0 . Сплав для реактора А выбран так, что хотя он находится и при более низкой температуре (температуре холодного воздуха снаружи помещения T_C), весь водород полностью десорбируется.

В качестве примера примем следующие значения параметров:

Температура в помещении T_R	300 К
Температура наружного воздуха T_C	270 К
Температура горячего источника T_H	400 К
Изменение энтропии при абсорбции (сплав А) ΔS	$-110 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кмоль } \text{H}_2}$

Изменение энтропии при абсорбции (сплав В) $\Delta S \dots\dots\dots -110 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кмоль } \text{H}_2}$

Изменение энтальпии при абсорбции (сплав А) $\Delta H \dots\dots\dots -26 \frac{\text{МДж}}{\text{кмоль } \text{H}_2}$

Изменение энтальпии при абсорбции (сплав В) $\Delta H \dots\dots\dots -30 \frac{\text{МДж}}{\text{кмоль } \text{H}_2}$

Используя уравнение (21), можно рассчитать, что давление на плато сплава А при температуре 270 К составит 5,2 атм, а сплава В при температуре 300 К — 3,3 атм.

Предположим, что начальное давление водорода в системе $p_0 = 4$ атм. Это давление выше, чем давление на плато сплава В, поэтому гидрид насыщен водородом. При этом давление, равное 4 атм, меньше, чем давление на плато сплава А, вследствие чего сплав А практически не содержит абсорбированного водорода (т. е. находится в состоянии α -фазы).

На первом шаге цикла реактор А переносят в помещение, таким образом его температура повышается до значения T_R . Затем от горячего источника к реактору В подводится количество теплоты, равное ΔH_B , что приводит к повышению температуры реактора до значения T_H . В реакторе В начинается десорбция водорода. Давление водорода в системе повышается до значения, при котором начинается абсорбция водорода сплавом, расположенным в реакторе А. Вследствие абсорбции реактор А отдает в окружающую среду количество теплоты, равное ΔH_A .

В нашем примере при увеличении температуры сплава В до 400 К давление на плато повышается до 67 атм, тогда как давление на плато сплава при температуре $T_R = 300$ К составляет 16 атм. На самом деле давление водорода в системе не может повыситься до 67 атм. При нагреве сплава В (30 МДж на 1 кмоль от горячего источника) начинается десорбция водорода и давление в системе начинает повышаться. Когда давление в системе становится немного больше 16 атм, водород начинает поглощаться сплавом А и давление остается постоянным на протяжении всего процесса абсорбции вплоть до насыщения сплава А водородом. Процесс протекает с выделением 26 МДж теплоты на каждый киломоль поглощенного водорода. Выделившаяся теплота расходуется на нагрев воздуха в помещении.

На втором шаге цикла реактор В удаляют от горячего источника, а реактор А размещают снаружи помещения. Температура реактора В уменьшается до значения T_R , а температура реактора А — до значения T_C . Эти значения температуры соответствуют тем начальным значениям, при которых сплав В находится в насыщенном состоянии, а сплав А полностью десорбирует запасенный водород. Поглощение водорода сплавом В приводит к выделению количества теплоты,



равного ΔH_B , которое расходуется на нагрев воздуха в помещении, а десорбция водорода в реакторе А сопровождается поглощением количества теплоты, равного ΔH_A , из окружающей среды.

На этом шаге цикла равновесное давление на плато сплава В понижается до 3,3 атм, тогда как давление в системе в начальный момент равно 16 атм. Происходит поглощение водорода, а тепловой эффект реакции абсорбции (30 МДж/кмоль) отдается воздуху в помещении.

После того как сплав В десорбирует весь водород, цикл завершается. Таким образом, на нагрев помещения получено ΔH_A теплоты от реактора А на первом шаге цикла и ΔH_B теплоты от реактора В на втором шаге цикла. Количество теплоты, переданное на первом шаге, получено от холодной окружающей среды вне помещения, а теплота, переданная на втором шаге цикла, получена от горячего источника.

Коэффициент преобразования энергии определяется соотношением

$$\text{COP} = \frac{\Delta H_B + \Delta H_A}{\Delta H_B} = 1 + \frac{\Delta H_A}{\Delta H_B}. \quad (35)$$

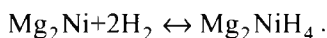
Воздуху в помещении передано 26 МДж теплоты от сплава А на первом шаге цикла и 30 МДж теплоты от сплава В на втором шаге. Таким образом, полное количество теплоты, израсходованное на обогрев помещения, составляет 56 МДж, при том, что от горячего источника было получено только 30 МДж. Коэффициент преобразования энергии равен $56/30 = 1,86$.

Понятно, что нет необходимости физически перемешать реакторы, попеременно располагая их снаружи и внутри помещения. Достаточно организовать на соответствующих шагах цикла циркуляцию холодного наружного и нагреваемого внутреннего воздуха через теплообменники, расположенные в реакторах.

Система, подобная описанной в данном параграфе, очевидно, может использоваться также в качестве холодильной установки.

ЗАДАЧИ

9.1. Сплав Mg_2Ni вступает в реакцию с водородом, которая описывается следующим уравнением:



Изменения термодинамических свойств системы в реакции абсорбции:

$$\Delta H_f^\circ = -64,4 \text{ МДж/кмоль } \text{H}_2, \Delta S_f^\circ = -122,3 \text{ кДж/(К·кмоль } \text{H}_2).$$

Относительные атомные массы веществ: водород — 1; магний — 24,3; никель — 58,7.



Для ответа на приведенные ниже вопросы считайте, что все значения давления относятся к области плато.

1. Чему равно давление диссоциации при температуре 300 К?
2. При какой температуре равновесное давление будет равно 1 МПа?
3. Определите массовые доли элементов в сплаве Mg_2Ni .
4. В сосуде объемом 1000 см^3 находится 1,56 кг гидрида Mg_2NiH_4 . Плотность гидрида равна 2600 кг/м^3 . Насыщенный гидрид помещают в вакуумированный сосуд. Температуру повышают до 400°C , при этом весь десорбированный водород остается в сосуде. Определите, какая масса водорода десорбируется при этих условиях. Какая масса водорода останется в связанном состоянии в гидриде?
5. Рассчитайте, какое количество теплоты необходимо подвести к системе, чтобы десорбировать оставшийся водород. При расчете примите, что десорбция останавливается, когда состав гидрида соответствует эмпирической формуле $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0,4}$. Десорбированный водород отводится из сосуда, в котором таким образом поддерживается постоянное давление.
6. Оцените теоретический КПД компрессора, созданного на основе описанного выше сосуда, если водород поступает в него при давлении 10^5 Па и температуре 85°C , а давление газа на выходе из компрессора должно быть равно 5 МПа. Всеми потерями можно пренебречь.

9.2. На рис. 9.8 (см. основной текст) показаны изотермы равновесного давления для реакции водорода со сплавом LaNi_5 . Предположим, что в области плато изотермы расположены горизонтально, т. е. давление не зависит от доли связанного водорода. Предположим также, что при 40°C давление равно 0,3 МПа, а при 140°C — 5 МПа.

В сосуд под давлением поместили 1 кг гидрида LaNi_5H_5 и нагрели до 140°C . Водород медленно десорбируется. Процесс останавливается, когда состав гидрида соответствует формуле LaNi_5H_2 .

Молекулярные массы лантана и никеля равны соответственно 138,9 и 58,7 кг/кмоль.

Изменение энтальпии системы для рассматриваемой реакции абсорбции $\Delta H = -32,6 \text{ МДж/кмоль } \text{H}_2$, а изменение энтропии — $\Delta S = -107,7 \text{ кДж/(К} \cdot \text{кмоль } \text{H}_2)$.

1. Для поддержания постоянной температуры системы, равной 140°C , нужно ли охлаждать гидрид или, наоборот, теплоту необходимо подводить к системе?
2. Каким количеством теплоты (МДж) система должна обмениваться с окружающей средой, чтобы обеспечить процесс десорбции?



3. Чему равно изменение энтропии системы при десорбции? Можно считать, что величина ΔS от температуры не зависит. В процессе десорбции энтропия системы увеличивается или уменьшается?
4. Какая масса водорода может быть десорбирована при заданных условиях?

9.3. Необходимо осуществить транспортировку водорода. Предлагается рассмотреть два возможных способа:

1. Транспортировка сжиженного водорода.
2. Преобразование водорода в аммиак. Затем, когда появится необходимость в использовании водорода, аммиак может быть каталитически разложен, при этом будет восстановлено 85 % водорода. Для разложения 1 кг аммиака необходимо затратить 46,2 МДж энергии.

Определите, какой из указанных способов является энергетически более выгодным.

9.4. Результаты калориметрических измерений показали, что при взаимодействии сплава АВ с водородом образуется гидрид АВН и при этом выделяется 18,7 МДж теплоты в расчете на 1 кмоль прореагировавшего водорода. Производитель этого сплава интересуется, целесообразно ли транспортироваться гидрид, насыщенный водородом, внутри обычного баллона под давлением, рассчитанного на давление 200 атм. В процессе транспортировки баллон может находиться под прямыми солнечными лучами. Не привлекая дополнительную информацию о свойствах гидрида, какой совет вы дадите производителю сплава? Можете ли вы определить максимальную температуру, при которой транспортировка гидрида будет безопасной?

9.5.

1. Оцените изменение энтальпии в реакции абсорбции водорода, если равновесное давление на плато для сплава-сорбента при температуре 0 °С равно 1 атм.
2. Оцените изменение энтальпии в реакции абсорбции водорода, если равновесное давление на плато для сплава-сорбента при температуре 30 °С равно 1 атм.

Предположим, что сплав А имеет температуру окружающей среды 0 °С (например, находится в контейнере на открытом воздухе), а сплав Б имеет комнатную температуру 28 °С (находится в помещении). Контейнеры, в которых расположены указанные сплавы, соединены трубопроводом, таким образом, давление газа в обоих контейнерах одинаково. Количество водорода в системе таково, что при полном насыщении водородом одного сплава, из другого сплава газ полностью десорбирован.



3. Определите, какое давление газа установится в системе при этих условиях.
4. Какой из сплавов поглотит большую часть водорода?
5. Чему равно равновесное давление на плато? Чему равно действительное давление водорода?

Предположим, что в теплообменнике, установленном в контейнере со сплавом Б, циркулирует горячая вода, которая нагревает сплав до температуры $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее эта температура сплава остается постоянной.

6. Какое давление установится в системе, и что произойдет с обоими сплавами?
7. Как изменится состояние системы, если температуру сплава Б снова понизить до $28\text{ }^{\circ}\text{C}$?
8. Рассчитайте количество теплоты, которое нужно подводить или отводить от системы в процессе ее работы, а также соответствующие значения температуры. При расчете не учитывайте теплоту, не связанную с протеканием химической реакции (например, не учитывайте количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы).
9. Какое количество теплоты (в расчете на 1 кмоль водорода) будет отдано в окружающую среду при температуре системы $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ в полном цикле изменения температуры, описанном выше?
10. Какая доля этого количества теплоты должна быть получена от горячего источника?
11. Рассчитайте коэффициент преобразования энергии рассмотренного теплового насоса, то есть отношение количества теплоты, отданной в окружающую среду при $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ к количеству теплоты, полученному от горячего источника.

9.6. Разработанные недавно бинарные сплавы, образующие при взаимодействии с водородом обратимые моногидриды, являются перспективным материалом для хранения водорода. Ниже приведены характеристики системы, построенной на основе такого бинарного сплава.

молекулярная масса сплава 88 кг/кмоль ;
плотность сплава 8900 кг/м^3 ;
энтальпия образования гидрида $-26,9\text{ МДж/кмоль H}_2$;
изменение энтропии в процессе сорбции водорода $-200\text{ кДж/(K} \cdot \text{кмоль H}_2)$;
тип изотермы: одиночное плато;
теплоемкость сплава $200\text{ Дж/(K} \cdot \text{кг)}$;
теплоемкость водорода и контейнера со сплавом: пренебрежимо мала;
теплоемкость воды $4180\text{ Дж/(K} \cdot \text{кг)}$;
плотность водорода $0,089\text{ кг/м}^3$.

В контейнер размером $10 \times 10 \times 10\text{ см}$ поместили $2,5\text{ кг}$ активированного сплава в форме мелкодисперсного порошка при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.



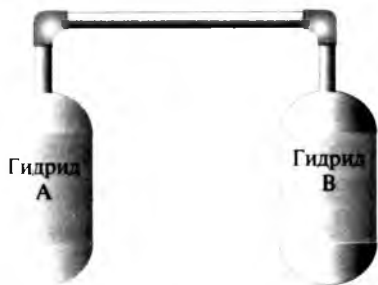
Систему необходимо сконфигурировать таким образом, чтобы сплав находился в насыщенном состоянии, а давление газа соответствовало давлению на плато. Для этого будем фиксировать изменение давления в контейнере со сплавом при подаче в него водорода. Сначала давление возрастает, затем выходит на горизонтальное плато и остается постоянным до тех пор, пока сплав не достигнет насыщения. Продолжим подавать водород, чтобы пройти указанную точку, а затем, отключив источник водорода, будем удалять водород из контейнера, пока давление снова не понизится до значения, равного давлению на плато, определенному ранее. В течение всего процесса температура поддерживается постоянной и равной $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для наполнения контейнера используется источник водорода, обеспечивающий давление газа на выходе, равное 5 атм. Газ подается в течение достаточно длительного времени, поэтому в системе устанавливается равновесие. Теплота в данном процессе при необходимости подводится и отводится таким образом, что в конце процесса температура остается равной начальному значению $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, а давление — 5 атм. Затем отключаем источник водорода. Давление внутри контейнера остается равным 5 атм. Открываем клапан и стравливаем водород, отслеживая изменение давления в контейнере. Как только давление перестает меняться, закрываем клапан.

1. Определите, какая масса водорода теряется при стравливании давления в контейнере.
2. Какая масса водорода осталась в контейнере? Выразите потери водорода в процентном отношении к общей массе водорода в контейнере.
3. Чему равно давление газа в контейнере?

Теперь контейнер поместили в емкость с водой при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. В емкости содержится 0,3 л воды. Сама емкость полностью теплоизолирована. Теплоемкостью стенок емкости можно пренебречь.

4. Рассчитайте температуру, которая установится в емкости с водой после достижения термического равновесия.



9.7. Изобретатель предлагает следующий проект устройства для охлаждения напитков на пикнике. Устройство состоит из двух прочных емкостей (типа портативных газовых баллонов), одна из которых (емкость А) может быть рас-



положена внутри пластикового ящика, в котором помещается 12 банок пива, а другая (емкость Б) — снаружи ящика и может быть нагрета с помощью огня. Емкости соединяются трубкой (см. рисунок). Каждая емкость наполнена определенным сплавом, способным поглощать водород. Сорбент в емкости А представляет собой сплав титана с железом TiFe. Необходимо подобрать сорбент для размещения в емкости Б. Когда емкости находятся при одинаковой температуре 298 К, водород из сплава А полностью десорбирован, а сплав Б, наоборот, насыщен газом.

1. Какими свойствами должен обладать сплав Б? Установите соотношение между термодинамическими свойствами обоих сплавов.
2. Какой из сплавов из приведенной ниже таблицы может быть использован в качестве сплава Б в описанном устройстве?

Гидрид	ΔSH , МДж/кмоль	ΔS , кДж/(К · кмоль)
AB	–21,0	–96,5
CD	–26,1	–99,4
EF	–27,9	–106,8
GH	–32,1	–101,8
IJ	–32,6	–110,5
KL	–33,4	–98,3

Для того чтобы система начала работать, емкость А помещают в сосуд с водой при температуре 25 °С. Воду в сосуде необходимо периодически менять, чтобы поддерживать указанную температуру. Емкость Б помещают над пламенем костра, при этом десорбированный водород по трубке поступает в емкость А, где поглощается до тех пор, пока гидрид не достигнет насыщения. Затем емкость А опускают в ящик, в котором находятся банки с пивом по 0,35 л. Для уменьшения термического сопротивления в ящик залито 4,5 л воды.

Емкость Б охлаждают до температуры 298 К, возвращая систему в начальное состояние. Теплота, которая необходима для десорбирования водорода из сплава А, будет отобрана от среды, в которой находится емкость А. Это позволит охладить 12 банок пива до температуры 10 °С.

Предположим, что термодинамические свойства пива близки к свойствам воды, по крайней мере теплоемкости этих жидкостей отличаются мало. Важно, чтобы пластиковая коробка была хорошо теплоизолирована. Предположим, что в процессе рассматриваемого цикла состав гидрида А изменяется от $\text{TiFeH}_{0,95}$ до $\text{TiFeH}_{0,4}$. Атомные массы титана и железа равны соответственно 47,9 и 55,8 кг/кмоль.



3. Определите минимальную массу сплава TiFe, необходимую для реализации описанного процесса.

9.8. Две емкости соединены трубкой. Емкость А содержит сплав TiFe и имеет температуру 300 К, а в емкости Б находится сплав CaNi₅ при температуре 350 К. Система заполнена водородом под давлением 4 атм.

В какой емкости находится большая часть газа? Пожалуйста, не гадайте, а воспользуйтесь термодинамическими свойствами сплавов, приведенными в табл. 11.4 в основном тексте.

9.9. Рассмотрим сосуд, в котором находится сплав-накопитель водорода АВ.

Параметры сосуда:

- объем 200 см³;
- термоизоляция адиабатическая;
- теплоемкость пренебрежимо мала.

Свойства сплава:

- молекулярная масса 120 кг/кмоль;
- масса 200 г;
- теплоемкость 1700 Дж/(К·кг).

Свойства гидрида:

- тепловой эффект реакции образования гидрида АВН (абсорбции) –30,0 МДж/кмоль Н₂;
- изменение энтропии в результате абсорбции –110 кДж/(К·кмоль Н₂);
- плотность (для состава АВН_{0,9}) 1600 кг/м³;

Параметры системы:

- начальная температура 300 К;
- начальное давление водорода равновесное.

В сосуд подается водород. Подача газа прекращается, когда количество поглощенного водорода будет соответствовать формуле АВН_{0,9}.

При каком минимальном давлении газа можно осуществить этот процесс? Какое количество водорода окажется в сосуде?

9.10. Сосуд с идеально теплоизолированными стенками имеет внутренний объем 100 см³ и содержит 240 г сплава АВ в виде порошка, который образует моногидрид АВН. Термодинамические характеристики процесса абсорбции следующие:

- $\Delta H = -28$ МДж/кмоль Н₂;
- $\Delta S = -100$ кДж/(К·кмоль Н₂);



теплоемкость $c_p = 400 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{кг})$;
молекулярная масса сплава 150 кг/кмоль ;
плотность сплава 8000 кг/м^3 ;
объемная плотность порошка 4000 кг/м^3 .

Сосуд был заполнен водородом при давлении 10 атм. Вся система имеет температуру 30°C .

1. Водород откачивается из сосуда. Определите, какую массу газа можно откачать, чтобы при этом температура гидрида не изменилась. Напоминаем, что сосуд находится при адиабатных условиях. Теплообмен, обусловленный работой, которую может совершить десорбированный газ, осуществляется за пределами сосуда и не влияет на его температуру.
2. Если из сосуда откачать большее количество водорода, это приведет к охлаждению гидрида. Предположим, что теплоемкость самого сосуда пренебрежимо мала. Какое количество водорода откачено из сосуда, если давление в нем упало до 1 атм?
3. Чему равно значение x в формуле ABH_x , определяющей состав гидрида, по окончании описанного выше процесса десорбции?

9.11. В экспериментах Понса и Флейшмена по холодному синтезу использовалась электрохимическая ячейка, состоящая из палладиевого отрицательного электрода и платинового положительного электрода. Электролитом служил концентрированный раствор LiOH в тяжелой воде D_2O . Палладиевый электрод представлял собой цилиндрический стержень диаметром 1,2 см и длиной 10 см. Перед проведением эксперимента стержень подвергался полной дегазации с помощью нагревания в вакууме. Когда через ячейку протекал электрический ток силой 0,5 А, каких-либо необычных явлений не наблюдалось. Происходил обычный электролиз с выделением дейтерия на палладиевом и кислорода на платиновом электродах. Для обеспечения непрерывности процесса в ячейку постоянно поступало некоторое количество тяжелой воды.

В некоторых редких случаях, как описывают авторы эксперимента, при проведении электролиза в течение длительного времени неожиданно начинает выделяться значительное количество теплоты (73 Вт в описанном авторами случае). Эта мощность тепловыделения сохранялась на протяжении 120 ч, после чего ячейка была отключена от источника питания.

Если сравнить энтальпии образования различных соединений с палладием, то можно обнаружить, что наибольшее значение имеет энтальпия образования гидроксида палладия, равная 706 МДж/кмоль . Известно, что атомная масса палладия равна 106 кг/кмоль , а его плотность — 12 г/см^3 .

Можно ли доказать, что выделяемая энергия имеет нехимическое происхождение?



Для объяснения задержки в тепловыделении, наблюдаемой в экспериментах, предположим, что слияние молекул дейтерия происходит с высокой скоростью только в том случае, если дейтерий имеет достаточную плотность, а это имеет место при условии полного насыщения палладия дейтерием и образования дидейтерида палладия. С учетом сказанного определите, как долго проработает ячейка, прежде чем начнется интенсивное тепловыделение.

ГЛАВА 10

СОЛНЕЧНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

10.1. ПРИРОДА СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Солнечное излучение характеризуется широким спектральным диапазоном — от радио волн до гамма-излучения. Наши глаза воспринимают менее 1/8 части этого спектрального интервала. Диапазон от 100 до 750 ТГц (от 750 до 400 нм) по очевидным причинам называется видимым спектром, на него приходится около 45 % от всей излучаемой Солнцем энергии. На расстоянии 1 а.е. от Солнца плотность потока его излучения составляет 1360 Вт/м². Эта величина называется **солнечной постоянной**, которая в действительности не является постоянной: она немного изменяется в течение года, достигая максимального значения в январе, когда Земля находится на самом близком расстоянии от Солнца.

Выражение «плотность потока излучения» используется для обозначения мощности излучения, приходящего на 1 м² поверхности. Мы также будем пользоваться выражением «спектральная плотность потока излучения» для обозначения мощности, приходящейся на единичный частотный интервал или на единичный интервал длин волн.

Приблизительное распределение энергетического потока солнечного излучения по различным спектральным диапазонам имеет следующий вид:

Инфракрасный диапазон и более длинные волны ($f < 400$ ТГц, $\lambda > 750$ нм)	46,3 %
Видимый спектр (400 ТГц $< f < 750$ ТГц, 400 нм $< \lambda < 750$ нм)	44,6 %
Ультрафиолетовое излучение и более высокие частоты ($f > 750$ ТГц, $\lambda < 400$ нм).	9,1 %

Более детальное описание солнечного излучения представлено в табл. 10.1, в которой приведена доля солнечной постоянной G в частотном диапазоне,



лежащем выше заданного значения частоты f . В графическом виде спектральное распределение мощности солнечного излучения представлено на рис. 10.1. Для сравнения на этом же рисунке показаны два спектральных распределения излучения абсолютно черного тела, имеющего температуру 6000 К, соответствующих равным интервалам по длине волн и частоте излучения. Оба этих распределения, хотя и описывают одно и то же излучение, но имеют максимумы в разных точках спектра. Для лучшего понимания этого факта решите задачу 10.5.

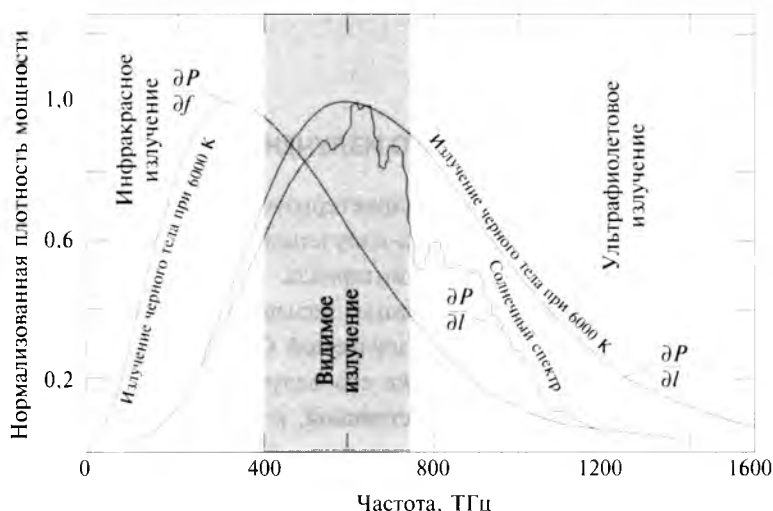


Рис. 10.1. Спектральное распределение плотности потока солнечного излучения в сравнении со спектральным распределением абсолютно черного тела

Все, о чем мы говорили выше, относится к солнечному излучению на внешней границе земной атмосферы. Плотность потока солнечного излучения на поверхности Земли из-за влияния атмосферы оказывается меньше, чем в безвоздушном пространстве. Излучение с частотой выше 1000 ТГц ($\lambda < 300$ нм) поглощается главным образом в верхних слоях атмосферы в результате фотохимических реакций, приводящих к фотоионизации и нагреву воздуха. Эта часть спектра содержит в себе всего около 1,3 % энергии потока солнечного излучения. Озоновый слой, находящийся на высоте около 25 км, поглощает большую часть энергии высокочастотной части спектра, поскольку он практически непроницаем для ультрафиолетового излучения. Если бы плотность атмосферы во всех точках была равна её плотности на уровне моря, то толщина атмосферы была бы всего около 8 км, а озонового слоя около 2 мм.



Таблица 10.1. Характеристики плотности потока солнечного излучения. Доля от суммарной плотности энергетического потока (солнечной постоянной G)

f , ТГц	G	f , ТГц	G	f , ТГц	G	f , ТГц	G
43	0,9986	176	0,9083	536	0,3180	779	0,0778
50	0,9974	188	0,8940	541	0,3120	789	0,0735
60	0,9951	200	0,8760	545	0,3050	800	0,0690
61	0,9948	214	0,8550	550	0,2980	811	0,0642
63	0,9945	231	0,8290	556	0,2900	822	0,0595
64	0,9941	250	0,7960	561	0,2830	833	0,0553
65	0,9938	273	0,7570	566	0,2760	845	0,0510
67	0,9933	300	0,7090	571	0,2690	857	0,0469
68	0,9929	316	0,6810	577	0,2630	870	0,0427
70	0,9923	333	0,6510	583	0,2560	882	0,0386
71	0,9918	353	0,6170	588	0,2490	896	0,0346
73	0,9913	375	0,5790	594	0,2420	909	0,0308
75	0,9905	400	0,5370	600	0,2350	923	0,0266
77	0,9899	405	0,5270	606	0,2280	938	0,0232
79	0,9891	411	0,5180	612	0,2200	952	0,0233
81	0,9883	417	0,5080	619	0,2130	968	0,0166
83	0,9874	423	0,4980	625	0,2060	984	0,0150
86	0,9863	429	0,4880	632	0,1980	1000	0,0130
88	0,9852	435	0,4780	638	0,1900	1017	0,0106
91	0,9839	441	0,4670	645	0,1820	1034	0,0085
94	0,9824	448	0,4560	652	0,1750	1053	0,0070
97	0,9808	455	0,4450	659	0,1670	1071	0,0059
100	0,9790	462	0,4330	667	0,1590	1091	0,0051
103	0,9772	469	0,4210	674	0,1510	1111	0,0042
107	0,9747	476	0,4090	682	0,1440	1132	0,0035
111	0,9721	484	0,3970	690	0,1370	1154	0,0029
115	0,9690	492	0,3840	698	0,1300	1176	0,0025
120	0,9657	500	0,3720	706	0,1240	1200	0,0021
125	0,9618	504	0,3650	714	0,1170	1224	0,0018
130	0,9571	508	0,3590	723	0,1100	1250	0,0016
136	0,9520	513	0,3520	732	0,1030	1277	0,0014
143	0,9458	517	0,3450	741	0,0970	1304	0,0011
150	0,9387	522	0,3390	750	0,0908	1333	0,0008
158	0,9302	526	0,3320	759	0,0860	1364	0,0006
167	0,9203	531	0,3250	769	0,0819	—	—



Несмотря на то что в природе солнечного излучения лежат различные физические механизмы, в целом оно приблизительно соответствует излучению абсолютно черного тела. Энергия, приходящаяся на единицу объема и единицу частотного интервала внутри полого абсолютно черного тела ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{Гц}^{-1}$), описывается законом Планка:

$$\frac{dW}{df} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{\exp(hf/kT) - 1}. \quad (1)$$

В представленном выше выражении W — концентрация энергии в единице объема. Поток энергии равен произведению концентрации энергии на скорость света (аналогично потоку частиц, который равен произведению удельной концентрации частиц на их скорость). Поток энергии ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{Гц}^{-1}$), как было сказано выше, равен плотности мощности излучения P :

$$\frac{dP}{df} \propto \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{\exp(hf/kT) - 1}. \quad (2)$$

В пересчете на единичный интервал длин волн ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{м}^{-1}$)

$$\frac{dP}{d\lambda} \propto \frac{\lambda^{-5}}{\exp(hc/kT) - 1}. \quad (3)$$

Описание спектра солнечного излучения как излучения абсолютно черного тела (АЧТ) приводит к наилучшему совпадению форм спектров при температуре черного тела 6000 К и равенству значений интегральных плотностей потоков излучения на расстоянии одной астрономической единицы (1360 Вт/м^2) при температуре АЧТ, равной 5800 К.

10.2. ИНСОЛЯЦИЯ

10.2.1. Общие сведения

Плотность потока (мощности) солнечного излучения для сокращения называют инсоляцией (insolation). В § 10.1 отмечалось, что инсоляция на поверхности, ориентированной на Солнце и находящейся около Земли вне её атмосферы, называется солнечной постоянной. Она равна 1360 Вт/м^2 .

Часто пользуются также понятием **солнечной постоянной на поверхности Земли**, которая равна значению инсоляции на поверхности, расположенной на уровне моря и ориентированной на Солнце. Эту константу для удобства принимают равной 1000 Вт/м^2 , что примерно соответствует потоку солнечного излучения при ясном небе около полудня и иногда называют «одно солнце». В реальности плотность потока излучения на поверхности Земли изменяется во времени и на ее значение влияет большое число факторов.



Американские метеорологи обычно используют в качестве единицы измерения инсоляции лэнгли (langley). Она равна 1 кал энергии излучения, поступающей на поверхность 1 см² за сутки. Для перевода лэнгли в ватты на метр в минус второй степени (система СИ) необходимо умножить данную величину на 0,4843.

Инсоляция зависит от следующих факторов:

- 1) ориентации рассматриваемой поверхности относительно Солнца,
- 2) от прозрачности атмосферы.

Примечания

В дальнейшем мы примем ряд допущений и упрощений, которые, несомненно, приведут к некоторым неточностям в результатах анализа.

1. Будем считать, что восход солнца ежедневно происходит через одинаковые промежутки времени в течение года. В действительности это совсем не так (см. приложение Б к этой главе).
2. Используемое в формулах время является «средним местным временем», которое отличается от истинного времени тем, что относится к середине каждой временной зоны. Учет перечисленных эффектов может быть осуществлен путем введения «временной компенсации» (см. приложение А).
3. Будем рассматривать процессы облучения только с геометрической точки зрения. В действительности атмосфера обладает дифракционными свойствами. Так, например, на закате солнечный свет виден даже тогда, когда солнце реально зашло за геометрический горизонт, а на рассвете свет появляется раньше, чем солнце выходит из-за горизонта. Влияние этого эффекта может быть некоторым образом учтено, если принять зенитный угол на восходе и закате равным $90,833^\circ$ вместо 90° .
При этом следует помнить, что коррекция преломления солнечных лучей зависит от широты. Она будет тем больше, чем дальше от экватора и ближе к полюсу лежит рассматриваемая точка. Более детальную информацию по этому вопросу можно найти на сайте <http://srfb.noaa.gov/highlights/sunrise>.
4. Значение инсоляции зависит от прозрачности (коэффициента пропускания) атмосферы, которая в свою очередь сильно зависит от метеорологических условий.

Положение солнца на небосводе удобно характеризовать **зенитным углом** χ (угол между локальной вертикалью и линией, связывающей точку наблюдения с солнцем) и **азимутом** ξ , измеряемым с помощью компаса. Азимут представляет собой угол между направлением на север и направлением «на солнце», отсчитываемый по часовой стрелке. Такая система координат называется **топоцентрической**. В ней «обозреватель» всегда находится в начале координат. В приложении Б мы рассмотрим две другие системы координат: **геоцентрическую** (с началом координат в центре земли) и **гелиоцентрическую** (с началом координат в центре солнца). В топоцентрической системе обе координаты χ и ξ являются функциями:

- 1) локального времени дня t (см. приложение А);
- 2) конкретного дня года d ;
- 3) широты λ , на которой находится наблюдатель.



Обратим внимание на то, что время t , используемое в наших формулах, это не совсем то время, которое отображается на часах. Имеет место **смещение времени** (time offset), которое характеризуется двумя обстоятельствами. Одна составляющая смещения определяется разностью между долготой рассматриваемой географической точки и центром временной зоны, к которой эта точка относится. Другая составляющая определяется **уравнением времени ЕОТ** (equation of time), см. приложение Б. В наших формулах время t будем считать равным 12:00, когда «среднее» солнце пересекает меридиан, проходящий через рассматриваемую географическую точку. При этом зенитный угол будет иметь минимальное значение. Действительное положение солнца может находиться впереди или позади положения среднего Солнца. Величина ЕОТ определяет именно эту разницу.

Текущее время дня определяется по **часовому углу** α , который используется астрономами, работающими преимущественно в ночное время и рассчитывающими с его помощью время полуночи (начало новых суток). Часовой угол определяется следующим образом:

град, если t в часах

$$\alpha \equiv \frac{360}{24}(t - 12) \quad (4)$$

рад, если t в секундах

$$\alpha \equiv \frac{2\pi}{86400}(t - 43200) \quad (4a)$$

Текущий день года определяется по склонению солнца δ (град), которое с достаточной для наших расчетов точностью по заданному номеру дня года d может быть вычислено по следующей формуле:

$$\delta = 23,44 \sin \left[360 \left(\frac{d - 80}{365,25} \right) \right], \quad (5)$$

Зенитный и азимутальный углы положения солнца рассчитываются по следующим соотношениям:

$$\cos \chi = \sin \delta \sin \delta + \cos \delta \cos \lambda \cos \alpha \quad (6)$$

и

$$\operatorname{tg} \xi = \frac{\sin \alpha}{\sin \lambda \cos \alpha - \cos \lambda \operatorname{tg} \delta}, \quad (7)$$

где λ — широта рассматриваемой географической точки.

Для определения величины ξ необходимо вычислить $\operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \xi)$. Заметим, однако, что $\operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \xi)$ не обязательно равен ξ . Рассмотрим, например, угол в 240° , тангенс которого равен 1,732. Калькулятор или компьютер вы-



даст вам, что $\operatorname{arctg} 1,732$ равен 60° , поскольку, как правило, они выдают лишь основное значение арктангенса угла, который по определению лежит в диапазоне от -90 до 90° . Однако в наших расчетах необходимо использовать следующее правило нахождения ξ из уравнения (7):

Знак α	Знак $(\tan \xi)$	ξ
+	+	$180 + \operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \xi)$
+	–	$360 + \operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \xi)$
–	+	$\operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \xi)$
–	–	$180 + \operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \xi)$

Альтернативная формула для определения азимута:

$$\cos(180 - \xi) = -\frac{\sin \lambda \cos \chi - \sin \delta}{\cos \lambda \sin \chi}$$

В обоих случаях восхода и захода солнца угол $\chi = 90^\circ$, т. е. $\cos \chi = 0$. Из уравнения (6)

$$\cos \alpha_R = \cos \alpha_S = -\operatorname{tg} \delta \operatorname{tg} \lambda, \quad (8)$$

где $\alpha_{R, S}$ — это часовой угол восхода или захода солнца. Часовой угол α_R при восходе солнца отрицательный, а при заходе солнца α_S положительный:

$$\alpha_R = -\alpha_S. \quad (9)$$

10.2.2. Инсоляция следящей за солнцем поверхности

Если плоская поверхность постоянно ориентирована на солнце, её среднесуточная облученность ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2}$)

$$\langle P \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_R}^{t_S} P_S dt, \quad (10)$$

где t_R и t_S — время восхода и захода солнца соответственно; T — длительность суток (24 ч) и P_S — плотность мощности солнечного излучения, которая, конечно, зависит от времени дня и от метеорологических условий. Если бы P_S была постоянна в течение всего времени от восхода до заката солнца, то средняя инсоляция $\langle P \rangle$ определялась бы значением угла α_S и была равна ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2}$)

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\pi} \alpha_S P_S. \quad (11)$$

Во время равноденствия $d = 0$ и, следовательно, $\alpha_S = \pi/2$. Тогда

$$\langle P \rangle = 1/2 P_S \approx 500 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \approx 43,2 \text{ МДж}/(\text{м}^{-2} \cdot \text{день}) \quad (12)$$

10.2.3. Инсоляция неподвижной поверхности

Мгновенная инсоляция на поверхность с углом наклона к горизонту ϵ и азимутом ζ

$$P = P_S [\cos \epsilon \cos \chi + \sin \epsilon \sin \chi \cos (\xi - \zeta)] . \quad (13)$$

При использовании уравнения (13) нужно быть осторожным. Угол наклона ϵ всегда должен быть положительным (рис. 10.2). Кроме того, важно учесть, с какой стороны поверхности светит солнце. Может оказаться, что второй член внутри скобок имеет отрицательное значение. Это означает, что рассматриваемая поверхность находится в области своей собственной тени и что её инсоляция на самом деле равна нулю.



Рис. 10.2. Две поверхности имеют положительный угол наклона, но разные азимуты

Среднедневная инсоляция

$$\langle P \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_R}^{t_S} P dt = \frac{1}{2\pi} \int_{\alpha_R}^{\alpha_S} P d\alpha . \quad (14)$$

В общем случае данный интеграл должен быть определен численными методами. На рис. 10.3–10.5 показаны некоторые результаты расчетов. На рис. 10.3 показана инсоляция для ориентированных на юг поверхностей, расположенных на северной широте 40° при различных углах наклона поверхности к горизонту в зависимости от склонения солнца. Так, горизонтальная поверхность ($\epsilon = 0$) получает больше всего солнечного излучения летом, когда $\delta = +23^\circ$. Чем дальше от экватора находится точка, тем больше солнечной энергии в летнее время поступает на горизонтальную поверхность по сравнению с горизонтальной поверхностью, находящейся на экваторе, где инсоляция не зависит от времени года. В общем случае инсоляция зависит от времени года. Так, для широты 40° зимой она примерно на 40 % меньше, чем летом.



Вертикальная поверхность, обращенная к экватору, в зимнее время характеризуется большей инсоляцией, чем летом. Ясно, что для заданной географической точки существует оптимальный угол наклона приемной поверхности, при котором обеспечивается максимальная суммарная годовая инсоляция поверхности при её минимальных сезонных колебаниях. Для широты 40° (см. рис. 10.3) оптимальный угол наклона равен 42° , что на 2° больше значения самой широты.

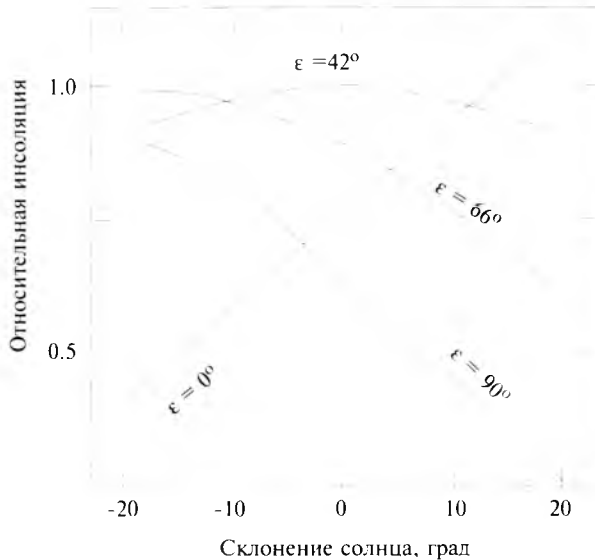


Рис. 10.3. Относительная инсоляция поверхности, расположенной на широте 40° , в зависимости от угла наклона поверхности к горизонту и склонения солнца. Кривые характеризуют отношение инсоляции наклонной поверхности в рассматриваемой географической точке к инсоляции горизонтальной поверхности, находящейся на экваторе

Зависимость разности между оптимальным углом наклона поверхности и широтой от значения широты изображена на рис. 10.4.

Годовое поступление солнечной энергии на оптимально ориентированную неподвижную поверхность слабо зависит от широты местности (рис. 10.5). На широте 67° (Полярный круг) годовая инсоляция превышает 80 % от инсоляции на экваторе. Следует отметить, что данный результат получен без учета изменения прозрачности атмосферы в течение года и в зависимости от угла наклона приемной поверхности. В действительности, чем севернее мы находимся, тем большая доля солнечного излучения будет поглощаться атмосферой, в том числе из-за уменьшения среднего угла высоты солнца над горизонтом.

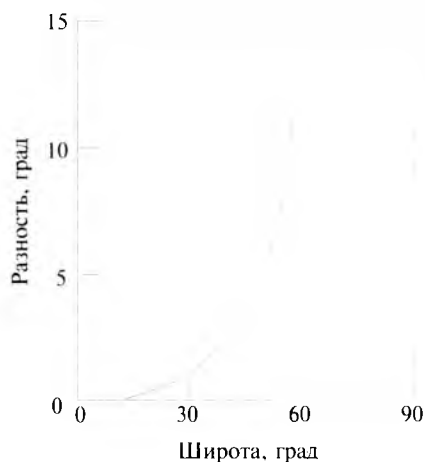


Рис. 10.4. Разность между оптимальным углом наклона поверхности солнечного коллектора и широтой местности в зависимости от широты

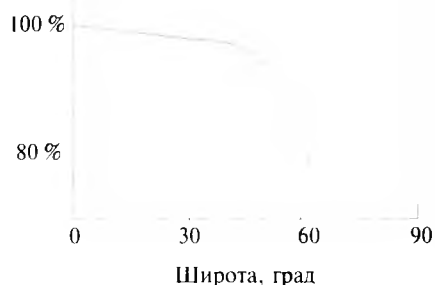


Рис. 10.5. Влияние широты местности на годовую инсоляцию для солнечного коллектора, установленного под оптимальным углом к горизонту

Таблица 10.2. Инсоляция ориентированной на юг поверхности, установленной под углом к горизонту, равным широте местности для некоторых городов США

Город	Средняя инсоляция, Вт/м ²
Bangor, ME	172
Boston, MA	177
Buffalo, NY	161
Concord, NH	171
Hartford, CT	149
Honolulu, HI	230
Los Angeles, CA	248
Newark, NJ	186
New York, NY	172
Philadelphia, PA	185
Phoenix, AZ	285
San Francisco, CA	246
Tucson, AZ	286



С другой стороны, во многих экваториальных районах (например, долина Амазонки) высокая влажность атмосферного воздуха приводит к довольно сильному поглощению солнечного излучения в атмосфере, так что реальная инсоляция достигает лишь 60 % инсоляции, которая могла бы иметь место при идеальных метеорологических условиях.

Представленные выше данные показывают, что среднегодовая инсоляция зависит от ориентации поверхности, широты местности и метеорологических условий.

В табл. 10.2 в качестве примера приведена среднегодовая инсоляция для некоторых городов США. Данные относятся к ориентированной на юг приемной поверхности, расположенной под углом наклона к горизонту, равным широте местности.

Ясно, что эти данные в реальных условиях из года в год изменяются в зависимости от метеорологических условий.

10.2.4. Горизонтальные поверхности

Для горизонтальных поверхностей ($\epsilon = 0$) уравнение (13) упрощается. В этом случае

$$P = P_S \cos \chi. \quad (15)$$

Следовательно

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{\alpha_R}^{\alpha_S} P_S \cos \chi \, d\alpha = \\ &= \frac{P_S}{2\pi} \left[\sin \delta \sin \lambda (\alpha_S - \alpha_R) + \cos \delta \cos \lambda (\sin \alpha_S - \sin \alpha_R) \right] = \\ &= \frac{P_S}{2\pi} \cos \delta \cos \lambda (2 \sin \alpha_S + 2 \alpha_S \operatorname{tg} \delta \operatorname{tg} \lambda) = \\ &= \frac{P_S}{\pi} \cos \delta \cos \lambda (\sin \alpha_S + \alpha_S \cos \alpha_S). \end{aligned} \quad (16)$$

Во время равноденствия, когда $\delta = 0$ и $\alpha_S = \pi/2$,

$$\langle P \rangle = \frac{P_S}{\pi} \cos \lambda. \quad (17)$$

На экваторе $\alpha_S = \pi/2$ независимо от δ и выполняется соотношение

$$\langle P \rangle = \frac{P_S}{\pi} \cos \delta. \quad (18)$$



10.3. СОЛНЕЧНЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ

Для «сбора» солнечной энергии с целью ее последующего преобразования в теплоту или электроэнергию применяются следующие методы:

- 1) специальная «солнечная» архитектура;
- 2) плоские коллекторы;
- 3) вакуумированные трубки;
- 4) концентраторы;
- 5) солнечные пруды.

10.3.1. «Солнечная» архитектура

Использование специальных архитектурных приемов, учитывающих особенности поступления солнечной радиации на поверхности здания, является одним из важнейших факторов энергосбережения. Среди разнообразных архитектурных подходов рассмотрим несколько наиболее эффективных.

10.3.1.1. Выбор оптимальных ориентаций поверхностей здания

При проектировании здания, выборе его расположения на местности и при принятии архитектурно-планировочных решений следует учитывать местные условия инсоляции. Для лучшего использования энергии солнечного излучения для обогрева дома его окна должны быть расположены преимущественно с ориентацией на экватор и при необходимости должны быть защищены специальными шторами или ставнями, препятствующими поступлению солнечного излучения внутрь здания летом в жаркий период времени. Площади световых проемов, ориентированных на полюс, должны быть уменьшены в целях снижения тепловых потерь. Кусты и деревья, растущие вблизи дома, также могут быть полезны в данном случае. Летом деревья создают необходимую тень, а зимой после листопада не препятствуют поступлению к зданию солнечного излучения.

10.3.1.2. Аккумуляирование тепла

Структуры, получающие солнечное излучение, способны запастись солнечное тепло. Это тепло можно полезно использовать и летом, например, для организации подачи в здание прохладного воздуха путем создания условий для соответствующих естественных конвективных воздушных потоков.

Пруды на крыше здания могут служить как для нагрева, так и для охлаждения. Любая часть здания (стены, пол, крыша, чердак) может служить для аккумуляирования тепла.

На рис. 10.6 изображена принципиальная схема стены дома, работающей как тепловой солнечный коллектор. Для этого южная бетонная стена толщиной около 25 см снаружи на расстоянии около 5 см имеет прозрачное стеклянное

ограждение (двухслойный стеклопакет), а пространство между стеклом и бетоном заполнено воздухом.

Находящийся в пространстве между стеной и стеклом воздух нагревается и подается в помещение через верхнее отверстие в стене, а его место занимает холодный воздух, поступающий из помещения через нижнее отверстие.

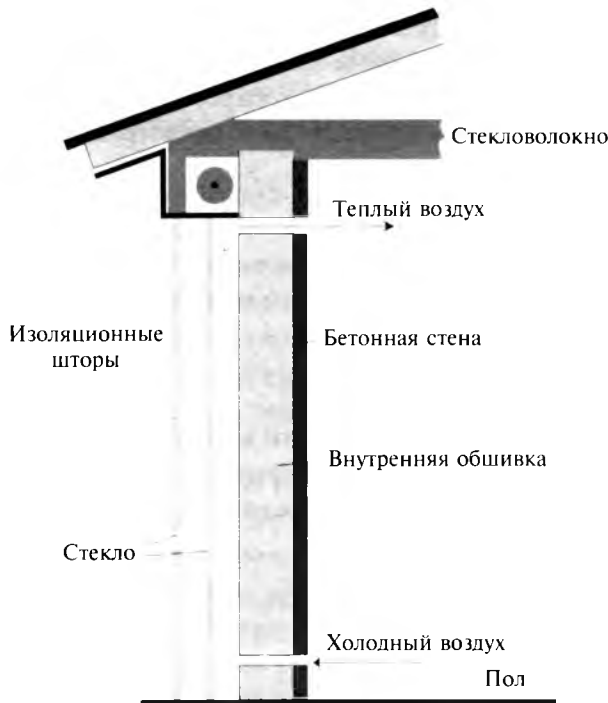


Рис. 10.6. Теплоаккумулирующая стена

Вместо бетонной стены можно использовать теплоаккумулирующую структуру с вмонтированными в нее емкостями, заполненными водой, обладающей большей теплоемкостью, чем просто бетон. Для улучшения поглощения солнечного излучения стена и емкости могут быть окрашены в черный цвет.

10.3.1.3. Рециркуляция воздуха

Подачу тепла в здание путем естественной конвекции можно регулировать заслонками, изменяющими площадь сечения отверстий в стене. При этом необходимо учитывать, что воздух в здании должен регулярно разбавляться свежим наружным воздухом. Так, в утепленных и достаточно герметичных совре-



менных домах без должной кратности обновления воздуха может возникнуть проблема повышения концентрации радона, который в некоторых случаях выделяется из строительных конструкций. Другим нежелательным явлением при недостаточной вентиляции является повышение концентрации водяных паров и образование плесени. Оптимальная организация циркуляции воздуха в помещении необходима и для вывода из внутреннего пространства других вредных веществ, к которым относится формальдегид, выделяющийся из лаковых и ковровых покрытий.

Для уменьшения тепловых потерь, связанных с рециркуляцией воздуха, можно использовать воздухо-воздушные теплообменные аппараты или рекуператоры. В этом случае уходящий воздух подогревает (или охлаждает) входящий свежий воздух. В таком случае около 70 % теплоты может быть возвращено в помещение.

10.3.1.4. Тепловая изоляция

Тепловая мощность P , проходящая через некоторый материал, пропорциональна его теплопроводности λ , площади поверхности A и градиенту температур dT/dx :

$$P = \lambda A dT/dx. \quad (19)$$

В системе СИ единица теплопроводности ватт на метр-кельвин.

При постоянном температурном градиенте внутри материала $dT/dx = \Delta T/\Delta x$, где ΔT — разность температур на концах слоя толщиной Δx .

В этом случае

$$P = \frac{\lambda A \Delta T}{\Delta x} = \frac{A \Delta T}{R}, \quad (20)$$

где ($\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$)

$$R \equiv \Delta x/\lambda. \quad (21)$$

Изоляционные материалы характеризуются (классифицируются) по значению R .

Рассмотрим дом, температура внутри жилых помещений которого равна 20 °С, а на чердаке — 0 °С. Потолок дома имеет площадь 100 м². Он теплоизолирован материалом с теплопроводностью 2 м² · К · Вт⁻¹. Каковы тепловые потери через чердак?

При принятой разности температур в 20 °С тепловые потери

$$P = \frac{100 \cdot 20}{2} = 1000 \text{ Вт}. \quad (22)$$

Если бы тепловые потери были связаны только с потерей тепла через потолок, то для поддержания постоянного температурного режима в доме потребо-



валось бы небольшое количество энергии. Однако, конечно, тепловые потери будут иметь место и через стены, окна и, например, трубу камина (если таковой есть в доме).

10.3.2. Плоские солнечные коллекторы

Плоские солнечные коллекторы преобразуют в тепло как прямое, так и рассеянное излучение. Их можно использовать для получения низкопотенциального тепла с температурой теплоносителя менее 70 °С, в частности, для обогрева воздуха в помещениях и нагрева воды в водонагревательных установках. Эффективность таких солнечных коллекторов сильно зависит от погодных условий и снижается с ростом температуры теплоносителя на выходе из коллектора.

Эти коллекторы особенно успешно могут применяться в летнее время для подогрева воды в бассейнах, поскольку в этом случае требуется небольшой нагрев воды выше температуры окружающей среды. В таких установках плоские солнечные коллекторы могут работать с эффективностью около 90 %. Плоские солнечные коллекторы оказываются более эффективными при подогреве большого количества воды до невысокой температуры, чем при нагревании небольшого количества воды до высокой температуры и последующем смешивании нагретой воды с холодной.

Самым простым типом солнечного коллектора являются черные пластиковые трубы, выставленные на солнце. Более эффективные конструкции коллекторов теплоизолируются с тыльной и с фронтальной (прозрачной) сторон.

В солнечных коллекторах можно нагревать воду как напрямую, так и с помощью промежуточного теплоносителя.

На рис. 10.7 показано поперечное сечение типичного плоского солнечного коллектора. При изготовлении таких коллекторов обычно используются стекло и алюминий, однако последний подвержен коррозии, если через коллектор пропускается вода. Лучшим с точки зрения эффективной передачи тепла к теплоносителю материалом для тепловоспринимающей панели является медь, однако она весьма дорога.

В большинстве типичных конструкций панелей солнечных коллекторов каналы для теплоносителя изготавливаются из медных трубок, а тепловоспринимающие ребра панели — из более дешевого алюминия. Панели «чернятся» путем анодирования или просто красятся в черный цвет. При использовании красок возникает ряд проблем, связанных с разрушающим воздействием ультрафиолетового излучения, от которого слой краски может деградировать и разрушаться.

Фронтальное прозрачное ограждение солнечного коллектора может быть стеклянным или пластиковым. При этом следует учитывать, что стеклянную панель



легко разбить, а пластиковая панель подвергается разрушающему воздействию ультрафиолетовых лучей. Для снижения тепловых потерь через заднюю стенку применяют различные теплоизолирующие материалы, такие как, например, стекловолокно или вспененный полиуретан. Пенополиуретановые панели придают конструкции хорошую жесткость, позволяя при этом избавиться от дополнительных прочностных элементов, которые увеличивают вес конструкции.



Рис. 10.7. Поперечное сечение типового плоского коллектора

10.3.3. Солнечный коллектор на основе вакуумированных трубок

Солнечный коллектор на основе вакуумированных труб состоит из двух концентрических трубок (цилиндров). Внешний цилиндр сделан из стекла, а внутренний представляет собой трубку, через которую протекает жидкость. Внешне такие коллекторы похожи на флюоресцентные лампы. Пространство между двумя цилиндрами вакуумировано, что снижает конвективные тепловые потери в окружающую среду.

Вакуумированные трубки способны нагревать жидкость до температуры 80 °C и выше. Солнечный коллектор собирается из нескольких трубок, расстояние между которыми, как правило, равно диаметру внешней трубки. Обычно под трубками устанавливают специальную отражающую поверхность, чтобы увеличить количество поглощаемого солнечного излучения.

10.3.4. Концентраторы

Существующие концентраторы делятся на две группы: безымиджевые и имеющие фокус. Концентраторы фокусируют солнечное излучение либо на фокальную линию (2-D-концентраторы), либо в точку (3-D-концентраторы).

Типичный концентрирующий солнечный коллектор состоит из концентратора и приемника (ресивера). Концентратор может пропускать солнечное излучение



(линза) или отражать его от своей поверхности (зеркало). Приемники излучения делятся на тепловые и фотоэлектрические.

Солнечный коллектор с концентратором характеризуется двумя важными параметрами:

- 1) степенью концентрации C ;
- 2) телесным углом приема излучения θ .

Степень концентрации может быть определена либо как отношение площади апертуры к площади приемника, либо как отношение плотности мощности излучения, падающего на апертуру, к плотности мощности излучения, падающего на приемник. Эти определения не являются эквивалентными. Во втором случае степень концентрации определяет энергетическую эффективность концентратора и с этой точки зрения предпочтительнее для использования.

Телесный угол приема излучения представляет собой максимальный угол (относительно оси), под которым падающее на поверхность концентратора излучение эффективно концентрируется на поверхности приемника (см. рис. 12.10).

Ниже представлена теоретическая зависимость между коэффициентом концентрации и телесным углом приема излучения для идеального случая:

для 2-D-концентратора

$$C_{\text{ideal}} = (\sin\theta)^{-1}; \quad (23)$$

для 3-D-концентратора

$$C_{\text{ideal}} = (\sin\theta)^{-2} \quad (24)$$

Оценим максимальную температуру, которая может быть достигнута на поверхности приемника солнечного излучения в зависимости от коэффициента концентрации. Наши оценки будут верны только для идеального приемника, работающего в вакууме (т. е. при отсутствии конвективных тепловых потерь) и идеально теплоизолированного (тепловые потери, связанные с теплопроводностью, также отсутствуют). Будем учитывать только радиационные потери, которых в рассматриваемом случае избежать невозможно (Вт/м^2):

$$P_r = \sigma \epsilon T^4, \quad (25)$$

где ϵ — коэффициент черноты поверхности, а σ — постоянная Стефана–Больцмана ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$). В нашем случае желательно иметь поверхность с высоким коэффициентом поглощения излучения в диапазоне длин волн солнечного излучения и низкой степенью черноты в диапазоне длин волн радиационных потерь (она зависит от температуры приемника).



Плотность потока излучения, поступающего на ресивер, без учета потерь энергии при прохождении солнечного излучения через атмосферу (Вт/м^2)

$$P_{\text{in}} = 1360 \text{C} . \quad (26)$$

В состоянии термодинамического равновесия значение падающего на приемник излучения равно значению испускаемого им излучения, $P_r = P_{\text{in}}$:

$$\sigma T^4 = 1360 \text{C} \quad (27)$$

или

$$T = (2,4 \cdot 10^{10} \text{C})^{1/4} = 394 \text{C}^{1/4} . \quad (28)$$

При коэффициенте концентрации $C = 1$, что характерно для плоского солнечного коллектора, $T = 394 \text{ К}$, или 120°C .

Если значение концентрации увеличивается до 1000, максимальная температура теоретически должна возрасти до 2200 К. Если бы удалось создать концентратор со степенью концентрации 1 000 000, то согласно вышеприведенным формулам температура приемника могла бы достичь 12 400 К. Однако в этом случае нарушается второй закон термодинамики, так как получается, что тепло самопроизвольно передается от более холодного тела (Солнце, 6000 К) к более горячему¹⁾. Совершенно ясно, что предельная температура приемника не может быть выше 6000 К.

К аналогичному выводу мы можем прийти, рассмотрев предельно достижимое значение коэффициента концентрации C_{ideal} . Известно, что угловой радиус Солнца, наблюдаемого с Земли, равен $0,25^\circ$. Тогда с учетом предположений, лежащих в основе уравнений (23) и (24), мы можем получить $C_{\text{max}} = 52\,000$ для 3-D-концентратора и 230 для 2-D-концентратора. При концентрации 52 000 по уравнению (28) вычисляем $T_{\text{max}} = 5900 \text{ К}$, это не нарушает второй закон термодинамики.

В действительности концентрация плотности потока солнечного излучения будет меньше идеальной из-за следующих факторов:

- 1) форма отражателя всегда имеет дефекты и погрешности изготовления;
- 2) реальная отражательная способность тела меньше идеальной;
- 3) имеют место погрешности системы слежения концентратора за Солнцем;
- 4) атмосферное рассеяние солнечного излучения;
- 5) поглощение излучения атмосферой.

¹⁾ **Прим. ред.** В принципе передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому возможна, например, с помощью так называемых тепловых насосов. Однако в соответствии со вторым законом термодинамики это возможно лишь в случае реализации некоего термодинамического цикла с обязательными затратами работы (в пароконпресссионном тепловом насосе работа затрачивается на привод компрессора).



10.3.4.1. Голографические пластины

Известно, что плоские пластиковые листы с выполненными определенным образом вырезами (**линзы Френеля**) могут концентрировать солнечное излучение. Аналогично работают и голографические концентраторы. Одним из их преимуществ является то, что они одновременно преломляют и рассеивают солнечный свет, передавая на поверхность приемника распределенное по длинам волн концентрированное излучение. Это свойство голографических концентраторов особенно полезно при использовании фотоэлектрических преобразователей. Данная технология более подробно описана в разделе, посвященном фотоэлектрическим преобразователям.

10.3.4.2. Безымиджевые концентраторы

Простейшим безымиджевым концентратором является конус. У правильно спроектированного конуса все лучи, которые входят в него параллельно оси его вращения, отражаясь от стенок, выходят через выходную апертурную плоскость. Однако телесный угол приема излучения у данного устройства относительно мал. Так, входящий в конус луч В, проходит через него, а луч С, хотя и параллелен лучу В, после многочисленных переотражений выходит обратно через входную плоскость.

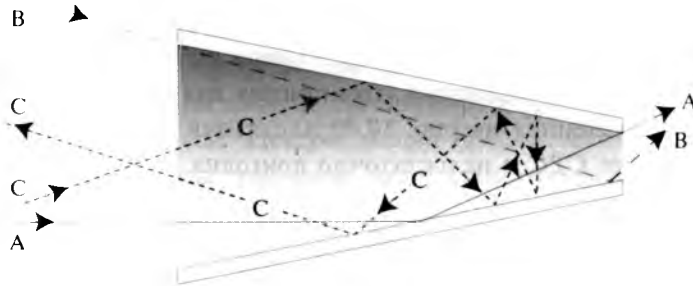


Рис. 10.8. Траектории лучей в коническом концентраторе

Характеристики безымиджевых концентраторов могут быть улучшены, если конус заменить **составными параболическими концентраторами (СПК)**.

Эти устройства состоят из параболических поверхностей так, как это показано на рис. 10.9. Заметим, что данная поверхность представляет собой не цельную параболическую поверхность, отрезанную с одного конца, а фигуру вращения части параболы вокруг некоторой оси. Представленные на рис. 10.9 СПК имеют одинаковую выходную апертуру. Большой концентратор имеет большую площадь сбора солнечного излучения и, следовательно, выше коэффициент концентрации. Однако при этом телесный угол приема излучения у большего концентратора оказывается меньше, чем у меньшего концентратора.



Площадь отражающих поверхностей в СРС гораздо больше, чем у фокусирующего параболического концентратора с той же степенью концентрации. В связи с этим увеличивается вес СРС концентратора, стоимость и требования к монтажу.

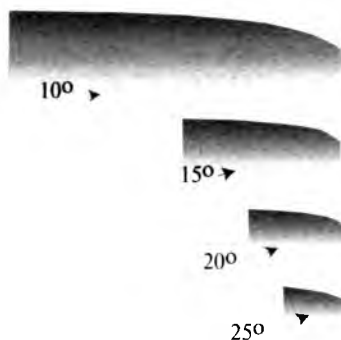


Рис. 10.9. При одинаковой площади апертуры концентратору с наибольшей входной площадью соответствует наименьший угол приема излучения

Плотность мощности излучения на выходе из такого концентратора является функцией угла наведения концентратора Θ . В идеальном случае эта функция имеет ступенчатый характер и равна нулю при $\Theta > \Theta_i$ и единице при $\Theta < \Theta_i$. Здесь Θ_i — телесный угол приема излучения данного концентратора. Представленная на рис. 10.10 идеальная зависимость достаточно хорошо описывает СРС и недостаточно пригодна для конического концентратора.

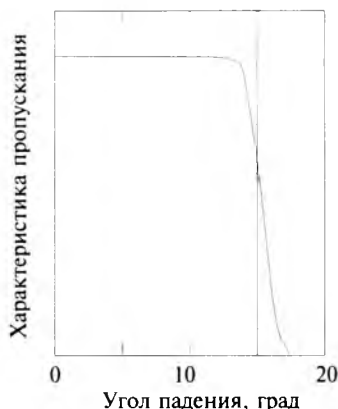


Рис. 10.10. Отличие реальной характеристики СРС от идеальной в зависимости от угла падения лучей



При использовании безымиджевых 2-D-коллекторов со степенью концентрации солнечного излучения два–три не требуется систем слежения за солнцем. Аналогичные устройства, обеспечивающие более высокую степень концентрации, полагается «перенацеливать» на солнце приблизительно раз в месяц.

10.4. КОНФИГУРАЦИИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

10.4.1. Высокотемпературные солнечные тепловые преобразователи

Простейший метод получения электроэнергии из солнечной энергии состоит в использовании концентраторов для достижения высокой температуры, необходимой для работы двигателей Стирлинга или Ренкина (паровой двигатель).

В Южной Калифорнии в пустыне Моджави была создана солнечная электростанция установленной мощностью 10 МВт. Её стоимость составила 140 млн долл., т. е. 14 000 долл. за 1 кВт установленной мощности. Ясно, что поскольку электростанции, работающие на органическом топливе, характеризуются удельными капитальными затратами на уровне 1000 долл./кВт, данная солнечная электростанция может рассматриваться только как экспериментальная. Целью экспериментов на солнечной электростанции, для которой не нужно закупать топливо, является определение срока ее службы и эксплуатационных затрат, от размера которых зависит себестоимость получаемой электроэнергии. Ясно, что, чем дольше электростанция проработает и чем ниже будут эксплуатационные затраты, тем ниже будет себестоимость отпускаемой ею электроэнергии.

Принципиальная схема солнечной электростанции изображена на рис. 10.11. Площадка, на которой размещены приемники солнечного излучения, имеет близкую к эллиптической форму и занимает территорию около 300 000 м² (30 га). Среднесуточный (в расчете на 24 ч) поток солнечного излучения на следящие за солнцем приемники в данном месте составляет примерно 400 Вт/м². Слежение за солнцем позволяет увеличить эффективность «сбора» солнечного излучения примерно на 8 %.

Система сбора солнечного излучения состоит из 1818 следящих за солнцем плоских зеркал, фокусирующих энергию на бойлер (парогенератор).

Бойлер представляет собой цилиндр диаметром 7 м и высотой 14 м. Он работал при температуре 788 К (516 °С) и давлении 10,7 МПа (105 атм).

Электростанция была снабжена тепловым аккумулятором, запасавшим тепло в количестве, достаточном для генерации 100 ГДж электроэнергии (выдача мощности 7 МВт в течение 4 ч в вечернее время).



Электростанция «Solar One» была реконструирована, и в июле 1996 г. на ее месте в эксплуатацию была запущена модернизированная установка «Solar Two». Затраты на новую экспериментальную электростанцию составили около 48,5 млн долл. При этом на ней была использована часть оборудования предшествовавшей станции, в частности часть гелиостатов.

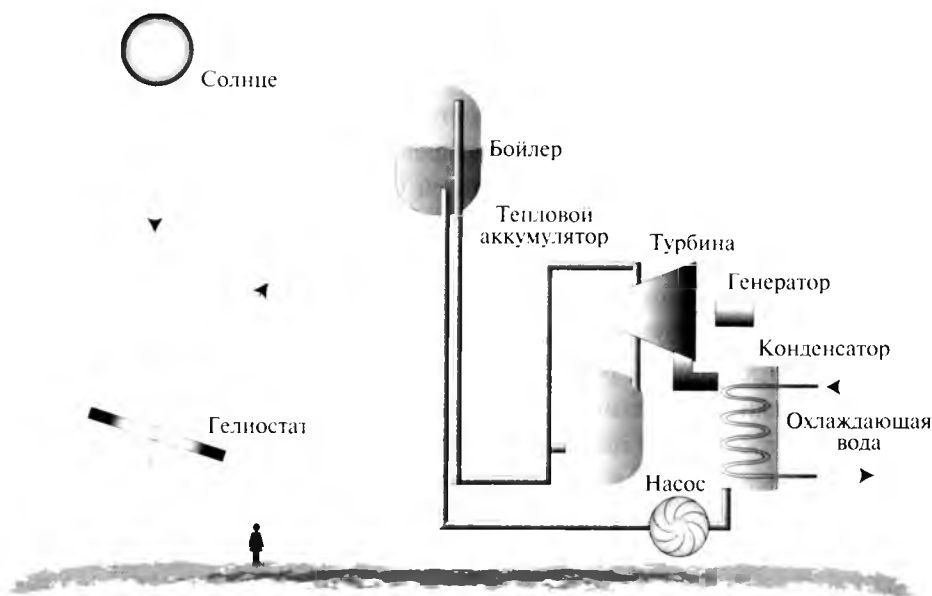


Рис. 10.11. Солнечная электростанция «Solar One» в пустыне Молжави

Новая установка, так же как и старая, имела мощность 10 МВт. Основное отличие состояло в использовании промежуточного рабочего тела (смеси NaNO_3 с KNO_3 , содержащей 40 % калийной соли). Эта смесь нагревалась в бойлере концентрированным солнечным излучением и в расплавленном состоянии транспортировалась к теплообменному аппарату, в котором тепло расходовалось для получения водяного пара, направляемого на турбину. Нагретый солевой раствор на выходе из башни имел температуру 565 °С, а после сброса части тепла в теплообменном аппарате возвращался на башню с температурой 288 °С¹⁾.

¹⁾ Оба раствора (нитрат натрия и нитрат калия) известны под названием **селитра**. Нитрат натрия (распространенное удобрение и окислитель) имеет температуру плавления 306,8 °С, а нитрат калия (используется при производстве дымного пороха) плавится при температуре 334 °С. У многих смесей различных веществ температура плавления ниже, чем каждого отдельного компонента. К таким смесям относятся **эвтектические** смеси. В установке «Solar Two» использовалось меньше калийной соли, чем требуется для образования эвтектики. Это связано с тем, что её цена гораздо выше цены нитрата натрия. Температура плавления такой смеси равна 288 °С.



Солевой раствор оказывает сильное коррозионное воздействие на элементы системы, в которой он циркулирует, поэтому для изготовления баков и труб в данной системе использовались специальные нержавеющие стали. При рабочей температуре солевой раствор достаточно стабилен и имеет низкое равновесное давление пара.

Зеркала гелиостатов представляли собой «сэндвичи» из двух стеклянных панелей со слоем серебра между ними. Когда гелиостат не работает, он переводится в горизонтальное положение во избежание поломки от сильных ветровых нагрузок и абразивного воздействия песка, находящегося в воздушном потоке.

10.4.2. Солнечная труба

В местечке Манзанарес (Испания) был установлен круглый тент радиусом 121 м, изготовленный преимущественно из пластика и стекла. Высота тента у краев круга 2 м, а около его центра, где установлена вертикальная 194-метровая труба, 8 м. Диаметр трубы равен 10 м.

Под воздействием солнечного излучения воздух под тентом нагревается (парниковый эффект) и в результате возникающей тяги выходит через трубу, приводя в действие установленную в ней воздушную турбину мощностью 50 кВт.

Владельцем данной установки является компания Bundesministerium für Forschung und Technologie (г. Бонн, Германия). Установка работала с 1989 по 1996 г., сейчас она остановлена и служит лишь для демонстрации принципа её работы.

В 2002 г. австралийское Министерство промышленности, туризма и ресурсов поручило фирме EnviroMission разработать проект установки, которая должна стать больше и лучше, чем в Манзанаресе. Проектная мощность электростанции 200 МВт, а капитальные затраты на ее создание должны быть не выше 800 млн долл. (4000 долл. за 1 кВт установленной мощности). Проектная годовая выработка электроэнергии 650 ГВт·ч ($2,3 \cdot 10^{15}$ Дж/год). Это значение соответствует весьма оптимистичному значению коэффициента использования установленной мощности (КИУМ) на уровне 36 %.

В соответствии с предварительными расчетами электростанция должна иметь тент диаметром 7 км с накрываемой площадью $38 \cdot 10^6$ м². При пиковой плотности потока солнечного излучения 1000 Вт/м² КПД установки оценивается всего около 0,5 %.

Так как эффективность энергоустановки зависит от высоты трубы, то потребуется спроектировать трубу высотой 1000 м. Такая башня должна выдерживать огромные ветровые нагрузки, поэтому задача ее проектирования является крайне сложной. Существующая сейчас самая высокая башня (ис-



ключая радиобашни) находится в Торонто, ее высота 553 м (Canada's National Tower)¹⁾.

10.4.3. Солнечные пруды

От воды, нагретой солнечным излучением, можно отбирать тепловую энергию и преобразовывать её в электрическую по принципу ОТЕС, описанному в гл. 4. В некоторых солнечных прудах можно получить удивительно высокие температуры. О таких прудах и пойдет речь дальше.

В мелких прудах с зачерненным дном нижние слои воды, нагреваясь, поднимаются наверх, поскольку в результате нагрева их плотность уменьшается. Этот процесс перемешивания горячих и холодных слоев разрушает температурный градиент в толще воды. В конечном итоге нагретая вода оказывается у поверхности водоема, что вызывает повышенное испарение ее с поверхности и ограничивает рост температуры.

Снижение тепловых потерь может быть обеспечено с помощью покрытия поверхности пруда специальной пленкой или пластиковыми панелями, пропускающими свет. Такое решение иногда применяется в бассейнах (пластиковые крыши).

Однако, если в пруду искусственно создать вертикальный градиент солёности (нижние слои должны содержать больше соли, чем верхние, чтобы плотность нижних слоев при нагреве поддерживалась более высокой, чем верхних), можно воспрепятствовать конвекции, вызванной нагревом нижних слоев под действием солнечного излучения и таким образом получить температуру в них на уровне 80 °С.

Цикл Карно, реализуемый между двумя температурными уровнями 80 и 20 °С, имеет КПД около 20 %, т. е. можно рассчитывать на достижение реального КПД устройства типа ОТЕС на уровне 10 %. Таким образом, создание и использование таких устройств не кажется чем-то нереальным.

Основные трудности данного метода связаны:

- 1) с перемешиванием воды под действием ветра и других факторов;
- 2) с появлением мутности воды из-за попадания грязи и роста микроорганизмов.

Одним из перспективных путей преодоления этих трудностей является создание гелевых прудов, в которых вода заменена полимерным гелем, вязкость которого столь высока, что возникающая конвекция может быть подавлена. Используемые гели должны быть:

¹⁾ **Прим. ред.** В настоящее время по прошествии около 7 лет после начала проект австралийской солнечной башни все еще находится на стадии технико-экономического обоснования. Более подробную информацию о проекте можно найти на сайте <http://www.enviromission.com.au>



- 1) достаточно прозрачными для солнечного излучения;
- 2) устойчивыми к воздействию ультрафиолета;
- 3) стабильными в области рабочих температур;
- 4) нерастворимыми в воде;
- 5) неразлагаемыми микроорганизмами;
- 6) нетоксичными;
- 7) менее плотными, чем солевой раствор;
- 8) недорогими.

Разработкой гелевых прудов активно занимаются специалисты Университета Нью Мексико в Альбукерке.

Для поддержания чистоты поверхности пруда сверху на гель наливается тонкий слой воды, который помогает удалять грязь и мусор.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Измерение времени

Длительность часа

Мало кто задумывается над тем, какова реальная длительность часа и чем она определяется.

Во времена Древнего Рима час определяли как $1/12$ часть временного периода между восходом и заходом солнца. Но поскольку этот временной интервал зависит от времени года, то получалось, что летом он был больше, чем зимой.

На широте Рима (около 42° с. ш.) один такой час в конце декабря был равен приблизительно 44,7 современной минуты, а в середине июня — 75,3 минуты. Это непостоянство в длительности часа было основной проблемой для изготовителей часов того времени, которые должны были изобретать сложные механизмы для изменения длительности часа в течение года.

В значительной мере непостоянство длительности часа было устранено, когда его стали определять как $1/24$ интервала между двумя следующими один за другим полуднями, т. е. между двумя последовательными пересечениями солнцем локального меридиана. При таком подходе также имеет место изменение длительности часа в течение года, хотя оно гораздо меньше, чем у римского часа (объяснения см. в приложении Б этой главы). Очевидным решением данной проблемы является введение и использование **среднегодового часа**: средней длительности одного солнечного часа за один год. Но эта величина изменяется при изменении астрономических постоянных (эксцентриситета, осей, перигелия и т.д.), т. е. она не постоянна в течение длительного периода времени. Конечное решение данного вопроса состоит во введении эфемеридного времени с использованием атомных часов.



Астрономия и хронология являются древнейшими науками, унаследовавшими древнейшие знания и древнюю терминологию. Примером тому является разбиение часа на минуты и секунды.

В использовавшейся в Вавилоне шестидесятиричной системе час делился на части, которые назывались минутами (*pars minuta prima*). Минуты, в свою очередь делились на более мелкие части: секунды (*pars minuta secunda*). Секунда является официальной единицей измерения времени в системе СИ. Она представляет собой $1/86\,400$ часть средних солнечных суток.

Все временные величины, полученные путем расчета по приблизительным формулам, в этой книге соотносятся со средним солнечным временем и могут отличаться от реального солнечного времени на ± 15 мин.

Временные зоны

Среднее локальное солнечное время не очень удобно для измерений и каждодневного использования, поскольку оно зависит от долготы точки измерения. Оно изменяется на 1 ч приблизительно через каждые 15° долготы. Введение временных зон (1 ч или 15° по параллели) позволяет нам преодолеть эту трудность. На границах каждой временной зоны время отличается ровно на 1 ч. Центр первой временной зоны находится на нулевом меридиане (Гринвичский меридиан), а время в этой зоне называется **временем по Гринвичу** (астрономы называют это время универсальным временем, UT). Во временных зонах время называется поясным, или **стандартным временем**, и определяется как разница между ним и временем по Гринвичу.

Смещение времени

Реальное солнечное время t_{true} на каждой заданной долготе L может быть найдено по уравнению:

$$t_{\text{true}} = t_{\text{local mean}} + t_{\text{offset}}, \quad (29)$$

где t_{true} и t_{local} выражены в часах и минутах, а t_{offset} — только в минутах,

$$t_{\text{offset}} = EOT - 4L + 60t_{\text{zone}}, \quad (30)$$

EOT — уравнение времени, подробное описание которого приведено в приложении Б, измеряется в минутах; L — долгота в градусах (восточная больше нуля, западная меньше нуля), а t_{zone} — это количество часов, на которое отличается время в данной зоне от времени на нулевом меридиане (восточная долгота больше нуля, западная долгота меньше нуля).



Пример

Чему равно реальное солнечное время 20 февраля в местечке Пало Альто (125° з. д.), когда локальное солнечное время там равно 12:00?

ЕОТ для 20 февраля (по рис. 10.11) составляет +14 мин. Разница между временной зоной, в которой находится Пало Альто, и Гринвичем составляет 8 ч. Поэтому

$$t_{\text{offset}} = 14 - 4(-125) + 60(-8) = 34 \text{ мин}, \quad (31)$$

$$t_{\text{true}} = 12^{\text{h}} : 00^{\text{m}} + 34^{\text{m}} = 12^{\text{h}} : 34^{\text{m}} \text{ (} h \text{ — часы, } m \text{ — минуты)}. \quad (32)$$

Календарь

Существует несколько периодических астрономических характеристик, которые служат для измерения времени. Для определения **суток** и их частей (часов, минут и секунд) используется движение солнца по небосводу. Кроме того, для измерений используются еще фазы луны, которые повторяются с периодичностью (приблизительно) 28 дней и определяют введение **месяцев** и **недель**. С полным оборотом земли вокруг солнца связано понятие **года** и его сезонов.

К сожалению, количество суток в году и в месяцах меняется, что вызывает определенные трудности с определением текущей даты. Если бы каждый месяц состоял ровно из четырех недель (28 дней), то год, состоящий из 12 мес, имел бы ровно 336 дней и определение текущей даты не вызвало бы абсолютно никаких трудностей. Однако месяц чаще всего длится более 28 дней, а год — приблизительно 364 дня. Трудность в данном случае состоит еще и в том, что год невозможно разделить на целые четверти. Поэтому оптимальным решением является разделение года на 12 мес.

В древнеримском календаре первый месяц назывался *мартиусом*, что соответствует современному марту. Пятый месяц имел название *квинтилис* (от лат. пятый), шестой — *секстилис*, седьмой — *септембер* и т.д. Со 153 г. до н. э. первым месяцем стал считаться январь, при этом сентябрь стал девятым месяцем.

Точная дата равноденствия может быть достаточно легко определена, и можно было бы установить, что весеннее равноденствие приходится на одну и ту же дату (скажем, 21 марта). Однако для соблюдения этого правила время от времени к длительности года нужно было бы прибавлять дополнительный день. Древние римляне пренебрегали этим дополнительным днем, не изменяя длительности года, что продолжалось до тех пор, пока несоответствие между датой и сезоном не стало существенным.

С течением времени эта ошибка становилась все более заметной. Понтифекс Максимус (известный строитель мостов в Древнем Риме) объявил о введении



дополнительного месяца (*mensis intercalaris*), названного *Mercedenius*, поместив его где-то в конце февраля. Этот месяц влиял на общую сумму дней в году. Для корректировки календаря в 46 г. до н. э. Юлий Цезарь ввел длительность года, равную 445 дням (было прибавлено три дополнительных месяца для согласования календаря с солнечным годом). Кроме того, он постановил, что в дальнейшем длительность года будет равна 365 дням, и поскольку для сохранения ровного счета каждый год должен был иметь еще дополнительную четверть дня, то каждые 4 года принятая длительность года увеличивалась на один день.

Одновременно с этим нововведением Цезарь переименовал месяц квинтилис в свою честь, назвав его июлем (July). Не остался в стороне и его племянник Октавиан (Август), в честь которого был переименован секстилис. Оба этих месяца получили по 31 дню.

Эти поправки, введенные Цезарем, работали, однако, не идеально, поскольку длительность года не равна точно 365,25 дням. В марте 1582 г. Григорий XIII ввел используемый и по сей день григорианский календарь. В ряде европейских стран этот календарь был принят сразу, другие перешли на него позже. Так, Англия, всегда являвшаяся очень консервативной страной, ввела у себя григорианский календарь только 2 сентября 1752 г. Следующий после принятия календаря день стал 14 сентября. Россия перешла на григорианский календарь только 1 февраля 1918 г., поэтому Октябрьская революция по настоящему летоисчислению произошла в ноябре.

Юлианский день

При астрономических расчетах очень удобно использовать гораздо более простой способ определения даты. Можно установить заданную дату с помощью непрерывных вычислений, стартовавших в прошлом при полном игнорировании таких понятий, как год, месяц и неделя. С помощью такой системы вычисления можно найти астрономическую юлианскую дату. Примем некоторую точку отсчета в этой глобальной системе так, что дню с номером 2 400 000 будет соответствовать 16 ноября 1858 г. традиционного летоисчисления. Тогда следующий день по григорианской системе (17 ноября 1858 г.) будет соответствовать юлианскому 2400 001-му дню. Нужно отметить, что в юлианской системе новый день начинается в полдень.

Чтобы определить номер дня по юлианской системе, соответствующий данному дню в григорианской системе, достаточно посчитать количество дней между 16 ноября 1958 г. и заданным днем, а затем прибавить (отнять) это количество к 2400 000. Но это легче сказать, чем сделать. В действительности определить количество дней между двумя заданными днями достаточно трудоемкая задача. Для этих целей мы можем посоветовать пользоваться алгоритмом, приведенным на сайте <http://webexhibits.org/calendars/calendar-christian.html>:

$$JD = d + \text{INT}((153m + 2)/5) + 365y + \text{INT}(y/4) - \text{INT}(y/100) + \text{INT}(y/400) - 32045,$$



Здесь y — год (четыре цифры), m — номер месяца, d — текущий день.

Заметим, что ни в юлианском, ни в григорианском календаре нет нулевого года. За 31 декабря до н. э. сразу следует 1 января 1 г. н. э. Если вы хотите определить день в юлианской системе, соответствующий дате до н. э., то в приведенную ранее формулу следует подставить отрицательный номер года. Так, например, для определения 10 г. до н. э. в формулу надо подставить -9 .

Если вы имеете дело с историческими датами, то вы должны понимать, что в большинстве случаев они чаще всего даются по юлианскому календарю, даже если относятся ко времени, предшествующему введению юлианского календаря (45 г. до н. э.). Такое использование календаря для выражения чисел, предшествующих его основанию называется, антисипацией, или пролепсисом (*anticipation or prolepsis*). Отметим, что не следует путать такие понятия, как юлианский день и юлианский календарь, поскольку они были введены двумя разными Юлиями.

Для получения большей информации о юлианском дне и об алгоритмах перевода юлианского дня в григорианский или юлианский календарь обратитесь к сайту, указанному выше.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Орбитальная механика

Сидерический и астрономический день

Наиболее очевидным способом определения времени является вычисление интервала между двумя последовательными **зенитами** солнца. Такой интервал еще называется **астрономическими сутками**. Солнце находится в зените, когда в течение дня достигает наивысшей точки на небосводе. При этом положении солнца легко определить направление «на юг», когда вы находитесь в северном полушарии. Далее будет показано, как можно установить день равноденствия. Временной интервал между двумя последовательными весенними равноденствиями называется **тропическим годом**. Этот интервал можно вычислить с астрономической точностью. Было рассчитано, что во время одного тропического года солнце бывает в зените 365,242 198 78 раз (округлим эту цифру до 365,2422). Другими словами, один год состоит из 365,2422 астрономических суток. Мы определяем средний солнечный час как $1/24$ средних астрономических суток, которые, в свою очередь, составляют $1/365,2422$ года. К сожалению, длительность астрономических суток, как показали измерения, меняется с течением времени. Зависимость длительности астрономического дня от времени нетривиальная. Так, например, астрономический день 17 сентября может быть на 28 с длиннее, чем 22 декабря, и на 23 с короче, чем в некоторый



другой день. Ниже будет объяснено, почему происходит такое варьирование величины.

Если бы мы измеряли временной интервал между последовательными зенитами некоторой выбранной звезды (а не Солнца), то оказалось бы, что эти интервалы практически постоянны в течение года. Измерения также показали бы, что звезда будет находиться в зените 366,2422 раза в течение одного тропического года. То есть число «звездных» (или **сидерических**) суток в году точно на один день больше, чем число астрономических суток в году по солнцу.

Таким образом, разница между сидерическим и солнечным временем является результатом вращения Земли по орбите вокруг Солнца (рис. 10.12 и 10.13).

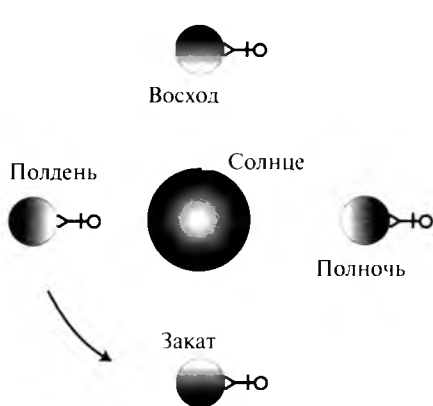


Рис. 10.12. Планетарная система, в которой планета не вращается вокруг своей оси

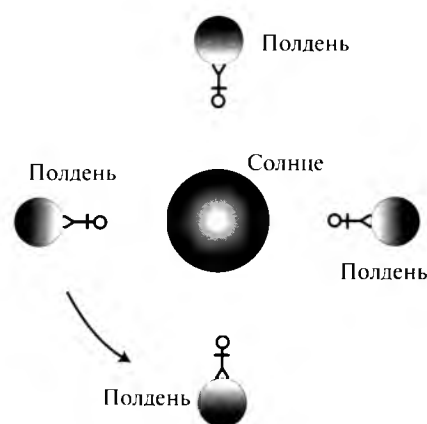


Рис. 10.13. Планетарная система, в которой в относительном движении Солнце не вращается вокруг планеты

В планетарной системе, в которой планета вращается вокруг центральной звезды и не вращается вокруг своей оси, для наблюдателя, находящегося на планете, один день длится ровно год. Если же планета будет вращаться вокруг своей оси в том же направлении, что и вокруг звезды, и иметь угловую скорость 360° в год, то день и ночь в заданной точке на планете никогда не будут меняться.

Как уже было сказано, совершение полного оборота вокруг звезды будет восприниматься с поверхности не вращающейся вокруг своей оси планеты как одни астрономические сутки. То есть в относительном движении звезда совершит один полный оборот вокруг планеты. Если считать, что сутки состоят из 24 ч, то каждые 15° движения по орбите будут соответствовать временному интервалу 1 ч. А угловое расстояние 1° будет соответствовать 4 мин.

Таблица 10.3. Величины, определяющие время

Год (тропический)	Интервал между двумя последовательными весенними равноденствиями
Средние астрономические сутки	1/365,24219878 года
Средний астрономический час	1/24 среднего астрономического дня
Минута	1/60 среднего астрономического часа
Секунда	1/60 мин
Сидерические сутки	1/366,24219878 года
Среднее астрономическое соотношение час/год	8765,81
Количество минут в году	525948,8
Количество секунд в году	31,5569106
Длительность сидерических суток	23:56:04,09

Орбитальное уравнение

Угол между прямой, проходящей через базисную точку и звезду, и прямой, проходящей через планету и звезду, называется **истинным отклонением** — **true anomaly** (рис. 10.14).

При круговой траектории движения (орбите) планеты выделить какую-то особую базисную точку довольно трудно. Однако, поскольку планеты движутся чаще всего по эллиптическим орбитам (иногда по гиперболе), задача упрощается и в качестве такой «удобной» базисной точки может быть выбран перигей — ближайшая к центру вращения или звезде точка. Апогей же по некоторым причинам менее удобен для этих целей.

Итак, за начало отсчета в дальнейших наших вычислениях мы выбираем перигей. Тогда отклонение будет увеличиваться в направлении движения планеты.

Рассмотрим планетарную систему, в которой вокруг звезды массой M вращается планета массой m . Примем, что скорость движения планеты имеет такое значение, что центробежная сила $m r \omega^2$ (где ω — угловая скорость планеты, рад/с) точно уравновешивается силой притяжения планеты к звезде $G m M / r^2$, где G — гравитационная постоянная, равная $6,6729 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1}$. В данном частном случае эти две силы имеют абсолютно равное значение и действуют в противоположном направлении. При этом радиус вращения планеты r будем считать неизменным, т. е. планета будет двигаться по окружности, в центре которой находится звезда:

$$m r \omega^2 = G \frac{M m}{r^2}, \quad (33)$$



откуда

$$r = \frac{GM^{1/2}}{\omega^2}. \quad (34)$$

Для случая, когда в качестве звезды мы рассматриваем Солнце, чья масса M равна $1,991 \cdot 10^{30}$ кг, а в качестве планеты Землю, которая вращается с угловой скоростью $2\pi/365,4$ рад/день или $199,1 \cdot 10^{-9}$ рад/с, радиус вращения r будет равен $149,6 \cdot 10^9$ м. Это достаточно точное значение радиуса вращения Земли вокруг Солнца, даже несмотря на то, что орбита Земли не является окружностью.

При этом нужно отметить, что в реальности планеты никогда не движутся по окружности с постоянной скоростью. Этот факт можно объяснить так. В некоторый момент времени скорость планеты меньше необходимой для того, чтобы действующие на планету силы уравнивались. При этом планета начинает приближаться к звезде с ускорением. Скорость планеты возрастает, и под действием центробежной силы она начинает удаляться от звезды. Скорость планеты уменьшается, затем процесс повторяется. Из-за таких «колебательных» движений орбита приобретает эллиптическую форму.

Орбитальное уравнение эллиптического движения может быть легко выведено, хотя для этого потребуется более сложный математический аппарат, в отличие от предыдущего случая.

Уравнение движения в полярных координатах будет выглядеть следующим образом:

$$m \left[\frac{d^2 r}{dt^2} + r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right] = G \frac{mM}{r^2} \quad (35)$$

и

$$m \left(2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} = r \frac{d^2 \theta}{dt^2} \right) = 0 \quad (36)$$

для радиальных и тангенциальных составляющих сил соответственно.

Уравнение (36) можно умножить на отношение r/m , тогда

$$2r \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} + r^2 \frac{d^2 \theta}{dt^2} = 0. \quad (37)$$

Заметим, что уравнение (35) совпадает с уравнением (33) для случая движения по окружности, когда $d^2 r/dt^2 = 0$. При этом уравнение (36) упрощается до вида $d^2 \theta/dt^2 = 0$ (поскольку dr/dt также равно нулю), что свидетельствует о постоянстве угловой скорости.

Заметим еще, что

$$\frac{d}{dt} \left(r^2 \frac{d\theta}{dt} \right) = 2r \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} + r^2 \frac{d^2 \theta}{dt^2} = 0, \quad (38)$$

Интегрируя уравнение (38), получаем

$$r^2 \frac{d\theta}{dt} = \text{const} . \quad (39)$$

Можно показать, что уравнения (35) и (36) при исключении из них величины t , представляют собой уравнения эллипса с эксцентриситетом ϵ (который зависит от полной энергии планеты). Когда $\epsilon < 1$, траектория движения описывается уравнением

$$r = \frac{a(1 - \epsilon^2)}{1 + \epsilon \cos\theta} . \quad (40)$$

Здесь a — большая полуось эллипса, а θ — истинное отклонение. Зная θ , определяющее положение планеты на орбите, легко вычислить радиус-вектор при условии, что известны эксцентриситет и главная ось.

Для нас наибольший интерес представляет определение положения планеты θ в зависимости от времени. Из уравнений (39) и (40) следует

$$\frac{d\theta}{dt} \sim \frac{(1 + \epsilon \cos\theta)}{a^2(1 - \epsilon^2)^2} = A(1 + \epsilon \cos\theta)^2 . \quad (41)$$

Если бы орбита Земли представляла собой окружность, т. е. $\epsilon = 0$, угловая скорость $d\theta/dt$ оставалась бы неизменной и равнялась бы

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{360}{365,2422} = 0,98564733 \text{ град/день} . \quad (42)$$

Это средняя угловая скорость Земли

$$A = 0,98564733 \text{ град/день} . \quad (43)$$

И поскольку эксцентриситет орбиты Земли в настоящее время приблизительно равен 0,0167, то

$$\frac{d\theta}{dt} = 0,98564733(1 + 0,0167 \cos\theta)^2 . \quad (44)$$

Следовательно, когда $\theta = 0$, т. е. в момент перигея, угловая скорость Земли равна 1,01884 град/сут, тогда как в момент апогея угловая скорость снижается до 0,95300 град/сут.

Движение Земли по орбите можно описать с помощью таблицы в виде зависимости θ от времени t , получаемой с помощью следующего приближенного уравнения:

$$\theta_i = \theta_{i-1} + A(1 + \epsilon \cos\theta_{i-1})^2 \Delta t . \quad (45)$$

Значение θ_0 (перигелий) принимается равным нулю.



Вычисления с помощью приведенного соотношения характеризуются достаточно высокой точностью, даже если принять шаг по времени Δt равным 1 сут.

Соответствующие выражения будут иметь несколько иной вид, если в качестве базовой точки выбрать точку, отличную от перигея. Так, традиционно для этих целей выбирают более очевидную точку, соответствующую весеннему равноденствию. При этом вводится такое понятие, как **небесная долгота**, представляющее собой угол, измеряемый в эклиптической плоскости от точки весеннего равноденствия до текущего положения планеты, практически так же, как это делалось в случае с истинным отклонением.

Гелиоцентрическая полярная система координат, используемая для определения орбитального движения Земли, не очень удобна для описания положения небесных тел, поскольку мы наблюдаем эти тела с Земли. Для этих целей в астрономии служит специальная система координат, заимствованная когда-то из географии (соответствие широте и долготе). Положение небесных тел описывается с помощью пары углов: **прямого восхождения** (эквивалент долготы) и **склонения** (эквивалент широты). Так мы приходим к геоцентрической системе координат, которая применялась с древнейших времен. Однако сейчас мы уже абсолютно точно знаем, что Земля не является центром Вселенной. Определим в этой системе две основные плоскости. **Экваториальной плоскостью** называется плоскость, перпендикулярная оси вращения планеты и проходящая через центр Земли. **Плоскостью эклиптики** называется плоскость, на которой лежит траектория движения планеты (орбита). Эти две плоскости крайне редко совпадают. Угол между этими плоскостями называется углом наклона орбиты τ . Кроме того, можно ввести такое понятие, как **небесный экватор**, который представляет собой плоскость, параллельную земному экватору, но проходящую через центр Солнца, а не через центр Земли.

Небесный экватор и эклиптика пересекаются по линии называемой линией равноденствия. Земля пересекает эту линию, двигаясь с севера на юг (фаза «подъема»), в день весеннего равноденствия. Двигаясь в направлении с юга на север, Земля пересекает эту линию в день осеннего равноденствия.

Весеннее равноденствие традиционно используется для определения прямого восхождения и склонения. Помните, что восхождение лежит в плоскости эклиптики, тогда как склонение — в экваториальной плоскости.

Временной интервал между двумя последовательными днями весеннего равноденствия называется тропическим годом (см. начало приложения). В нашем анализе мы использовали перигелий для определения значения истинного отклонения. Временной интервал между двумя последовательными моментами прохождения перигелия называется **аномалистическим годом**. Его длительность немного больше, чем у тропического года. Почему такой факт может иметь место? Обоснование этой разницы заключается в том, что линия апсидов немного



изменяет свою ориентацию, совершая полный оборот на 360° приблизительно каждые 21 000 лет. Соответствующее годовое изменение долготы перигелия составляет $360/21\,000 = 0,017$ град./год.

Поскольку орбитальная угловая скорость Земли равна приблизительно 1 град./день, то аномалистический год длиннее тропического примерно на 0,017 дня (25 мин). Следовательно, аномалистический год будет длиться около 365,259 дня (более точно 365,259 641 34 дня).

Соотношения между эклиптическими и экваториальными координатами

Небесная долгота измеряется вдоль эклиптики до прямого восхождения, которое одновременно является мерой долготы, отсчитываемой вдоль экваториальной плоскости. Очевидно, что с помощью этих взаимосвязей можно вывести простейшие соотношения между этими координатами.

Рассмотрим правую ортогональную систему координат, точка отсчета которой совпадает с центром Земли, плоскость xy совпадает с экваториальной плоскостью, а ось y ориентирована вдоль линии равноденствия. Ось z направлена с юга на север.

Возьмем единичный вектор $\vec{s}$, выходящий из начала координат и направленный в сторону Солнца,

$$\vec{s} = i\vec{s}_x + j\vec{s}_y + k\vec{s}_z. \quad (46)$$

Этот вектор будет лежать в эклиптической плоскости, которая в свою очередь перпендикулярна оси вращения Земли, чей вектор определяется как

$$\vec{u} = -i \sin \tau + k \cos \tau. \quad (47)$$

Если вектор $\vec{s}$ перпендикулярен вектору $\vec{u}$, то их скалярное произведение должно быть равно нулю:

$$\vec{s}\vec{u} = 0 = -s_x \sin \tau + s_z \cos \tau, \quad (48)$$

$$s_z = s_x \operatorname{tg} \tau. \quad (49)$$

Измерение долготы и прямого восхождения связано с направлением весеннего равноденствия, которое в нашей координатной системе сонаправлено с единичным вектором $\vec{j}$. Следовательно, долгота Λ определяется как

$$\cos \Lambda = -s_y. \quad (50)$$

Поскольку $\vec{s}$ является единичным вектором

$$s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = s_x^2 + \cos^2 \Lambda + s_x^2 \operatorname{tg}^2 \tau = 1, \quad (51)$$



$$s_x^2 (1 + \operatorname{tg}^2 \tau) = 1 - \cos^2 \Lambda, \quad (52)$$

$$s_x = \sin \Lambda \cos \tau. \quad (53)$$

В экваториальной плоскости прямое восхождение $\Re$ задается как

$$\operatorname{tg} \Re = \frac{s_x}{-s_y} = \frac{\sin \Lambda \cos \tau}{\cos \Lambda} = \cos \tau \operatorname{tg} \Lambda. \quad (54)$$

$$\Re = \operatorname{arctg} (\cos \Lambda \operatorname{tg} \Lambda). \quad (55)$$



Рис. 10.15. Орбита Земли в плоскости эклиптики имеет форму эллипса

Как обычно, поскольку мы имеем дело с тригонометрическими функциями, решение этого уравнения может быть не единственным. Вычисления, сделанные на компьютере, дадут главное значение угла, однако нам требуется его актуальное значение. Поэтому в данном случае можно воспользоваться следующим булевым соотношением:

$$\text{Если } \Lambda \geq 90 \text{ и } \Lambda < 270, \text{ то } \Re = \Re + 180,$$

$$\text{также если } \Lambda \geq 270, \text{ то } \Re = \Re + 360. \quad (56)$$

Это соотношение связывает долготу с прямым восхождением. Склонение Солнца будет равно

$$\sin \delta = s_z = s_x \operatorname{tg} \tau = \sin \Lambda \cos \tau \operatorname{tg} \tau = \sin \Lambda \sin \tau. \quad (57)$$



Уравнение времени

Сейчас мы уже можем объяснить, почему временной интервал между зенитами Солнца меняется в течение года.

Предположим, что у вас имеются два следующих инструмента:

- 1) очень точные часы, которыми измеряется ход времени, откалиброванные по среднему солнечному времени. Они регистрируют, что между двумя весенними равноденствиями проходит $365,242 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 = 31,55692 \cdot 10^6$ с.
- 2) солнечные часы, которые могут измерять солнечное время с точностью до 1 мин (из-за видимого размера Солнца трудно добиться большой точности солнечных часов).

Включим наши часы в некоторый произвольно выбранный день точно в полдень, наступление которого узнаем по солнечным часам. Мы обнаружим, что несмотря на то что в аналогичный день следующего года простые и солнечные часы покажут одно и то же время, в течение года солнечные часы будут иногда отставать, а иногда опережать обычные часы. Разница между показаниями солнечных и простых часов, т. е. разница между солнечным и средним солнечным временем, может достигать ± 15 мин. Эта разница называется **уравнением времени** (Equation of time, *EOT*).

На рис. 10.19 показано, как *EOT* меняется на протяжении года. Для расчета солнечных установок наиболее удобно пользоваться данными *EOT* с представленного графика. В этом случае представленная ниже эмпирическая формула (59) будет не нужна. Тем не менее приведем ее. Эта формула определяет *EOT* в минутах, если текущий день года d выражается в градусах:

$$d_{\text{deg}} = \frac{360}{365} d. \quad (58)$$

Большая точность может быть излишней, поскольку *EOT* год от года меняется с периодичностью 4 года, включая високосные годы:

$$\begin{aligned} EOT = & -0,017188 - 0,42811 \cos(d_{\text{deg}}) + 7,35141 \sin(d_{\text{deg}}) + \\ & + 3,34946 \cos(2d_{\text{deg}}) + 9,36177 \sin(2d_{\text{deg}}). \end{aligned} \quad (59)$$

Мы уже определили два значения солнечной долготы, одно из которых измеряется в плоскости эклиптики и называется эклиптической долготой Λ , а другое, измеряемое в экваториальной плоскости, называется прямым восхождением $\mathcal{R}$. Эти значения долготы равны только в точках равноденствия и солнцестояния (табл. 10.4).



Таблица 10.4. Разница между долготой и прямым восхождением

Сезон	$\Lambda - \mathfrak{K}$
Весна	> 0
Лето	< 0
Осень	> 0
Зима	< 0

Разница между Λ и $\mathfrak{K}$ увеличивается при увеличении наклона орбиты. Если бы наклон земной орбиты был равен нулю, тогда Λ всегда была бы равна $\mathfrak{K}$.

Примем, что наблюдатель находится на поверхности Земли на некоторой произвольной широте и на таком меридиане, где Солнце находится в зените точно в момент весеннего равноденствия. В этот момент $\Lambda = \mathfrak{K} = 0$.

Каждые 23 ч 56 мин 04,09 с или 23,93447 ч, Земля завершает полный оборот и меридиан занимает то положение, которое он имел вначале.

Однако если в начальный момент Солнце находилось в зените, то после совершения полного оборота оно уже не будет точно в зените. Причина этого заключается в том, что помимо вращения вокруг своей оси Солнце движется по орбите и за данный конкретный промежуток времени совершает по ней некоторое движение, соответствующее углу поворота α . При этом после полного оборота вокруг собственной оси наш меридиан уже не будет направлен точно на Солнце (рис. 10.16).

Если бы орбита Земли была окружностью и её наклон был бы равен нулю, то каждый средний солнечный день она проходила бы по орбите $360^\circ/365,2422 = 0,9856\ 47^\circ$. При этом скорость изменения среднего отклонения была бы постоянной и его значение было бы равно:

$$\langle \theta \rangle = 0,958\ 647\ t, \quad (60)$$

где t — время после прохождения перигея (в средних солнечных сутках). Эклиптическая долгота изменяется с той же скоростью, что и отклонение. Так как Земля поворачивается вокруг своей оси на 360° за 23,934 47 ч или на 15,041 07 град/ч (0,2506845 град/мин), то для того чтобы продвинуться по орбите на $0,985\ 647^\circ$ потребуется $0,985\ 647/0,250\ 684\ 5 = 3,931\ 823$ мин (0,065 53 ч). Между двумя последовательными зенитами Земля проходит по орбите $0,985\ 647^\circ$. Неудивительно, что $23,93447 + 0,065\ 53 = 24,00000$ ч. Это означает, что в таком простом случае последовательные полудни равномерно распределяются в течение всего года, повторяясь каждые 24 ч.

В действительности же полудни не повторяются через постоянные интервалы времени. Это подтверждается и тем фактом, что течение времени на солнечных

часах не всегда совпадает с течением времени на электронных часах. Временной промежуток между двумя последовательными полуднями в 24 ч есть не более чем среднегодовое значение этого интервала. Разность же между временем на солнечных и электронных часах, как уже было сказано ранее, называется уравнением времени, или EOT . На эту неравномерность влияют два основных фактора: эксцентricность орбиты, которой соответствует EOT_{eccentr} , и наклон орбиты, которому соответствует EOT_{obliq} .

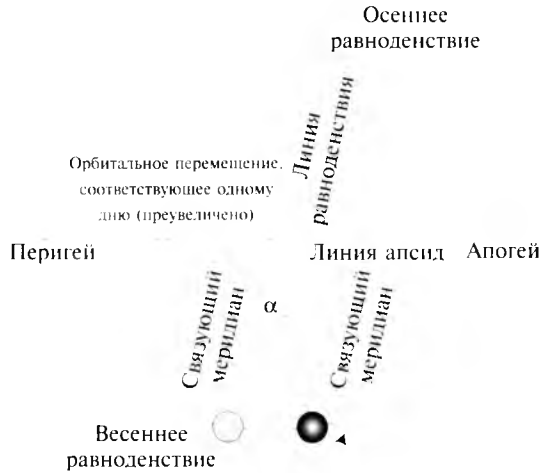


Рис. 10.16. Если смотреть на плоскость эклиптики перпендикулярно в направлении с севера на юг, то Земля вращается вокруг Солнца против часовой стрелки

Эксцентricность орбиты

Если орбита не является окружностью, то скорость вращения планеты вокруг Солнца и, следовательно, скорость изменения отклонения не будут постоянными. Они быстрее изменяются около перигелия и более плавно — в районе апогея. Введем величину C (град), которая будет показывать отличие истинного отклонения в течение данных 24 ч от среднего значения отклонения ($\theta - \langle \theta \rangle \equiv C^\circ$). Величина C называется **уравнением центра** (древнее название).

Поскольку скорость вращения Земли вокруг своей оси составляет 1° в 4 мин, то время между действительным полуднем и средним полуднем, зависящее от эксцентricитета орбиты, можно определить как

$$EOT_{\text{eccentr}} = 4C. \quad (61)$$

В упомянутом выше уравнении C берется в градусах.



Слагаемое, отвечающее за влияние эксцентриситета в уравнении времени, меняется в течение года по синусоидальному закону, обращаясь в ноль в апогее и перигее. Максимумы этого слагаемого смещены на 8 мин относительно центра промежутка между апогеем и перигеем. Эта зависимость изображена на рис. 10.17.

Величина C для любого момента времени может быть определена с помощью θ , которое находится по уравнению (44) путем вычитания среднего отклонения, которое вычисляется по уравнению (60). Во многих случаях гораздо проще определить C , воспользовавшись представленным ниже эмпирическим уравнением (см. сайт <http://www.srrb.noaa.gov/highlights/sunrise/program.txt>):

$$\langle \theta \rangle = 357,529\,11 + 35\,999,050\,29T - 0,000\,153\,7T^2; \quad (62)$$

$$C = (1,914\,602 - 0,004\,817T - 0,000\,014T^2) \sin \langle \theta \rangle + \\ + (0,019\,993 - 0,000\,101T) \sin (2 \langle \theta \rangle) + 0,000\,289 \sin (3 \langle \theta \rangle). \quad (63)$$

Здесь T — число юлианских веков после 1 января 2000 г. (см. «Юлианский день»).

Наклон орбиты

Если бы орбита представляла собой окружность, но её наклон не был равен нулю, тогда, несмотря на постоянную скорость изменения эклиптической долготы, скорость изменения прямого восхождения постоянной не будет. Но, как известно, зенит Солнца зависит именно от прямого восхождения.

На следующий день после весеннего равноденствия значение прямого восхождения

$$\mathfrak{R} = \arctg(\cos t \, \text{tg} \Lambda) = \arctg(\cos(23,44) \, \text{tg}(0,985\,647)) = \\ = \arctg(0,917\,47 \cdot 0,017\,204) = \arctg(0,015\,785), \quad (64)$$

$$\mathfrak{R} = 0,904\,322. \quad (65)$$

Для того чтобы Солнце оказалось в зените, необходимо, чтобы Земля прокрутилась на дополнительные $0,904\,322^\circ$, а не на $0,985\,647^\circ$, что соответствует нулевому наклону орбиты. То есть полдень наступит раньше, чем при отсутствии наклона орбиты. Различие составит $4(0,985\,674 - 0,904\,322) = 0,325$ мин.

В общем случае

$$EOT_{\text{obliq}} = 4(\Lambda - \mathfrak{R}). \quad (66)$$

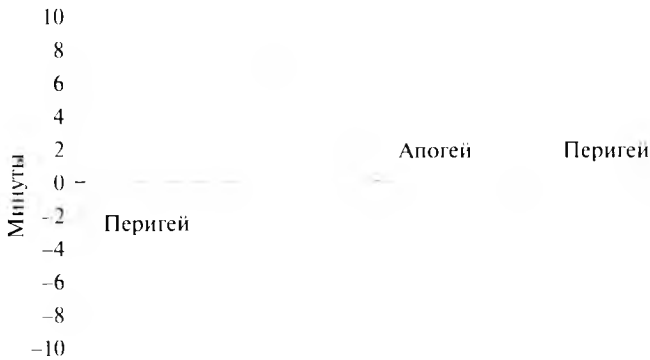


Рис. 10.17. Слагаемое уравнения времени, зависящее от эллиптического вида орбиты Земли, равное $4C$, где C — это уравнение центра (разность между истинным и средним отклонениями)

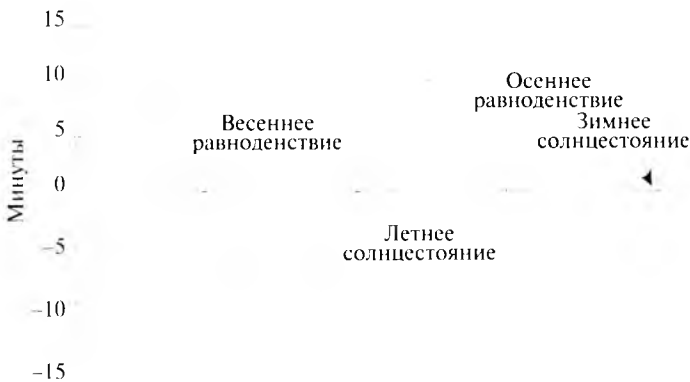


Рис. 10.18. Слагаемое уравнения времени, зависящее от наклона орбиты Земли, равное $4(\Lambda - \mathcal{K})$

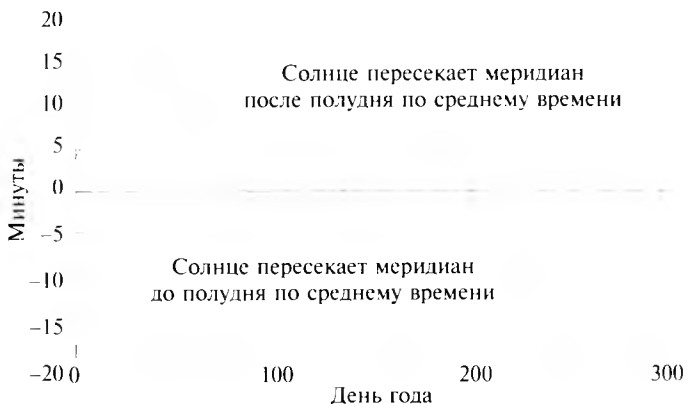


Рис. 10.19. Суммарное уравнение времени, которое является суммой слагаемых, зависящих от эллиптической формы и наклона орбиты Земли



Таблица 10.5. Календарь наиболее известных положений Солнца

	Приблизительная дата	Приблизительный номер дня
Перигей	2–4 января	2
Весеннее равноденствие	20–21 марта	80
Летнее солнцестояние (северное полушарие)	21 июня	172
Апогей	4–5 июля	184
Осеннее равноденствие	22–23 сентября	262
Зимнее солнцестояние (северное полушарие)	21–22 декабря	355

Слагаемое уравнения времени, зависящее от наклона, так же как и слагаемое, зависящее от эксцентриситета, будет меняться по синусоидальному закону. Однако слагаемое, которое зависит от наклона орбиты, будет иметь два максимума в течение года. Нули будут приходиться на дни равноденствия и солнцестояния, а не на моменты апогея и перигея. Амплитуда EOT_{obliq} равна 10 мин. Поведение этой функции представлено на рис. 10.18, а поведение общего уравнения времени EOT , которое является суммой EOT_{eccentr} и EOT_{obliq} , показано на рис. 10.19.

Важно не путать такие понятия как апогей и перигей, которые определяют наиболее близкую к Солнцу и дальнюю от него точки на орбите Земли, с днями солнцестояния, которые имеют место тогда, когда значение склонения Солнца экстремальное ($\delta = \pm 23,44^\circ$). Иногда случается так, что дни перигея и апогея совпадают с днями солнцестояний, но это не более чем случайные совпадения. Обычно разность между датами апогея и летнего солнцестояния составляет около 12 дней. Приблизительно такой же временной промежуток наблюдается между перигеем и днем зимнего солнцестояния (табл. 10.5).

ЗАДАЧИ

10.1. Пусть некий путешественник оказался в некотором неизвестном месте на Земле в неизвестное ему время года. Из-за постоянной ночной облачности он не в состоянии ориентироваться по звездам, однако достаточно точно может определить время восхода солнца и длину своей тени в полдень. Восход Солнца происходит в 05 ч 20 мин по местному времени, а длина тени в полдень в 1,5 раза больше его роста. Определите день года и широту местности. Является ли решение задачи единственным?

10.2. У туриста имеются точные электронные часы, с помощью которых он определил, что между восходом и закатом солнца проходит 10 ч 49 мин



и 12 с. Ему известна дата — 1 января 1997 г. Помогите ему найти широту места, на котором он находится.

10.3. Окна здания в Пало Альто, Калифорния, США (широта $37,4^\circ$ с. ш.) ориентированы на юго-юго-восток. В течение какого периода года солнечные лучи попадают в помещение во время восхода солнца? Размером солнечного диска и затенением солнца пренебречь.

В какое время восходит солнце в первый и в последний день этого периода? Какова плотность потока солнечного излучения на стену с той же ориентацией в полдень в дни равноденствия?

10.4. Рассмотрим идеально фокусирующий концентратор. Увеличение степени концентрации приводит к росту температуры до некоторого предела. Определите максимально достижимую степень концентрации в условиях Марса для 2-D-и 3-D-концентраторов. Радиус орбиты Марса 1,6 а. е., 1 а. е. = 150 млн. км. Угловой диаметр солнца $0,5^\circ$.

10.5. Пусть некая функция распределения имеет вид

$$\frac{dP}{df} = f - \frac{1}{2}f^2.$$

Определите при каком значении f эта функция имеет максимум. Постройте график dP/df в функции от f для интервала, в котором $dP/df > 0$.

Теперь введите новую переменную $\lambda = c/f$, где c — некая константа. При каком значении f функция $dP/d\lambda$ имеет максимум.

Постройте график $|dP/d\lambda|$ в функции от f .

10.6. Планируется экспедиция на Марс. Оцените энергетические потребности экспедиции в первые дни пребывания на поверхности Марса, исходя из следующих исходных данных.

Экспедиция начинает работу на Марсе с 15 ноября 2007 г., соответствующего 118-му марсовскому дню года. Экспедиция оказывается на Марсе в точке с координатами 17° с. ш. и 122° в. д. в момент восхода солнца. Экспедиция из пяти человек должна в течение дня запустить в работу оборудование, необходимое для того, чтобы пережить холодную ночь. Ранее до прибытия экспедиции с помощью роботов была смонтирована установка, позволяющая извлекать воду из скальных гидратов с использованием концентрированного солнечного излучения. Ежедневную потребность в воде оцените сами. Электроэнергию планируется получать с помощью фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) и аккумулировать ее в водороде и кислороде, получаемых из воды электролизом. КПД фотопреобразователей 16,5 % при одном «марсовом солнце». Концентраторы

не применяются. Панели ФЭП располагаются горизонтально на поверхности Марса. КПД электролизера 95 %.

Параметры Марса в сравнении с Землей

Средний радиус орбиты	1,52
Гравитация	0,38
Радиус планеты	0,53
Продолжительность дня	1,029
Продолжительность года	1,881
Плотность	0,719

Наклон плоскости экватора Марса к плоскости его орбиты $25,20^\circ$.

Среднедневная температура на поверхности Марса 300 К (немногом выше, чем на Земле, где она 295 К). Марсианская ночь, однако, гораздо холоднее! Средняя температура ночи 170 К (на Земле — 275 К).

Предположим (хотя это не так), что весеннее равноденствие приходится на 213 день от начала года.

Определите марсианский час h_m как $1/24$ от среднегодового периода между соответствующими восходами солнца.

1. Какова продолжительность солнечного дня в день прибытия экспедиции?
2. Рассчитайте инсоляцию горизонтальной поверхности ($\text{Вт}/\text{м}^2$) среднюю для марсианских суток, длящихся (ч) $24h_m$.
3. Оцените потребление кислорода пятью космонавтами, исходя из того, что они нуждаются в 2500 ккал за марсианский день. Предположите, что механизм потребления энергии связан исключительно с глюкозой, для которой энтальпия «горения» равна 16 МДж/кг.
4. Сколько энергии потребуется для того, чтобы получить необходимое количество воды электролизом?
5. Какова должна быть площадь солнечных панелей, обеспечивающих нужное производство кислорода?
6. Предположите, что температура в помещении с космонавтами равна средней температуре на поверхности Марса и что температура «воздуха» на Марсе плавно изменяется с 300 К в полдень до 175 К в полночь и наоборот.

Космонавты проживают в пластиковой полусфере диаметром 10 м. Термическое сопротивление стенки капсулы равно $2 \text{ м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$. Тепловыми потерями через пол можно пренебречь.

Внутри жилой капсулы температура поддерживается на уровне 300 К, а снаружи равна 175 К. Предположите, что коэффициент теплового излучения наружной поверхности капсулы равен 0,5.



Каковы ежедневные потребности в водороде? Какова необходимая площадь солнечных батарей?

10.7. Какой была длина тени от 10-метрового дерева в Пало Альто, США, 20 марта 1991 г. в 2 ч дня? Оцените с точностью до 20 см.

10.8. Рассчитайте оптимальный азимут расположения вертикальной поверхности, обеспечивающий максимальный среднегодовой сбор солнечного излучения при следующих условиях.

Поверхность находится на широте 40° с. ш. в районе, где ежедневно по утрам до 10 ч 00 мин наблюдается плотный туман, не пропускающий солнечное излучение на поверхность Земли, а в остальное время дня ясное небо.

Сравните полученную инсоляцию с инсоляцией на горизонтальную поверхность, расположенную на экваторе.

10.9. В какое время дня солнце находится строго на востоке в Москве 11 августа и 15 ноября?

10.10. Какова инсоляция ($\text{Вт}/\text{м}^2$) на поверхность, обращенную строго на восток, с углом наклона к горизонту 25° в месте с широтой 45° с. ш. в 10 ч 00 мин 1 апреля?

10.11. Каков азимут Солнца в момент заката в день летнего солнцестояния на широте 50° с. ш.?

10.12. Фотоэлектрическая батарея имеет КПД 16,7 %. Она расположена в месте, находящемся на широте 45° с. ш. Наблюдения проводятся 1 апреля 1995 г. в 10 ч 00 мин. Если фотобатарею ориентировать строго на Солнце, ее мощность будет равна 870 Вт. Какую мощность будет вырабатывать та же батарея, если ее установить строго на восток с углом наклона к горизонту 25° ?

10.13. Рассмотрим парокомпрессионный тепловой насос, эффективность которого 0,5 предельно возможной. Тепловой насос потребляет механическую мощность на привод компрессора W , в результате чего от наружного воздуха с температурой -10°C отбирается тепловая мощность Q_c и в отапливаемое помещение с температурой 25°C направляется тепловой поток $Q_A = Q_c + W$. Рассчитайте коэффициент преобразования теплового насоса, равный отношению полезной тепловой мощности к механической мощности.

10.14. Минимальный зенитный угол Солнца 1 января 2000 г равен $32,3^\circ$. В этот момент времени оно находилось строго на юге от наблюдателя. Определите широту места положения наблюдателя.



10.15. Некий аэроплан используется как радиоретранслятор. Он оборудован 14 электрогенераторами мощностью по 1,5 кВт и курсирует со скоростью 40 км/ч на высоте 30 км. Размах крыльев — 75,3 м. Максимальная мощность фотоэлектрической батареи, размещенной на крыльях, равна 32 кВт при перпендикулярном падении на них солнечного излучения.

1. Каково расстояние до геометрического горизонта, видимого с высоты полета? Заметим, что геометрический горизонт отличается от радиогоризонта, который существенно превышает первый из-за особенностей распространения радиоволн в атмосфере.
2. Какова площадь прямого покрытия земной поверхности с летательного аппарата?
3. Пусть аэроплан летает над местностью, расположенной на $37,8^\circ$ с. ш. Определите минимальную в течение года продолжительность дневного солнечного сияния на высоте аппарата.
4. Какова среднесуточная инсоляция на ФЭП, расположенных на крыльях в горизонтальной плоскости, в рассмотренный выше день? Поскольку аппарат находится выше облаков, можно принять, что интенсивность солнечного излучения на этой высоте (солнечная постоянная) составляет 1200 Вт/м^2 .
5. Предположите, что КПД ФЭП равен 20 %, а эффективность процессов аккумуляирования и использования электроэнергии равна единице. Суммарная потребляемая летательным аппаратом мощность, необходимая как для поддержания полета, так и на ретрансляцию, составляет 10 кВт. Для упрощения задачи крылья планера можно считать прямоугольными. ФЭП располагаются на 90 % поверхности крыльев. Какой должна быть хорда (ширина) крыльев, чтобы обеспечить работоспособность рассмотренного летающего ретранслятора?

11.1. ВВЕДЕНИЕ

В энциклопедии биомасса определяется как любое неископаемое вещество биологического происхождения. Это определение является вполне приемлемым, несмотря на то что в данной книге мы сконцентрируем свое внимание на веществах исключительно растительного происхождения, которые можно использовать для получения энергии.

Биологические вещества растительного происхождения накапливают энергию, извлекая её из солнечного излучения. Этот сложный процесс преобразования солнечной энергии, в результате которого получается глюкоза, называется **фотосинтезом**. С помощью биохимического преобразования биомассы может быть получен ряд очень важных для химической промышленности веществ, однако с инженерной точки зрения нас будут интересовать только те вещества, которые могут быть использованы для получения энергии. Такими веществами являются глюкоза и её полимеры (крахмал и целлюлоза), а также лигнин. Эффективность процесса фотосинтеза не превышает 8 %, тогда как для получения растительной биомассы необходимо затратить множество усилий: выращивание, удобрение, сбор конечного продукта. Таким образом, суммарная эффективность полного цикла получения энергии из биомассы оценивается менее чем в 1 %. Однако, несмотря на все минусы, коммерческий интерес к использованию биомассы достаточно велик как по экономическим, так и по экологическим причинам.

11.2. СОСТАВ БИОМАССЫ

Любое растение можно рассматривать как некую структуру со специализированными органами, обеспечивающими его рост и развитие. Так, за процесс фотосинтеза в растениях отвечают преимущественно листья,



а через корневую систему в растение из почвы поступают вода и различные минеральные вещества, которые распространяются внутри растения в виде сока (растения на 50–95 % состоят из воды). В большинстве случаев плоды растения выполняют репродуктивную функцию, т. е. являются средством размножения. Все структурные части растения аккумулируют в себе энергию.

Листья, отвечающие за процесс фотосинтеза, содержат различные вещества, в том числе протеины и минералы. Во время своего жизненного цикла большинство растений сбрасывают листья или увядают в зимнее время, при этом листья, попавшие в почву, удобряют её.

Листья растений можно преобразовывать в **биогаз** (смесь метана и диоксида углерода) посредством их анаэробного разложения, а биологический остаток (шлам), получающийся после разложения, можно использовать как отличное удобрение.

Ствол растений состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в приблизительно пропорции 50, 30 и 20 %. Кроме того, в стволе содержатся различные минералы, которые после сгорания образуют золу в количестве около 1 % первоначальной массы. Целлюлоза, полигексоза, гемицеллюлоза и полипентоза являются углеводами. Лигнин имеет фенольную структуру, трудно поддающуюся разложению микроорганизмами.

Энергия в растениях накапливается в виде углеводов, углеводородов и сложных эфиров.

Углеводы состоят из сахаров и их полимеров, таких как крахмал, целлюлоза и гемицеллюлоза. Сахара обычно накапливаются в соке, клубнях и плодах растений. Крахмал может накапливаться в плодах (виноград), клубнях (картофель) и в корнях растения (маниока).

Большая часть углеводородов, находящихся в растениях, относится к полиизопренам (терпенам), т. е. к полимерам углеводорода ацетиленовой группы, изопренов C_5H_8 . Большое количество этих веществ содержится в молочае и каучуковом дереве.

Растительные масла насыщены сложными эфирами, которые химически отличаются от углеводородных минеральных масел. Как правило, масло, полученное из мякоти плодов растений, сильно отличается от масла, полученного из его семян. Исключением из этого правила являются оливки, масло плодов которых аналогично маслу семян.

Наибольший интересный с инженерной точки зрения представляют масла бобов, не растворяющиеся в бензине. Поэтому их можно использовать для смазки элементов бензонасосного оборудования. Так, Р. Дизель использовал пальмовое масло в качестве топлива в своих двигателях внутреннего сгорания.



11.2.1. Введение в органическую химию

Если водород является наиболее широко распространенным элементом в природе, то углерод — наиболее универсальным. Углерод благодаря своей структуре может образовывать сложные соединения с другими химическими элементами. Атомы углерода могут соединяться, образуя графит или алмаз, а также такие необычные, но уже широко используемые структуры, как фуллерены и нанотрубки, обладающие фантастическими свойствами.

11.2.1.1. Углеводороды

Простейшим углеводородом является метан CH_4 . Существует целый ряд соединений, подобных метану и имеющих общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Они образуют семейство алканов, известное также как парафины, или насыщенные углеводороды. Другое семейство соединений — алкены, или олефины, — имеют общую формулу C_nH_{2n} . Алкины — это соединения вида $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и т. д. вплоть до $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, представляющие собой важнейший класс ароматических углеводородов — бензолов. Органическая химия начинается обычно с изучения этих соединений.

11.2.1.2. Соединения углеводородов с кислородом

Рассмотрим последовательные стадии окисления углеводородов метанового ряда. Выберем в качестве примера пропан — простейшее соединение, в котором не все атомы углерода находятся в конце цепочки, как у метана и этана.

Первая стадия окисления состоит в замещении водородного атома функциональной группой OH (гидроксильной). В результате образуется спирт. Если атом углерода, к которому присоединилась гидроксильная группа OH находится на конце цепочки, получается 1-спирт (1-пропанол в данном случае); если этот атом углерода находится в середине цепочки, имеем 2-спирт (2-пропанол).

У углеводородов сразу несколько атомов водорода могут быть заменены гидроксильной группой. Так, если в молекуле пропана гидроксильными группами OH замещены три атома водорода, получаем пропантриол, более известный как глицерин — один из наиболее важных спиртов в биохимии.

Следующая стадия окисления заключается в потере двух атомов водорода: один отщепляется из гидроксильной группы OH , а другой — от атома углерода, к которому была присоединена группа OH . Если этот углеродный атом находился на конце углеводородной цепочки, образуется функциональная группа $\text{O}=\text{C}-\text{H}$, что является характерным признаком альдегидов. Если же указанный атом углерода находится в середине цепочки, образуется кетон.

Третья стадия окисления состоит в замещении атома водорода в группе $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ на OH , в результате чего образуется карбоксильная группа $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$, которая



есть характерный элемент карбоновой кислоты. Следует отметить, что кислоты образуются только из альдегидов, а не из кетонов.

Конечная стадия окисления — как кислот, так и кетонов — это образование углекислого газа и воды. Описанная последовательность стадий окисления показана на рис. 11.1.

1. Замещение на конце углеводородной цепи



2. Замещение в середине углеводородной цепи

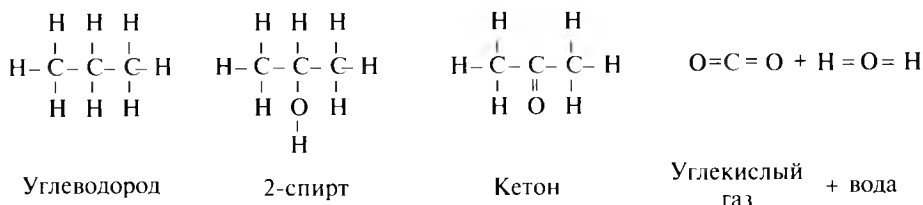


Рис. 11.1. Последовательность стадий окисления углеводородов метанового ряда

11.2.1.3. Сложные эфиры

Вспомним, что основными компонентами биомассы, которые можно использовать в энергетических целях, являются масла и углеводы. Рассмотрим эти вещества более подробно.

Масла, которые являются эфирами, получают путем соединения кислот (преимущественно карбоновых) и спиртов с образованием воды. Большинство эфиров являются парафинами, за исключением эфиров глицерина, которые представляют собой масла или жиры.

Самый простой эфир получается путем соединения метанола и муравьиной кислоты (рис. 11.2).

Общая формула сложных эфиров: $\text{R}_{\text{ac}}\text{COOR}_{\text{al}}$, где R_{ac} — кислотная группа, R_{al} — спиртовая группа.

Сложные эфиры содержатся во многих фруктах, цветах и ощущаются в аромате вина. Так, например, груши, бананы пахнут соответствующим образом

только потому, что в них присутствуют этил бутират, пентил ацетат и метил салицилат.

Пальмовое масло, которое потенциально может использоваться как топливо, есть результат соединения глицерина и пальмовой кислоты, которая получается из $C_{16}H_{34}$.

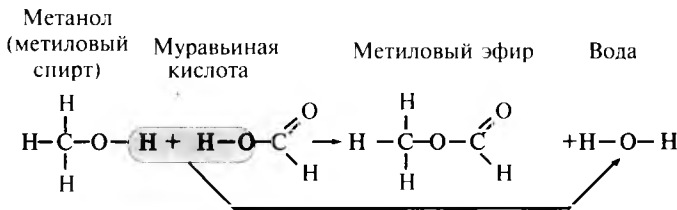


Рис. 11.2. Эфир (масло или жир), образованный путем соединения спирта с карбоновой кислотой. Кислород в воде берется от кислоты

11.2.1.4. Углеводы

Углеводы являются самым распространенным компонентом, содержащимся в биомассе. Они представляют собой сахара или сконденсированные полимеры простейших сахаров.

Конденсированный полимер получается путем соединения мономеров с выделением воды, которая образовалась из отделившегося от одного мономера атома водорода и отделившейся от другого мономера гидроксильной группы. Процесс соединения мономеров происходит по тому же принципу, что и образование сложных эфиров (см. рис. 11.2). Обратный процесс — реакция деполимеризации, в которой участвует молекула воды, — называется **гидролизом**.

Простые сахара, известные как **моносахариды**, являются соединением углерода, водорода и кислорода. Они содержат от трех до восьми атомов углерода. Сахар с пятью атомами углерода называется **пентозой**, с шестью атомами углерода — **гексозой** и. т. д.

Моно- и дисахариды могут участвовать в реакции ферментации (брожения), т. е. они могут быть биологически преобразованы в этанол. Если растение содержит в себе свободные сахара, как, например, сахарный тростник, то его сок может быть ферментирован напрямую, без дополнительных реакций. В общем случае углеводы перед ферментацией должны быть превращены в простейшие сахара (гидролизваны).

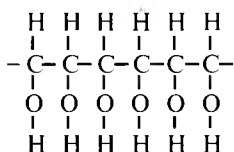
Гидролиз углеводов может происходить под действием кислот или энзимов (ферментов). При использовании недорогих кислот, например серной, выход продуктов гидролиза получается невысоким. Дорогие ферменты добавляются для повышения выхода продуктов. Реакции гидролиза являются довольно энергоемкими.



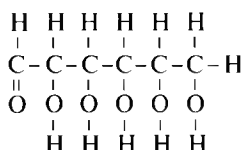
Использование микроорганизмов позволяет проводить ферментацию в один этап без предварительного процесса гидролиза.

Гексоза имеет эмпирическую формулу $(\text{CH}_2\text{O})_6$. Существует 16 разновидностей гексозы, которые удовлетворяют этой формуле. Для того чтобы отличить одну форму от другой, нужно знать их внутреннюю структуру. Гексоза может существовать в виде линейной цепочки или обладать циклической структурой; последняя более распространена и является единственной, которая может существовать в водных растворах. Для упрощения в последующем будем использовать линейные формулы.

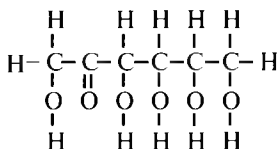
Простейший вариант компоновки атомов, образующих гексозу:



Приведенная выше структура удовлетворяет эмпирической формуле, но на концах имеет две свободные валентные связи. Для устранения этих вакансий перенесем один атом водорода с левого конца на свободное место в правом конце. При этом освободившуюся валентную связь кислорода объединим со свободной валентной связью левого конца. Теперь структура становится завершенной. Полученная структура называется **глюкозой**:



Заметим, что глюкоза содержит в своем составе альдегидную группу $\text{O}=\text{C}-\text{H}$. Другая известная разновидность гексозы, **фруктоза**, является кетоном, поскольку двойная связь кислорода с углеродом находится внутри соединения:



Сахароза представляет собой димер двух предыдущих сахаров. Она образуется путем соединения молекулы глюкозы и фруктозы, при этом выделяется молекула воды.



11.3. БИОМАССА КАК ТОПЛИВО

Известно несколько способов использования биомассы в качестве топлива:

1. Сжигание биомассы. Древесина, отходы сельскохозяйственного производства (шелуха пшеницы и риса, стволы кукурузы) и другие биологические отходы могут сжигаться в обыкновенной топке. Теплота сгорания максимально высушенной биомассы находится в интервале 15–19 МДж/кг.
2. Получение из древесины древесного угля, имеющего лучшие энергетические характеристики по сравнению с исходным продуктом.
3. Газификация древесины с получением горючих газов.
4. Получение из древесины метанола.
5. Использование пальмового масла в качестве топлива для дизельных двигателей.
6. Использование сока некоторых растений, очень богатых углеводами, так же как и пальмового масла, напрямую в дизельных двигателях.
7. Ферментация сахаров и крахмала с получением биоэтанола.
8. Получение из биомассы богатого метаном биогаза.

Энергетическое использование биомассы имеет одно неоспоримое преимущество по сравнению с использованием ископаемого топлива: при сжигании биомассы не увеличивается общее количество CO_2 в атмосфере. Этот факт объясняется тем, что при сжигании биомассы выделяется ровно такое же количество диоксида углерода, какое растения поглотили из атмосферы и преобразовали в кислород и органические соединения. Поэтому общий баланс диоксида углерода в атмосфере не нарушается. Установлено, что увеличение содержания углекислого газа в атмосфере изменяет характеристики пропускной способности атмосферы, что вызывает парниковый эффект, который приводит к увеличению средней температуры на поверхности земли. Повышение температуры может привести к таянию полярных льдов, что вызовет затопление многих прибрежных зон и даже изменение океанских течений, таких как Гольфстрим.

В настоящее время в связи со все нарастающим использованием ископаемого топлива концентрация углекислого газа в атмосфере растет в угрожающей прогрессии. Так, ежедневное потребление бензина только в США на сегодняшний день достигло 7,3 млн баррелей, что соответствует $1,2 \cdot 10^9$ л, или $0,7 \cdot 10^9$ кг в день. Такое потребление бензина приводит к выбросу 610 000 т диоксида углерода в день, или 220 млн т в год. Это соответствует грузоподъемности 5000 крупнейших морских танкеров. Ежегодное потребление автотранспортом бензина эквивалентно энергии, получающейся при сжигании 35 млн крупных деревьев. И все это относится только



к использованию бензина. Если рассматривать использование в энергетике всех продуктов нефтяной промышленности, то эти цифры вырастут в 3–4 раза. При этом мы не учитывали выбросы, связанные с использованием природного газа и угля (заметим, что в США 56 % энергии вырабатывается на угольных электростанциях). Таким образом, использование органических топлив приводит к сильнейшему загрязнению атмосферы выбросами диоксида углерода.

По мнению некоторых ученых, когда жизнь на Земле только зарождалась, её атмосфера состояла преимущественно из азота и диоксида углерода. Ранние формы жизни были полностью анаэробными (более точно — аноксигенными). В частности, к таким формам относятся первые анаэробные бактерии, которым для обеспечения жизнедеятельности кислород в принципе не нужен. С течением времени эти бактерии «научились» разлагать воду, в которой они жили, на водород и кислород, используя солнечное излучение. Свободный водород затем использовался как источник энергии для химических процессов синтеза углеводов, белков, ДНК и РНК. Единственной проблемой в этом процессе являлось то, что в результате диссоциации воды помимо ионов водорода образовывался весьма активный газ — кислород, в котором как бактерии, так и их далекие потомки — современные растения — наименее заинтересованы. Кислород, таким образом, поступал в атмосферу в качестве загрязнителя, в то время как углекислый газ удалялся из нее, накапливаясь в растениях и в дальнейшем превращаясь в ископаемое топливо, которое мы используем в настоящее время. Со временем большая часть CO_2 была удалена из атмосферы и захоронена в горных породах. Биота адаптировалась к изменившимся условиям, не только «научившись» жить в условиях кислородной атмосферы, но и выиграв от этого: в кислородной среде возникли животные.

В настоящее время мы настойчиво сжигаем ископаемое топливо в решительной попытке восстановить первобытную аноксигенную атмосферу. При этом мы используем углеводородные запасы, накопленные в течение миллионов лет, во много раз быстрее, чем они естественным образом восполняются.

Как уже было сказано выше, когда мы сжигаем биомассу, выделяется только такое количество углекислого газа, которое было аккумулировано в ней за время роста этих растений. Таким образом, это никак не влияет на общий углекислотный баланс атмосферы, создававшийся в течение более чем 600 млн лет. Еще одно преимущество топлива из биомассы — низкое содержание в нем серы, что смягчает проблему кислотных осадков.

11.3.1. Газификация

Нехватка жидкого топлива во время Второй мировой войны привела к необходимости поиска новых видов топлива. Эти изыскания привели к разработке процесса газификации угля и древесины. Полученный газ использовался в автомобильных и тракторных двигателях.



В процессе газификации твердое топливо разлагается с появлением более энергоемких газообразных продуктов. При этом используется тепло от сжигания части исходного топлива.

В современных газификаторных установках на выходе получается синтез-газ, являющийся смесью водорода, угарного газа (монооксида углерода), диоксида углерода, азота и его соединений. Когда для газификации используется не воздух, а чистый кислород, то образующиеся продукты реакции при их сжигании могут обеспечивать получение столь высоких температур, что такие газификаторы можно использовать и в сталелитейной промышленности.

Синтез-газ можно напрямую использовать в двигателях внутреннего сгорания. Газификация является наиболее простым способом использования древесины в качестве топлива для двигателей.

В современных газификаторах получаемые продукты содержат до 85 % энергии сгорания исходного продукта. Большая часть этой энергии — это химическая энергия получившихся веществ, а другая часть — тепловая энергия выходящего из газификатора газа. Если получившийся синтез-газ охлаждается до нормальной температуры, то он содержит только около 65 % исходной энергии сгорания топлива.

Древесина содержит в себе малое количество серы, поэтому полученное топливо является довольно чистым. Однако в древесине содержатся смолы, которые загрязняют газификационное оборудование и образуют при сгорании вредные вещества. Для уменьшения негативного влияния смол современные газификаторы делают по схеме обратного тока. В таких газогенераторах смолы проходят через горячую зону реактора, разлагаясь при этом на более простые компоненты. Это позволяет получать практически очищенный от смол газ на выходе из установки. Для окончательной очистки газов их затем пропускают через пылеулавливающие установки типа «циклон» для удаления взвешенных частиц.

Наиболее совершенные технологии газификации разработаны в Бразилии, где из-за недостатка нефти широко применяются альтернативные виды топлива (этанол). Для газификации там преимущественно используется древесина эвкалиптового дерева, растущего очень быстро даже на бедной и сухой земле. В США в энергетических целях предполагается использовать разнообразные гибриды ивовых кустарников, растущие со средней скоростью до 3 м в год. Если в перспективе будут введены жесткие международные ограничения на выбросы CO_2 , то проблема реализации биомассы станет весьма актуальной. Ивовый кустарник (он выглядит совсем не так, как ивовое дерево), как и эвкалипт, может расти на бедной почве. Интерес к этим видам наземных растений проявляется не только в США, впервые переработка ивовых кустарников в качестве источника топлива была осуществлена в Швеции. Кроме всего прочего, синтез-газ может использоваться в ряде случаев и в химической промышленности. Так, производство метанола из древесного генераторного газа рассматривается как весьма перспективная технология.



11.3.2. Этанол

11.3.2.1. Производство этанола

Страны, имеющие большие территории и небольшие запасы нефти, могут использовать этанол для восполнения недостатка нефтяного топлива. Кроме того что этанол обладает высокими антидетонационными свойствами, он является более эффективным топливом, чем бензин, поскольку для него можно получить большее давление сжатия, чем для бензина (11:1 против 9:1 для бензина). Это частично компенсирует меньшую объемную плотность энергии этанола.

Этанол может быть получен из ряда продуктов растительного происхождения: сахара, крахмала и целлюлозы.

Важно помнить о том, что для получения этанола из основного продукта реакции (например, сахарозы) требуется затратить некоторое количество энергии на процесс дистилляции. Для этого нужно использовать дополнительные источники энергии. Если в составе растения имеется большое количество сахара, но недостаточно других энергопродуктов, оно рассматривается как отдельный источник топлива. В этой связи преимущество сахарного тростника заключается в том, что он является источником как сахара (сок тростника), так и топлива из багассы (стебли после отжима).

В настоящее время в Бразилии с 1 га земли в год получают до 75 т нерафинированного сахарного тростника. Поставляемый на фабрики подготовленный к переработке тростник — подсушенный и обрезанный (в английской аббревиатуре **burned and cropped**, или **b&c**) — составляет 77 % массы сырого тростника. Причиной уменьшения массы является то, что стебель очищается от листьев (листва обжигается, а золу оставляют на полях в качестве удобрения) и от корней, которые остаются в земле и дают начало побегам нового урожая. Средняя урожайность подготовленного к переработке тростника, таким образом, оказывается на уровне 58 т/га в год¹⁾. С каждой тонны обработанного тростника b&c можно получить 740 кг сока (135 кг сахарозы и 605 кг воды) и 260 кг сырого жмыха — багассы (130 кг высушенного жмыха). Поскольку удельная теплота сгорания сахарозы 16,5 МДж/кг, а теплота сгорания жмыха 19,2 МДж/кг, то в результате из 1 т b&c тростника можно получить 4,7 ГДж тепловой энергии, из которой 2,2 ГДж относятся к сахарозе и 2,5 ГДж — к жмыху.

Сахарный тростник, собранный с 1 га земли в год, может дать 0,27 ТДж тепловой энергии. Это соответствует 0,86 Вт/м² плантации. При среднем потоке солнечной радиации 225 Вт/м² эффективность фотосинтеза сахарного тростника составляет 0,38 %.

¹⁾ На Гавайях и на континентальной части США плантации сахарного тростника имеют гораздо более высокую урожайность благодаря высоким нормам внесения удобрений. На энергетических плантациях использование удобрений должно быть сведено к минимуму для сокращения энергозатрат.



135 кг сахарозы, полученные из 1 т сахарного тростника b&c, можно преобразовать в 70 л этанола с удельной энергией сгорания 1,7 ГДж. Практическая эффективность преобразования сахарозы в этанол 76 % (теоретическая эффективность 97 %).

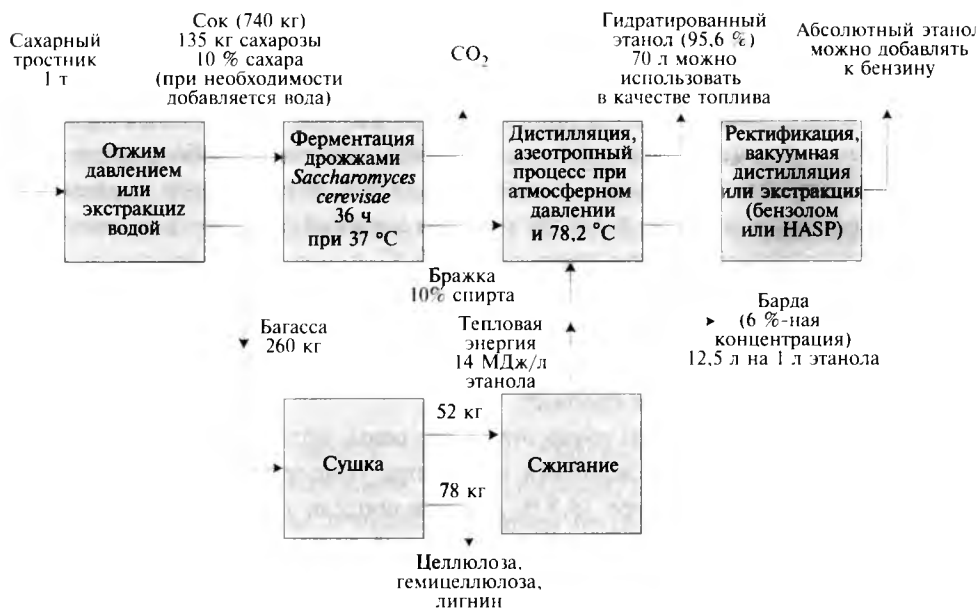


Рис. 11.3. Диаграмма потоков вещества при получении этанола (на примере производства в Бразилии)

Таким образом, с 1 га сахарного тростника можно получить 4060 л этанола в год. При этом мы не учитывали затрат энергии на обжиг, сбор, транспортировку и т. д. Нетрудно подсчитать, что интегрально солнечная энергия преобразуется в энергию этанола с эффективностью около 0,13 %. Это гораздо меньше, чем при использовании фотоэлектрических модулей для преобразования солнечного излучения. Тем не менее производство этанола и использование его в качестве топлива являются экономически привлекательными.

Из 130 кг сухого жмыха, которые получены из 1 т тростника, 52 кг могут пойти на дистилляцию этанола, а остальной жмых может использоваться для различных промышленных нужд. Так, его целлюлозу можно использовать в качестве исходного материала для производства бумаги. Из гемицеллюлозы после гидролиза можно получить пятиуглеродные сахара (пентозы), из которых в дальнейшем может быть получен фурфурол (топливо для гоночных болидов). Также фурфурол применяется в нефтяной промышленности для отделения алканов (парафинов) от других углеводов при производстве смазки и фур-



фуриловой резины, используемой при литье. Лигнин может использоваться для создания некоторых фенольных структур и применяться для коксования в металлургии.

Самый большой этаноловый завод в Бразилии производит 1,2 млн л спирта в день, что является энергетическим эквивалентом 5000 баррелей нефти. Этот завод перерабатывает сахарный тростник, растущий на плантациях общей площадью 110 000 га. Кроме того, завод ежедневно производит 8600 т целлюлозы, 5200 т гемицеллюлозы и 1900 т лигнина и других продуктов переработки тростника.

Промышленное производство этанола начинается с отжима сока и отделения багассы. Это осуществляется либо механическим отжимом, либо экстракцией водой. Сок, разбавленный водой в необходимой для ферментации пропорции, помещается в цистерны, куда вводится культура дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*.¹⁾ Жидкость поддерживается при температуре 37 °С, и вскоре начинается выделение CO₂. Процесс продолжается около 36 ч, в результате образуется спиртовая бражка, содержащая около 10 % спирта, которая перемещается в дистиллятор. Образующийся одновременно диоксид углерода обычно собирается и в виде сжатого газа поставляется на продажу.

До дистилляции мы имеем смесь этанола и воды, которые нужно разделить. Эта смесь при нормальном давлении кипит при температуре 78,2 °С (чистый этанол кипит при температуре 78,5 °С). Дистилляцией концентрацию этанола в водном растворе можно довести лишь до 95,6 % (в дальнейшем вода и спирт возгоняются одновременно). Таким образом, в процессе дистилляции при атмосферном давлении получают так называемый гидратированный спирт, который содержит довольно много воды и который пока нельзя добавлять в бензин для получения газохол²⁾. Тем не менее, как известно, такой спирт прекрасно горит, и его можно использовать как топливо, не смешивая ни с чем.

Для обезвоживания спирта гидратированный спирт должен быть подвержен ректификации. Это может быть «вакуумная» дистилляция (при 95 мм рт. ст.) или экстракция воды. Современные методы экстракции характеризуются меньшим потреблением энергии, чем дистилляция. Так, требуется совсем немного энергии для достижения 80 %-ного содержания этанола в спиртовой бражке дистилляцией, однако при дальнейшем процессе потребление энергии резко увеличивается. Поэтому часто выгодно прервать процесс дистилляции, например, при 80 %-ном содержании этанола и далее удалить оставшуюся воду путем экстракции. Существуют твердые абсорбционные материалы под торговой маркой HASP, которые эффективно абсорбируют воду из смеси

¹⁾ Другой вид бактерий для производства этанола — *Zymomonas mobilis* — может сбраживать более концентрированные сахарные растворы по сравнению с *Saccharomyces cerevisiae*

²⁾ Газохол — смесь бензина и этилового спирта, обычно содержащая не более 10 % спирта и используемая в качестве альтернативного горючего для некоторых видов автомобилей: GAS(OLINE)+(ALC)OHOL



воды с этанолом и затем регенерируются (высушиваются) при относительно небольших затратах энергии.

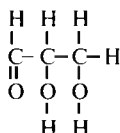
Современный бразильский этанольный завод тратит 14 МДж тепловой энергии для дистилляции 1 л этанола. Это составляет около 57 % энергии, которая может быть затем получена из 1 л этанола. Поэтому с целью экономии энергии при дистилляции используется тепло от сжигания части жмыха.

При дистилляции получают два вида продукта: концентрированный этанол и барду, которая содержит те питательные вещества, которые сахарный тростник в процессе роста вынес из почвы. Образование барды на перегонных заводах создает дополнительные проблемы, связанные с ее утилизацией. На каждый литр спирта образуется 12,5 л барды, которая представляет собой токсичный загрязнитель и не может сбрасываться в канализационную сеть. Разработано несколько способов утилизации барды. Среди них использование ее в качестве удобрений, что требует размещения заводов по производству этанола вблизи плантаций сахарного тростника, поскольку барду с низкой концентрацией полезных веществ (до 6 %) экономически невыгодно транспортировать на значительные расстояния.

Этанол можно смешивать с бензином, получая высококачественное топливо. Однако его нельзя смешивать ни с дизельным, ни с моторным маслом. Эти два продукта, так же как и нефть, Бразилия продолжает завозить. Поскольку невозможно получать дизельное топливо и мазут из нефти, не вырабатывая одновременно бензин, Бразилия оказывается в необычной ситуации — она может даже экспортировать излишки бензина, которые она дополнительно получает благодаря осуществлению этанольной программы. Однако производство биотоплива может считаться успешным только в том случае, если получаемое горючее будет замещать все поставки на основе нефти. С этих позиций перспективными можно считать газификацию древесины (замена топочного мазута) и использование пальмового масла как заменителя дизельного топлива.

11.3.2.2. Ферментация

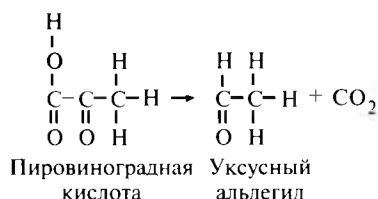
Производство этанола основано, как указывалось выше, на ферментации глюкозы, первой стадией которой является ее ферментативное расщепление на две одинаковые трехуглеродные молекулы глициринового альдегида:



Далее альдегид реагирует с водой и окисляется до глицириновой кислоты с помощью фермента, который отщепляет два атома водорода.



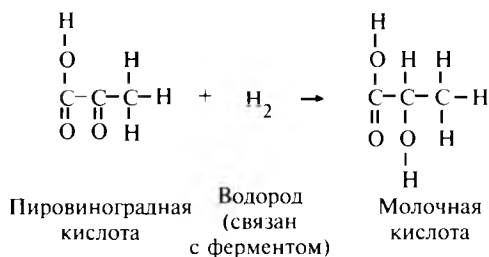
Глицериновая кислота теряет одну молекулу воды и превращается в пировиноградную кислоту, которая расщепляется на уксусный альдегид и углекислый газ. Таким образом, шестиуглеродная глюкоза превращается в двухуглеродный уксусный альдегид, в котором атомов углерода столько же, сколько и в этаноле:



Наконец, уксусный альдегид взаимодействует с ферментом, несущим водород и превращается в этанол; при этом фермент регенерируется:

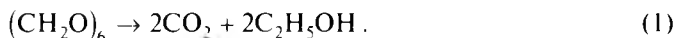


Последовательность, приведенная выше — один из путей использования микроорганизмами глюкозы. Это путь метаболизма *Saccharomyces cerevisiae* — дрожжей, обычно применяемых в ферментации сахаров до этанола. Преобразование глюкозы в мышцах имеет тот же самый путь до момента получения пировиноградной кислоты. В мышцах эта кислота напрямую (без получения ацетальдегида) взаимодействует с соединенным с ферментами водородом. В результате получается молочная кислота:





Общая реакция ферментации глюкозы выглядит следующим образом:



Теплота сгорания глюкозы 15,6 МДж/кг и, поскольку её молекулярная масса равна 180 дальтон, то теплота сгорания 1 кмоль вещества составляет 2,81 ГДж. Этанол имеет удельную теплоту сгорания 29,7 МДж/кг и молекулярную массу 46 дальтон. Отсюда удельная теплота сгорания 1 кмоль этанола 1,37 ГДж. При сгорании 2 кмоль будет получено 2,73 ГДж теплоты соответственно. Следовательно, преобразование глюкозы в этанол характеризуется очень высокой, почти идеальной, эффективностью: $2,73/2,81 = 0,975$.

11.3.3. Диссоциация спиртов

Спирты, такие как метанол и этанол, для повышения эффективности при их сжигании в качестве автомобильного топлива предварительно должны пройти процесс диссоциации. Для эндотермической диссоциации спиртов может использоваться теплота выхлопных газов двигателя.

На увеличение эффективности топлива оказывают влияние следующие факторы:

- 1) продукты диссоциации имеют большую теплоту сгорания, чем исходные спирты;
- 2) продукты диссоциации имеют высокий детонационный порог и поэтому допускают более высокую степень сжатия, что повышает эффективность термодинамического процесса;
- 3) обедненные смеси также могут быть использованы, так как водород (основной продукт диссоциации) имеет широкий диапазон воспламеняемости.

По практическим соображениям диссоциация спирта должна проходить прямо в транспортном средстве непосредственно перед использованием топлива, так как только жидкости могут перевозиться в автомашине. Спирты диссоциируют до водорода и монооксида углерода или, если для сдвига равновесия реакции будет использоваться вода, до водорода и углекислого газа. Прямая диссоциация метанола идет при температурах от 250 до 350 °С, в то время как паровой риформинг может быть осуществлен при 200 °С. Равновесие при этом сдвигается в сторону почти полной диссоциации. Для того чтобы избежать нежелательного развития реакции, необходим тщательный подбор катализаторов.

Автомобильная система включает в себя каталитический конвертер, состоящий из испарителя, перегревателя, реактора и охладителя. Метанол при подводе тепла от охлаждающей двигатель жидкости испаряется и выходит из испарителя при температуре около 80 °С. Он направляется в перегреватель, в котором выхлопные



газы двигателя нагревают его до температуры 250 °С. Горячие пары спирта далее поступают в реактор, где в условиях дополнительного подогрева выхлопными газами происходит их диссоциация в присутствии катализатора. Для увеличения объемной производительности смесь водорода и углекислого газа (с небольшим количеством примесей) охлаждается до 100 °С перед подачей в двигатель.

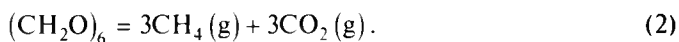
Экспериментальные исследования показали, что при переводе на диссоциированный спирт КПД двигателя автомобиля «Шевроле» мощностью 65 кВт на 48 % был выше по сравнению с его работой на бензине. Коэффициент компрессии при этом увеличивался от 8,3:1 до 14:1.

11.3.4. Анаэробное сбраживание

Итак, ферментация превращает лишь некоторые входящие в состав биомассы вещества (сахара) в смесь этанола с водой, из которой спирт затем может быть выделен путем дистилляции. Анаэробное сбраживание в противоположность ферментации превращает существенно большее количества веществ растительного и животного происхождения в метан — газ, который практически нерастворим в воде, образуется в природе естественным путем и может быть получен в больших количествах с минимальными затратами энергии. Процессы ферментации достаточно хорошо изучены, в то время как процессы сбраживания (метаногенез) изучены гораздо меньше, поскольку до недавнего времени их применение в промышленных масштабах было весьма ограничено.

Сбраживание является эффективным процессом переработки биомассы, поскольку большая часть энергии исходного сырья переходит в образующийся метан; и только малая ее часть потребляется клетками микроорганизмов.

Рассмотрим брожение глюкозы:



Теплота сгорания 1 кмоль глюкозы — 2,81 ГДж, 3 кмоль метана — $3 \cdot 0,89 = 2,67$ ГДж. Реакция (2) экзотермическая, и с учетом малых тепловых потерь 95 % энергии переходит в метан. Изменение энтальпии составляет $-0,14$ ГДж/кмоль глюкозы. С другой стороны, изменение свободной энергии намного больше: $-0,418$ ГДж/кмоль глюкозы. Поскольку $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T = 927 \text{ кДж/К/кмоль}$ глюкозы, легко подсчитать, что реакция ведет к значительному росту энтропии.

Анаэробное сбраживание проходит в три отдельных этапа:

- 1) I этап — совокупность разнообразных реакций, которые проходят с участием нескольких типов ферментативных бактерий и приводят к разложению веществ на фрагменты с малой молекулярной массой (полисахариды превращаются в сахара, протеины — в пептиды и аминокислоты, жиры — в глицерин и жирные кислоты, нуклеиновые кислоты — в гетероциклические азотные соединения, рибозу и неорганические фосфаты).



- 2) II этап — дальнейшее разложение, проходящее при участии ацетогенных бактерий, которые конвертируют спирты и высшие кислоты в уксусную кислоту, водород и диоксид углерода.
- 3) III этап — уксусная кислота, водород и диоксид углерода, образованные на первом и втором этапах, используются метаногенными архебактериями (археями)¹⁾ с образованием метана и диоксида углерода из кислоты, метана и воды из водорода и диоксида углерода.

Таблица 11.1. Оценка изменения свободной энергии в некоторых реакциях анаэробного брожения

Реакции	Свободная энергия, МДж/кмоль
<i>Ферментативные бактерии</i>	
$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow (CH_2O)_6$	-17,7
$(CH_2O)_6 \rightarrow 3CH_3CO_2^- + 3H^+$	-311
$(CH_2O)_6 + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2CO_2^- + H^+ + 3CO_2 + 5H_2$	-192
$(CH_2O)_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CO_2^- + H^+ + 2CO_2 + 2H_2$	-264
$(CH_2O)_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$	-25,9
<i>Ацетогенные бактерии</i>	
$(CH_2O)_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3CO_2^- + 2H^+ + 2CO_2 + 4H_2$	-216
$CH_3CH_2CO_2^- + H^+ + 2H_2O \rightarrow CH_3CO_2^- + H^+ + CO_2 + 3H_2$	+71,7
$CH_3CH_2CH_2CO_2^- + H^+ + 2H_2O \rightarrow 2CH_3CO_2^- + 2H^+ + 2H_2$	+48,3
$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3CO_2^- + H^+ + 2H_2$	+9,7
$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3CO_2^- + H^+ + 2H_2O$	-94,9
<i>Метаногенные археи</i>	
$CH_3CO_2^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2$	-35,8
$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-131
$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-136
Условия: $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 7$	

¹⁾ Современная таксономия относит все живые формы к одному из трех классов: эубактерии (истинные бактерии, в которых генетический материал не собран в ядро), архебактерии (археи) и эукариоты (организмы, чьи клетки имеют ядра). Некоторые из архей проявляют необычные свойства, выживая и процветая при экстремально высоких температурах (свыше $100\text{ }^\circ\text{C}$); это гипертермофилы. В то же время другие микроорганизмы являются психрофильными, мезофильными, термофильными и т.д. Ферменты из гипертермофилов, стабильные при высоких температурах, были адаптированы к промышленным процессам, идущим при повышенных температурах. Заметим, что приведенная выше классификация живых форм недействительна для вирусов, которые с описанной точки зрения не могут рассматриваться как живые организмы.



В табл. 11.1 показаны некоторые реакции, которые происходят на каждом из указанных выше этапов. Результатом процесса сбраживания является образование так называемого биогаза — смеси метана (65 %) и углекислого газа. На I и II этапах в процессе сбраживания принимают участие как облигатные анаэробы, так и факультативные анаэробные бактерии, которые могут существовать при отсутствии кислорода, но не подавляются им. На III этапе работают исключительно анаэробные археи, которые не переносят присутствие кислорода. Брожение является, таким образом, результатом совместного действия многих микроорганизмов — целостной экологической системы.

Среди перечисленных выше этапов лимитируют скорость те процессы, в которых участвуют метаногенные организмы (этап III).



Рис. 11.4. Лабораторный метантенк (установка для анаэробного сбраживания)

Брожение легко продемонстрировать в лабораторных условиях, смешивая, например, органический материал с водой и помещая его в герметическую емкость, как показано на рис. 11.4. Через центральное отверстие сосуда происходит загрузка смеси вода – органический материал, левое отверстие предназначено для отбора проб жидкости (в основном для определения pH), правое — для выхода биогаза. Выделяющийся газ можно очистить путем пропускания его через воду, а затем направить на хроматографический анализ. Для ускорения процесса смесь можно инокулировать, используя активный ил из другого метантенка (удобно использовать активный ил очистных сооружений). Температуру герметичной емкости необходимо поддерживать около 37 °С. По истечении нескольких дней объем смеси значительно уменьшается, что сигнализирует



о наступлении этапа образования кислоты. Первоначально выделяется небольшое количество газа, при этом пробы показывают, что происходит поглощение кислорода. Вскоре газ начинает выделяться из жидкости, причем в его составе вначале преобладает углекислый газ. Примерно через 10 дней в составе газа начинает появляться метан, и его концентрация быстро нарастает до некоторого постоянного уровня.

Скорость производства газа, т. е. скорость сбраживания, изменяется, как показано на рис. 11.5. Изменяется также и суммарное количество получаемого биогаза (рис. 11.6). На практике метантенки работают либо в режиме периодического действия, либо непрерывно. Первые загружаются густой суспензией, затем герметизируются, и в них начинают развиваться последовательно различные виды бактерий, как указывалось ранее. В этом случае в системе никогда не достигается состояние равновесия и процесс продолжается довольно долго (от 30 до 60 дней).

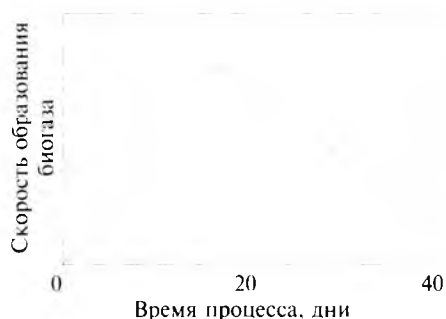


Рис. 11.5. Типичный характер изменения скорости метаногенеза в периодическом процессе

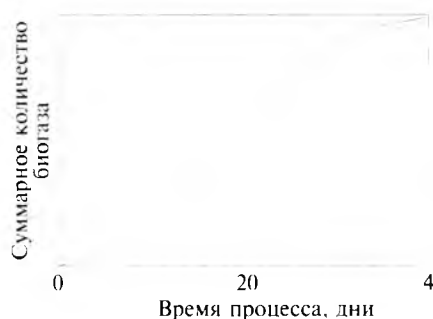


Рис. 11.6. Суммарное количество получаемого биогаза в периодическом процессе

В метантенки непрерывного или полунепрерывного действия смесь воды и органического вещества непрерывно или порциями подается на вход, в то время как переработанная смесь удаляется на выходе. Органический материал медленно движется через объем метантенка, где происходят различные реакции в приблизительно равновесных условиях. В этом случае достигается значительное ускорение всего процесса (до 10–20 дней). Существенная продолжительность процесса приводит к необходимости для достижения заданной производительности по газу создавать метантенки больших размеров. А это в свою очередь ведет к росту капитальных затрат.

Из подаваемого в метантенки сырья — смеси воды и измельченной органики — лишь часть твердого вещества в виде суспензии или в растворенном состоянии может быть подвержена брожению, а другая часть — нет. Первую принято на-



зывать летучей частью твердой фазы (volatile solid — VS), а вторую — нелетучей, химически связанной частью твердой фазы (fixed solid — FS). Иными словами, летучая часть — это та часть исходной биомассы, которая может быть конвертирована до CH_4 и CO_2 .

Продуктивностью метаногенеза Y называют количество метана, получаемого из 1 кг VS. В зависимости от типа поступающего в метантенки вещества максимально возможная продуктивность Y_0 , соответствующая полному разложению VS, изменяется от 21 до 29 МДж метана на 1 кг VS.

В метантенках возможно подвергнуть сбраживанию только некую часть R от VS, поэтому реальная производительность $Y = RY_0$. Часть R зависит от конструкции метантенка, характеристик поступающей биомассы и времени процесса. Она варьируется от 25 % при сбраживании соломы до 50 % при сбраживании активного ила очистных сооружений.

На практике эффективность производства метана зависит также от допустимой скорости загрузки метантенка L , измеряемой в килограммах VS на 1 м³ объема метантенка в сутки.

Общая производительность метантенка в итоге равна (Дж/м³ в сутки)

$$P = LRY, \quad (3)$$

Для примера при $Y_0 = 25$ МДж(CH_4)/кг (VS) и $R = 0,4$ производительность P при измерении в МДж(CH_4)/м³ в сутки) равна:

$$P = 10L, \quad (4)$$

при измерении в Вт(CH_4)/м³

$$P \approx 100L. \quad (5)$$

При работе метантенков периодического действия можно достигнуть скорости загрузки 1,5 кг (VS) м⁻³/сут⁻¹ и удельной мощности около 150 Вт в расчете на 1 м³ метантенка. Метантенки непрерывного действия вследствие более высокой скорости загрузки [до 6 кг (VS) м⁻³/сут⁻¹] могут обеспечивать производство метана в количествах, характеризующихся удельной мощностью около 600 Вт/м³. Более высокая плотность энергопотоков означает большую экономическую рентабельность производства метана. Один из способов улучшения этого показателя — сокращение времени протекания метаногенеза, что может быть достигнуто различными методами:

- 1) обеспечением высоких температур брожения;
- 2) обеспечением перемешивания;
- 3) иммобилизацией микроорганизмов;
- 4) селекцией штаммов;
- 5) постоянным добавлением биомассы;
- 6) предварительной обработкой сбраживаемой биомассы.



Известны три диапазона температур, которые наиболее благоприятны для процесса метаногенеза:

- 1) психрофильный диапазон — температура около 5 °С;
- 2) мезофильный — 37 °С;
- 3) термофильный — 55 °С.

Наиболее быстро метаногенез протекает при термофильных условиях. Однако термофильный процесс целесообразно реализовать только в крупных установках. Это связано с тем, что при малых объемах метантенка отношение площади его поверхности к объему велико, что приводит к большим потерям тепла в окружающую среду. С увеличением объема метантенка указанное отношение уменьшается и увеличение температуры процесса становится более экономически приемлемым.

Метан, как и углекислый газ, весьма слабо растворим в воде, поэтому микропузырьки этих газов стремятся концентрироваться вблизи метаногенных организмов, уменьшая тем самым площадь их контакта с жидкостью и соответственно замедляя реакции. Перемешивание приводит к отрыву микропузырьков от центров их образования, что позволяет несколько интенсифицировать процесс брожения.

Максимальное увеличение скорости брожения достигается с помощью иммобилизации микроорганизмов. Экосистема, которая обеспечивает метановое сбраживание, ослабляется (сокращается) при каждом удалении переброженной биомассы из установки, поэтому необходимо постоянно пополнять метантенки культурами микроорганизмов. Это справедливо для метантенков полунепрерывного и непрерывного типа. Для обеспечения более продолжительного использования микрофлоры иногда в метантенки вводят инертные носители, например гранулы, на которых образуется бактериальный ил. В этом случае при удалении остатков брожения из метантенка, биологически активное вещество, сосредоточенное на гранулах, остается в объеме.

Для того чтобы описанные выше конструкции и процессы успешно функционировали, необходимо, чтобы сбраживаемая биомасса была достаточно жидкой. В противном случае проблемой работы метантенков может стать их засорение, вызванное образованием толстого слоя осадка.

В целях ускорения метаногенеза в поступающую массу можно добавлять некоторые вещества, например ферменты, ростовые факторы, удобрения и т. п. Поскольку для интенсивного сбраживания требуется поддерживать в смеси оптимальные соотношения углерода и азота (20:1) и углерода и фосфора (80:1), важным является добавление в метантенк специальных химических веществ, корректирующих соотношения этих компонентов в сбраживаемой биомассе.



Если образующийся биогаз мы собираемся передавать на значительные расстояния по газопроводу, целесообразно осуществить удаление из него практически всего CO_2 . Это может быть осуществлено с использованием технологий, описанных в гл. 8.

Биогаз естественным образом образуется в мусорных свалках и на станциях очистки сточных вод. Свалочный газ (лэндфил-газ) при этом выделяется в атмосферу, пополняя в ней количество парниковых газов. Для полезного использования свалочного газа в теле мусорной свалки сооружают колодцы, через которые метан собирают в единый коллектор и подают по трубопроводу к потребителю, как природный газ. Станции очистки сточных вод также часто организуют сбор метана, однако столь же часто сжигают его в факелах, не используя для производства энергии.

По оценкам, на существующих станциях очистки сточных вод крупных городов ежедневно образуется количество метана энергетически эквивалентное 5000 баррелей нефти, не использовать который сегодня расточительно. В ряде стран технологии использования биогаза активно применяются для производства как электроэнергии, так и тепла.

В настоящее время наибольшее распространение метаногенез получил на станциях очистки сточных вод. Сточные воды и другие жидкие органические отходы, из которых в процессе предварительной подготовки удаляются твердые фракции, подаются по трубопроводу в резервуары осаждения (первичная обработка). Там большая часть твердых частиц осаждается, образуя ил, который подается в анаэробные метантенки. Продуктом анаэробного сбраживания являются газ метан и шлам (твердый остаток), который может быть продан сельхозпроизводителям в качестве удобрений, если он не содержит тяжелых металлов и токсичных веществ. Жидкий остаток этой фазы иногда подают на вторичную переработку в открытые резервуары, где уже аэробные бактерии удаляют (обезвреживают) патогенные микроорганизмы, которые могли сохраниться в веществе на предыдущей стадии. Работу аэробных бактерий можно интенсифицировать добавлением кислорода, который потребляется бактериями. Это производится либо аэрацией, что требует дополнительных энергозатрат, либо путем использования микроводорослей, которые в процессе фотосинтеза продуцируют кислород. На выходе этой стадии процесса получают достаточно безопасный для окружающей среды продукт (при отсутствии в нем токсичных веществ). К сожалению, он может содержать некоторое количество нитратов и фосфатов, что вызывает цветение водорослей в водоемах (эвтрофикацию). Дальнейшая переработка отходов, если необходимо, может быть осуществлена на третьей стадии очистки, в результате которой в принципе можно получить питьевую воду. На этом этапе используются различные технологии, включая обратный осмос. В качестве альтернативы перечисленным методам используются поля фильтрации, на которых дальнейшая очистка воды осуществляется природными методами.



Очистка сточных вод необязательно включает все перечисленные стадии. Она может быть ограничена только первичной стадией. Третья стадия проводится весьма редко. А иногда сточные воды не очищаются вовсе.

Использование водорослей для аэрации позволяет в дальнейшем их собрать и подвергнуть анаэробному сбраживанию, что даст дополнительное количество метана. Для этого должна быть проведена селекция водорослей по продуктивности. При этом для успешной фильтрации необходимо, чтобы клетки водорослей были достаточно крупными. Проблемой при открытом выращивании водорослей на сточных водах является постепенное замещение выбранных штаммов другими, которые не дают высокую урожайность.



Рис. 11.7. Схема комбинированной установки по очистке сточных вод, производству удобрений и метана

Еще одним способом производства дополнительного количества метана с одновременным удалением токсичных веществ из сточных вод является выращивание сосудистых водных растений (рис. 11.7). Из наиболее предпочтительных следует назвать водяной гиацинт (*Eichhornia crassipes*). Это плавающее растение с удивительно высокой продуктивностью. При благоприятных условиях оно дает 600 кг сухой биомассы в сутки с 1 га. Огромная продуктивность превращает это растение в опасный сорняк. Внедрившись в озера и реки Африки, Азии и даже Соединенных Штатов Америки, оно серьезно затрудняет движение судов, рыбоводство и работу гидроэлектростанций. Кроме того, водяной гиацинт способен давать убежище в своих листьях улиткам, зараженным трематодами, которые вызывают серьезное заболевание — шистосомоз. Проблема оказалась настолько серьезной, что для ее обсуждения и изучения даже был создан специализированный журнал *Nyacinth Control Journal*. Вместе с тем следует отметить одно весьма полезное свойство водяного гиацинта: его способность поглощать тяжелые металлы и фенолы из загрязненных вод.

Водяной гиацинт способен поглощать в сутки с гектара около 0,3 кг тяжелых металлов и свыше 50 кг фенолов. Для достижения таких показателей необходимо периодическое удаление растений (сбор урожая примерно каждые 5 недель).

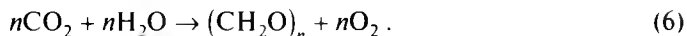


Биомасса затем может быть использована для производства метана, однако в этом случае шлам не может использоваться в качестве удобрений из-за накопленных токсичных веществ.

11.4. ФОТОСИНТЕЗ

Фотосинтез — чрезвычайно сложный процесс, изучением которого занимаются такие области биологии, как физиология и биохимия. В этом параграфе мы сделаем некоторую попытку взглянуть на зеленый лист растения как на систему с точки зрения инженера. Это, как нам кажется, несмотря на большую степень упрощения, позволит получить некоторую картину внутренних механизмов поведения растений.

Формально фотосинтез — это процесс, в котором углекислый газ и вода трансформируются в углеводы и кислород согласно уравнению



Это сложное явление нельзя свести к простой диссоциации углекислого газа с последующим присоединением высвободившегося углерода к молекуле воды, как это может показаться при анализе приведенного выше химического уравнения. С помощью радиоактивных изотопов было показано, что выделяющийся кислород образуется не из молекул CO_2 , а из молекул воды. На рис. 11.8 схематически представлены элементы процесса фотосинтеза в зеленом листе. Фотохимические реакции протекают в органах, называемых хлоропластами. Они имеют проницаемую стенку — верхний эпидермис, позволяющий свету проходить через нее. Вода и углекислый газ также должны быть доставлены в хлоропласты.

Как видно из рисунка, вода проходит к хлоропласту через поры, в то время как углекислый газ проникает из атмосферы по каналцам, отверстия которых располагаются в нижнем эпидермисе. Такое отверстие называется устьищем (во множественном числе устьища — стомы или stomаты от греческого слова, означающего «рот»). Оба слоя эпидермиса — верхний и нижний — покрыты восковидным слоем, непроницаемым для воды. Поэтому потери, например, воды могут происходить только через устьища.

Молекулы углекислого газа из атмосферы движутся к хлоропластам посредством диффузии. Этот диффузионный поток ϕ пропорционален разности концентраций в атмосфере $[\text{CO}_2]_a$ и в хлоропласте $[\text{CO}_2]_c$. Кроме того, он пропорционален так называемой устьичной проводимости V , которая имеет размерность скорости:

$$\phi = V ([\text{CO}_2]_a - [\text{CO}_2]_c). \quad (7)$$

Стоком CO_2 являются, таким образом, реакции фотосинтеза в хлоропластах. В устойчивом состоянии скорость поглощения углекислого газа в пересчете на



единицу площади зеленого листа равна входящему потоку этого газа. Она пропорциональна плотности светового потока P ($\text{Вт}/\text{м}^2$), концентрации диоксида углерода ($[\text{CO}_2]_a$) ($\text{кмоль}/\text{м}^3$) и скорости реакции r ($\text{м}^3/\text{Дж}$). Таким образом,

$$\phi = r [\text{CO}_2]_a P. \quad (8)$$

Тогда из формул (7) и (8) получаем

$$\phi = \frac{r [\text{CO}_2]_a P}{1 + (r V) P}. \quad (9)$$

Здесь ϕ показывает количество CO_2 (кмоль), поглощаемых за секунду квадратным метром зеленых листьев. При низкой плотности светового потока, т. е. когда $P \ll V/r$, поглощение углекислого газа пропорционально концентрации этого газа в атмосфере и плотности потока солнечной энергии:

$$\phi = r [\text{CO}_2]_a P. \quad (10)$$

Когда этот поток велик, т. е. при $P \gg V/r$, поглощение углекислого газа определяется величиной

$$\phi = V [\text{CO}_2]_a. \quad (11)$$

Как видно, в этом случае величина ϕ не зависит от P и пропорциональна $[\text{CO}_2]_a$

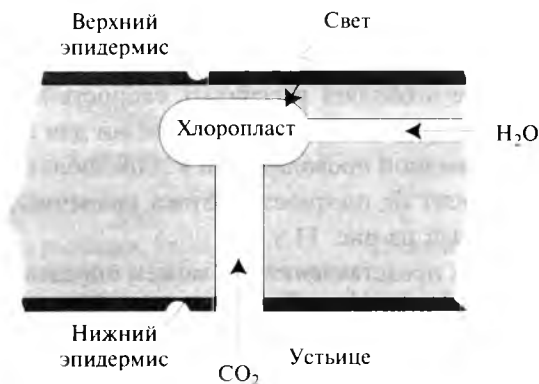


Рис. 11.8. Схема фотосинтезирующей единицы зеленого листа

Скорость реакции r — основополагающая характеристика процесса фотосинтеза и должна быть по идее одинаковой для всех известных современных растений. Исследования, проведенные физиологами растений, подтверждают это предположение для обычной концентрации кислорода в атмосфере.



Значение r может быть определено путем измерения скорости поглощения CO_2 в зависимости от плотности потока солнечной энергии в области значений, для которой верно уравнение (10). В этом случае имеем

$$r = \frac{1}{[\text{CO}_2]_a} \frac{\Phi}{P}. \quad (12)$$

Из экспериментальных данных видно, что угол наклона кривой зависимости Φ от P в диапазоне линейной зависимости (рис. 11.11) дает значение $178 \cdot 10^{-12}$ кмоль/Дж. Измерения проводились при нормальных условиях и концентрации диоксида углерода 330 ppm, т. е. парциальном давлении 330 мкатм. При нормальных условиях объем, занимаемый 1 кмолем идеального газа, равен:

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8314 \cdot 298}{1,0133 \cdot 10^5} = 24,45 \text{ м}^3/\text{кмоль}, \quad (13)$$

поэтому 330 ppm соответствует

$$[\text{CO}_2] = \frac{330 \cdot 10^{-6}}{24,45} = 13,5 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3. \quad (14)$$

Таким образом,

$$r = \frac{178 \cdot 10^{-12}}{13,5 \cdot 10^{-6}} = 13,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{Дж} \quad (15)$$

и

$$\Phi = \frac{13,2 \cdot 10^{-6} [\text{CO}_2]_a P}{1 + 13,2 \cdot 10^{-6} P V} = \frac{178 \cdot 10^{-12} P}{1 + 13,2 \cdot 10^{-6} P V}. \quad (16)$$

Последнее уравнение позволяет рассчитать скорость поглощения CO_2 в зависимости от плотности потока солнечной радиации для любого растения при известном значении устьичной проводимости V . Предположив произвольно, что $V = 0,004$ м/с и не зависит от плотности потока солнечной энергии, получим результат, представленный на рис. 11.9.

На основе описанных представлений мы можем определить зависимость эффективности фотосинтеза от плотности солнечного потока. При этом продуктом фотосинтеза является энергия, запасенная в образуемой биомассе, — около 440 МДж на 1 кмоль углерода. Это значение превышает значение энтальпии образования углекислого газа (393,5 МДж/кмоль). Дополнительная энергия поступает от водорода, который также присутствует в тканях растений.

Поглощение 1 кмольа CO_2 соответствует, таким образом, накоплению 440 МДж энергии, поэтому скорость этого накопления равна 440Φ МВт/м² и тогда эффективность фотосинтеза равна

$$\eta_r \simeq 4,4 \cdot 10^8 \Phi / P. \quad (17)$$



В таком случае максимально возможная эффективность фотосинтеза составит:

$$4,4 \cdot 10^8 \cdot 178 \cdot 10^{-12} = 0,078. \quad (18)$$

Для проверки правильности представленной упрощенной модели необходимо экспериментально измерить скорость поглощения углекислого газа в зависимости от плотности потока солнечной энергии. В экспериментах, полученных для *Atriplex rosea* (обычная лебеда вида *rosea*) было показано, что хотя общий вид зависимости ϕ от P совпадает с теоретическим, численные значения сильно отличаются. Это можно объяснить тем, что нами весьма произвольно было выбрано значение $V = 0,004$ м/с и, кроме того, предполагалось, что величина V не зависит от P . Численная обработка результатов экспериментов показывает, что V можно аппроксимировать функцией вида $V = 0,0395 \exp[-0,00664 P]$. В этом случае соответствие между теоретическими и экспериментальными данными, по крайней мере в области низких значений плотности потока падающей солнечной радиации, становится более-менее приемлемым (рис. 11.10).

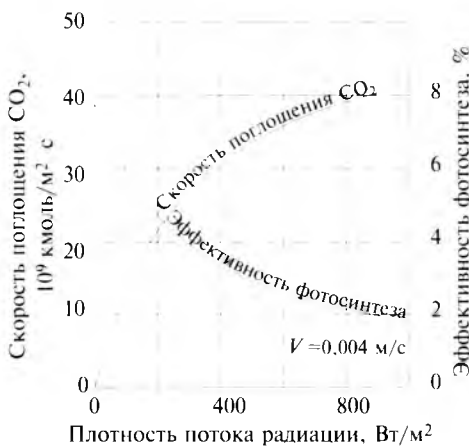


Рис. 11.9. Уменьшение эффективности фотосинтеза при росте плотности падающей радиации (очень упрощенная модель фотосинтеза)

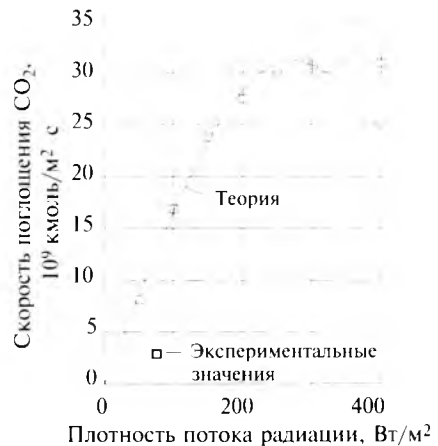


Рис. 11.10. Максимальное соответствие данных теории и эксперимента, полученное при учете зависимости V от плотности потока падающей солнечной радиации

Механизм регулирования устьичной проводимости можно описать следующим образом. Края устьиц образованы специальными клетками, которые, будучи наполненными водой, приобретают тургор (раздуваются). При высыхании эти клетки становятся плоскими и закрывают входы. Возможно, что на размеры устьичных щелей опосредованно влияет интенсивность падающего света, поскольку



ку в этом случае ускоряется высушивание поверхности листа. Поэтому вполне оправданным может быть предположение, согласно которому значение V уменьшается с ростом светового потока P . Тогда увеличение освещенности может вызвать падение устьичной проводимости и уменьшение эффективности фотосинтеза.

Вернемся к работам, относящимся к *Atriplex rosea*. Было установлено, что полученные результаты качественно могут быть отнесены также и к растениям другого вида — *Atriplex triangularis*.

Рис. 11.11 показывает, что фотосинтез при одинаковых условиях эксперимента ($T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{CO}_2]_a = 300 \text{ ppm}$) в *Atriplex rosea* существенно более эффективен, чем в *Atriplex triangularis*. Заметим, что скорость поглощения углекислого газа для обоих растений достигала максимальных значений при плотности потока радиации значительно ниже 1000 Вт/м^2 , характерной для безоблачного полуденного неба. Ясно, что зеленые растения приспособились к некоторой средней величине радиации, падающей на поверхность листа, а не к максимальному ее значению, которое часто недостижимо, поскольку листья затеняют друг друга.

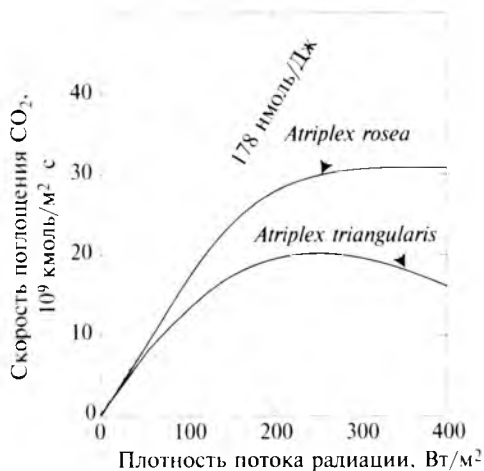


Рис. 11.11. Скорость поглощения углекислого газа двумя видами растения *Atriplex*

Для объяснения отличий, которые наблюдались в фотосинтезе двух видов *Atriplex*, необходимо привлечь дополнительную информацию о механизмах фотосинтеза. В большинстве растений фотосинтез протекает при участии двух пигментов — хлорофилла a и хлорофилла b . Они обладают зеленой окраской, т. е. отражают зеленую часть солнечного спектра, которая поэтому не может использоваться растениями и, следовательно, теряется. В живых растениях процесс не является столь однозначным, однако ясно, что, поскольку листья имеют зеленый цвет, они также не способны эффективно использовать часть спектра и преоб-



разовывать значительную долю энергии солнечного излучения, относящуюся к зеленой части спектра. На рис. 11.12 представлены спектры поглощения для двух видов хлорофилла.

Во всех фотосинтезирующих растениях преобразование углекислого газа в углеводы происходит в соответствии с реакцией, названной циклом **Кальвина–Бенсона** (Calvin–Benson). Механизм этой реакции включает в себя взаимодействие CO_2 с пятиуглеродной молекулой сахара рибулозо-1,5-бифосфатом (RuDP) с образованием двух молекул трехуглеродного соединения — фосfogлицериновой кислоты (PGA). Последняя затем частично конвертируется до углеводов, частично — в RuDP, замыкая тем самым цикл.

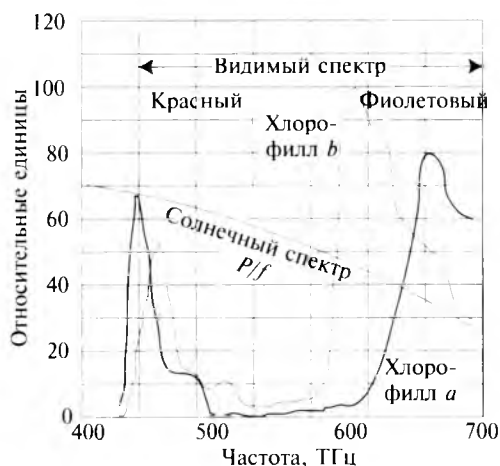


Рис. 11.12. Спектры поглощения хлорофилла *a* и *b*

Отличие в фотосинтезе *Atriplex rosea* и *Atriplex triangularis* кроется не в основном цикле, а в том, каким образом CO_2 поступает в цикл. В случае *Atriplex triangularis* атмосферный углекислый газ поступает непосредственно в RuDP, в то время как в *Atriplex rosea* работает промежуточный вспомогательный «накачивающий» механизм, который доставляет углекислый газ к RuDP способом, напоминающим доставку молекул кислорода к животным клеткам посредством циркуляции крови (рис. 11.13).

«Гемоглобином» растений является РЕР (фосфоэнолпируват), который имеет большое сродство к CO_2 . Конечные продукты реакции РЕР- CO_2 — это яблочная и аспарагиновая кислоты, каждая молекула которых содержит четыре атома углерода. В присутствии ферментов обе кислоты высвобождают CO_2 , поставляя его RuDP, а сами трансформируются вновь в РЕР, замыкая таким образом цикл.

Растения, которые используют РЕР и соответственно синтезируют 4-углеродную кислоту в качестве первого продукта цепочки фотосинтеза, называются



C_4 -растениями; растения, у которых первый продукт фотосинтеза — 3-углеродная кислота, называются C_3 -растениями. В первом приближении практически все деревья и кустарники можно считать C_3 -растениями, а травы тропических саванн и осока являются C_4 -растениями.

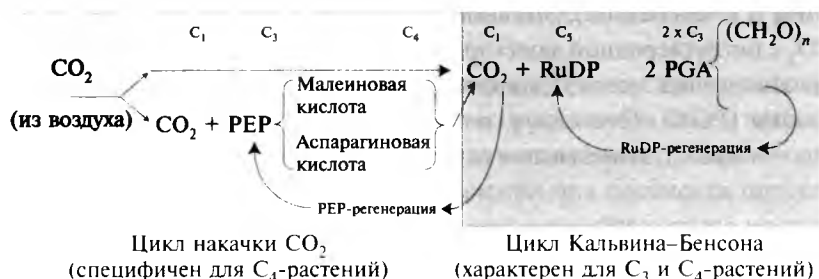


Рис. 11.13. Различия между C_3 - и C_4 -растениями заключаются в том, что у последних существует дополнительный механизм улавливания CO_2 из воздуха и доставки его в цикл Кальвина-Бенсона. Символами C_3 , C_4 и т.д. обозначается число атомов углерода в молекуле

Углекислый газ гораздо более активно реагирует с PEP, чем с RuDP. Кроме того, когда отношение CO_2/O_2 становится малым, совместное воздействие кислорода с RuDP ингибирует процесс фотосинтеза. Таким образом, при низких концентрациях CO_2 C_3 -растения прекращают фотосинтез, в то время как в C_4 -растениях этот процесс продолжается. Низкие концентрации CO_2 в хлоропластах возникают в том случае, когда в результате обезвоживания устьичная проводимость становится недостаточной. Это, с одной стороны, приводит к сохранению воды в клетках, поскольку испарение идет именно через устьица, но, с другой стороны, снижает поток углекислого газа. Тем не менее обменные процессы в растениях продолжают даже при подавленном фотосинтезе. Так продолжается дыхание, расходование углеводов, выделение CO_2 — процесс, противоположный фотосинтезу, происходящий в любом растении в темноте. Он называется фотодыханием и не происходит в C_4 -растениях. В результате C_3 -растения прекращают фотосинтез при высоких интенсивностях солнечной радиации и становятся в этих условиях производителями CO_2 .

На примере интересного эксперимента можно продемонстрировать различия между C_3 - и C_4 -растениями: живые растения, относящиеся к обоим видам, помещались под стеклянными колпаками и освещались. Оба растения процветали до тех пор, пока получали необходимое количество CO_2 . Вскоре однако, углекислый газ под колпаками заканчивался и C_3 -растения переходили



дили на фотодыхание, усыхая и выделяя CO_2 , который C_4 -растения благополучно использовали для собственного роста.

Когда обеспечение углекислым газом достаточно, C_4 -растения теряют свое преимущество, поскольку более не требуется механизм «накачки» при фотосинтезе, когда потребляется дополнительная энергия. Рис. 11.14 показывает, что при высоких концентрациях CO_2 фотосинтез *A. triangularis* более эффективен, чем *A. rosea*.

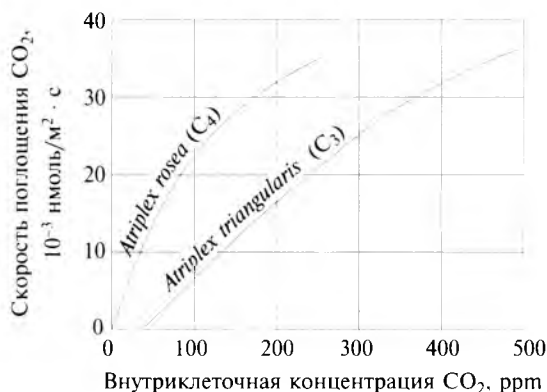


Рис. 11.14. При высоких концентрациях CO_2 C_3 -растения более эффективны, чем C_4

Преимущество C_4 -растений над C_3 максимально при высоких значениях солнечной радиации, высоких температурах и лимитированном обеспечении водой. Такие условия имеются в полусухих тропических регионах. Например, такое тропическое растение, как сахарный тростник, является именно C_4 -растением. Подобные организмы превосходят C_3 также при малых концентрациях CO_2 . Так, предполагается, что во время последнего ледникового максимума (примерно 20 000 лет назад) парциальное давление CO_2 в атмосфере снизилось до 190–200 мклатм и это вызвало замещение лесов травами во многих регионах.

Для водных растений проблема сохранения водного запаса, конечно, не стоит, и можно предположить, что их устьица не имеют регулирующих клапанов; оторванные листья водных растений быстро вянут. В таких растениях устьичная проводимость не зависит от освещенности и скорость поглощения ими CO_2 не уменьшается при росте потока солнечной радиации.

Таким образом, сосудистые водные растения потенциально более эффективно производят биомассу, чем наземные растения. Это подтверждается высокой продуктивностью водяного гиацинта *Eichhornia crassipes*.



ЗАДАЧИ

11.1. Лист зеленого растения в атмосфере, содержащей 330 ppm CO_2 при плотности падающей солнечной радиации 50 Вт/м^2 , поглощает $0,05 \text{ мкмоль } \text{CO}_2$ за минуту в расчете на 1 см^2 поверхности листа. Когда плотность потока солнечной радиации повышается до 600 Вт/м^2 , поглощение увеличивается до $0,36 \text{ мкмоль } \text{CO}_2$ за минуту на 1 см^2 . Предполагается, что в данном диапазоне размеры отверстий устьиц не изменяются.

Каково ожидаемое поглощение CO_2 при плотности потока солнечной энергии 100 Вт/м^2 в той же атмосфере и при той же температуре? При потоке 1000 Вт/м^2 ? Измерения показывают, что поглощение углекислого газа при 1000 Вт/м^2 составляет только $0,40 \text{ мкмоль/мин} \cdot \text{см}^2$. Это может быть результатом частичного закрытия устьиц. Каково отношение площади отверстий устьиц при 1000 Вт/м^2 и при 100 Вт/м^2 ?

Каково ожидаемое поглощение CO_2 при плотности радиации 100 Вт/м^2 и среднем содержании углекислого газа в атмосфере 400 ppm?

11.2. Автомобиль может быть заправлен диссоциируемым спиртом. Энергия, необходимая для проведения диссоциации, может быть получена за счет тепловой энергии выхлопа автомобиля. В присутствии катализатора процесс протекает успешно и быстро при температуре около 350°C .

Рассмотрим жидкий метанол, который каталитически конвертирован в водород и монооксид углерода. Сравните наименьшую теплоту сгорания метанола с наименьшей теплотой сгорания этих продуктов. Будет ли получен какой-либо выигрыш от диссоциации?

Сравните энтропию газообразного метанола с энтропией водорода и монооксида углерода.

Предположим, что двигатель, работающий на бензине с коэффициентом сжатия 9:1, заправляется:

- 1) бензином;
- 2) метанолом;
- 3) диссоциируемым метанолом.

Предположим, что все три вида топлива обеспечивают одинаковые характеристики работы двигателя (энергия, выделяемая при сжигании 1 л топлива сравним с таковой у бензина).

Пусть коэффициент сжатия изменился до максимально возможного для каждого вида топлива:

для бензина — 9:1;

для метанола — 12:1;

для диссоциируемого метанола — 16:1.



Следует помнить, что эффективность искрового зажигания топлива $\eta = 1 - r^{1-\gamma}$, где r — коэффициент сжатия; γ — отношение внутреннего теплосодержания к получаемой энергии в пересчете на литр.

Молекулы бензина и метанола сложные, и это приводит к низкому значению γ . Для водорода и монооксида углерода γ значительно выше.

Как изменятся приведенные выше расчеты, если использовать значения $\gamma = 1,2$ для бензина и метанола и $\gamma = 1,7$ для диссоциируемого метанола.

11.3. При благоприятных условиях водяной гиацинт *Eichhornia crassipes* — плавающее растение — имеет скорость роста, при которой его сухая масса увеличивается на 5 % в сутки, при этом в составе его биомассы 94 % воды. Суточная урожайность гиацинта достигает 400 кг сухого вещества с 1 га. Рассмотрим плантацию водяного гиацинта площадью 1 га, состоящую из длинных каналов (обустроенных в виде спирали). Ширина канала в начальной точке (место засева плантации) равна 0,5 м, и он постепенно расширяется, чтобы вмещать растущие растения, которые медленно перемещаются течением. Предположим, что течение имеет постоянную скорость такую, чтобы за 60 дней растения переместились от исходного конца канала до места сбора урожая.

1. Какой должна быть ширина канала в месте сбора урожая?
2. Какой должна быть длина канала?
3. Какое количество энергии запасается в биомассе в течение дня (выразите эту величину в гигаджоулях и баррелях нефти)?
4. Сколько килограммов влажного растения нужно использовать ежедневно для засева?
5. Предположим, что 50 % энергии биомассы конвертируется в метан через процесс брожения. Оцените количество получаемого метана в кубических метрах в день.
6. Если метан сжигается в газовых турбинах или в дизель-генераторе с 20 %-ной эффективностью, какое количество электрической энергии можно при этом получить?
7. Предположим, что средняя глубина канала 1 м, какое количество воды необходимо в него добавлять ежедневно, чтобы компенсировать испарение и инфильтрацию?
8. Каким образом можно убедиться, что скорость движения воды остается постоянной с учетом расширения канала?

11.4. Сахарный тростник растет при потоке энергии солнечной радиации 500 Вт/м². Полагая, что устьичная проводимость равна 6 мм/с, определите фотосинтетическую эффективность (определяется как отношение теплоты сгорания биомассы к общему количеству поглощенной солнечной энергии).



11.5. Оператор большой спиртовой перегонной установки хочет узнать, насколько экономически эффективно использовать отходы багассы как сырья для производства спирта. Действительно, обычно количество багассы, получаемой из 1 т подготовленного к переработке тростника (burned and cropped), больше количества, необходимого для снабжения энергией самого процесса дистилляции. Избыток либо продается, либо используется для производства электроэнергии. Сколько дополнительного спирта можно получить путем гидролиза всех полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлозы) багассы? Принимаем при этом следующие упрощения:

1. Гидролиз дает 600 г сахаров (глюкозы и пентозы) на каждый килограмм полисахаридов.
2. Гидролиз не требует затрат энергии (что на самом деле неверно).
3. Выход процессов преобразования глюкозы и пентозы в этанол такой же, как и сахарозы в обычном случае.
4. Используйте в качестве исходных данных для расчетов п. 11.3.2 учебника.

Рассчитайте дополнительное количество спирта, которое можно получить из 1 т сахарного тростника. Сделайте вывод.

11.6. Метантенк состоит из цилиндрической коррозионно-стойкой стальной емкости диаметром d и высотой $2d$. Толщина стального листа 3 мм. Содержимое метантенка перемешивается так, что вся масса имеет одинаковую температуру 37°C . Для упрощения предположите, что поступающая в метантенк биомасса заранее нагрета до этой температуры. Сталь имеет теплопроводность $\lambda = 60 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Предположите, что чистая продуктивность процесса составляет 1 кВт метана. Метантенк должен, кроме того, производить дополнительное количество метана, необходимое для поддержания температуры процесса (некоторое незначительное количество энергии вырабатывается собственно в самом процессе метаногенеза). Эффективность нагревателя составляет 70 %. Скорость загрузки $L = 4 \text{ кг}$ летучей части твердой фазы в расчете на 1 м^3 метантенка в сутки. Предположим, что 1 кг летучей части образует 25 МДж метана, и что 40 % всего вещества преобразивается. На внешней стороне метантенка поддерживается температура 20°C .

Рассчитайте диаметр метантенка.

11.7. Гипотетическое растение имеет идеально горизонтальные листья. Скорость поглощения углекислого газа ϕ линейно зависит от плотности потока падающей солнечной радиации P при $P \leq 150 \text{ Вт}/\text{м}^2$. При более высоких значениях P скорость ϕ постоянна вне зависимости от P .

Предположите, что плотность потока солнечной радиации на нормальную к лучу поверхность равна $1000 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Широта места 45° с. ш.



1. Какое количество углерода будет поглощено поверхностью листьев (в пересчете на 1 м^2) в течение дня зимнего солнцестояния?
2. Оцените количество сухой биомассы (кг), образуемой растениями в течение дня зимнего солнцестояния в пересчете на 1 га поверхности листьев.

11.8. Полусферический идеально прозрачный контейнер имеет диаметр 5 м , нижняя часть его покрыта влажной почвой, на которой растет кустарник с идеально горизонтальным расположением листьев. Листья расположены так, что они не затеняют друг друга. Объем, занятый растением, составляет $0,75 \text{ м}^3$, а площадь поверхности листьев — 4 м^2 . «Воздух» внутри контейнера имеет следующий состав: 52 кг O_2 , 208 кг N_2 , $2,6 \text{ кг Ar}$, $26 \text{ кг H}_2\text{O}$, $0,78 \text{ кг CO}_2$. Температура внутри контейнера однородна и составляет 298 К . Влажность почвы достаточна для растения, при этом не происходит влагообмена между почвой и воздухом. Растения имеют типичное значение $r = 13,2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{м}^3/\text{Дж}$ и устьичную проводимость 10 мм/с . Аргон имеет молекулярную массу 40 дальтон. Скорость поглощения растениями углекислого газа пропорциональна плотности потока падающей солнечной радиации P для $P < 200 \text{ Вт/м}^2$ и не зависит от P при его дальнейшем увеличении. Освещение имеет солнечный спектр.

1. Каково давление воздуха внутри контейнера?
2. Какова суммарная скорость поглощения CO_2 растениями (кмоль/с и мг/с) при описанных условиях, если плотность потока радиации составляет 150 Вт/м^2 ?
3. За какое приблизительно время концентрация CO_2 уменьшится до нормального уровня (соответствующего современной атмосфере).
4. Предположим, что площадь листьев растений не изменяется. Рассчитайте более точно, за какое время концентрация CO_2 уменьшится до нормального уровня.
5. Каков будет состав воздуха, когда концентрация углекислого газа в контейнере достигнет нормального уровня?

12.1. ВВЕДЕНИЕ

Мировая энергетика развивается по пути диверсификации источников и систем энергоснабжения, среди которых, безусловно, найдут свое место для широкого практического использования и фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии (ФЭП). ФЭП непрерывно совершенствуются, а их стоимость снижается. Вместе с тем сравнивать ФЭП с другими системами преобразования энергии только с точки зрения инвестиционных затрат довольно сложно. Важно учитывать, что, поскольку ФЭП не нуждаются в каком-либо топливе, они характеризуются исключительно низкими эксплуатационными затратами, однако выработка электроэнергии с помощью ФЭП возможна только в солнечные дни. Средняя мощность ФЭП, оснащенных устройствами слежения за солнцем, оказывается меньше половины пиковой мощности, достигаемой в полдень при ясном небе, а средняя мощность ФЭП без устройств слежения составляет около четверти пиковой мощности.

Из-за непостоянства потока солнечного излучения ФЭП, как правило, оснащаются аккумуляторами энергии или резервными электрогенераторами, использование которых существенно увеличивает капитальные затраты. Исключения составляют ФЭП, использующиеся для покрытия пиковых нагрузок, совпадающих с периодом максимальной интенсивности солнечного излучения, а также ФЭП, подсоединенные к электрической сети и поэтому не требующие использования аккумуляторов.

Важным показателем эффективности использования ФЭП является отношение средней генерируемой мощности к пиковой мощности. Это отношение характеризует коэффициент использования установленной мощности. В гл. 1 мы отмечали, что атомные электростанции обычно имеют КИУМ на уровне 87 %. Это означает, что генератор с установленной мощностью 1 Вт



в среднем производит 0,87 Вт. Для АЭС основной причиной снижения КИУМ являются остановки при ремонтах и обслуживании станции. Для ветровых и солнечных преобразователей основные причины снижения КИУМ связаны с изменчивостью во времени интенсивности ветровых потоков и поступления солнечной радиации. Напомним, что максимальный поток солнечного излучения, поступающего на поверхность земли, равен 1000 Вт/м^2 . Однако среднегодовое значение потока солнечного излучения составляет, как правило, от $1/4$ до $1/6$ максимального значения. Можно было бы ожидать, что КИУМ для фотоэлектрических преобразователей должен также находиться в этом диапазоне значений. Однако на практике отношение средней мощности установки к пиковой оказывается существенно меньше — от 0,11 до 0,16. Таким образом, для того, чтобы фотоэлектрическая станция производила равное с АЭС количество энергии в течение года, ее установленная (пиковая) мощность должна быть примерно в 6 раз больше, чем на АЭС.

Эффективность фотоэлектрических установок преобразования энергии существенно ниже, чем эффективность тепловых или гидроэлектростанций. У новых кристаллических кремниевых преобразователей КПД ФЭП может достигать 20 %, а для недорогих тонкопленочных преобразователей всего около 5 %. Однако КПД фотоэлектрических установок играет все же не самую главную роль. Более важной характеристикой является цена пиковой мощности. Фотоэлектрическая установка с низким КПД могла бы быть вполне конкурентоспособной, если бы стоимость 1 Вт ее пиковой мощности была около 20 центов (если такая стоимость когда-либо окажется достижимой). Вспомним, что традиционные гидро- и тепловые электростанции имеют удельную стоимость на уровне 1 долл., а АЭС — на уровне 5 долл. за 1 Вт установленной мощности. Но эти энергоустановки в отличие от ФЭП могут работать непрерывно и, таким образом, производить гораздо больше энергии.

Если цена фотоэлектрических преобразователей станет приемлемо низкой, ими можно будет покрывать внешние поверхности зданий. При этом в некоторых случаях средняя выработка энергии может превышать потребности здания. Однако такая ситуация, скорее всего, будет возможна только в солнечные дни, тогда как в пасмурные дни и ночью энергия вообще вырабатываться не будет. С учетом того, что потребность зданий в электроэнергии в течение дня обычно гораздо меньше, чем вечером, фотоэлектрическая установка должна быть снабжена соответствующими аккумуляторами.

Если здание не подключено к электросети (например, в сельской местности), емкость аккумуляторов должна быть довольно большой, и их стоимость может оказаться соизмеримой со стоимостью самих ФЭП или даже выше. С другой стороны, если здание подключено к достаточно мощной электросети, то она, точнее местная энергосистема, может сама играть роль аккумулятора. В этом случае избыточная электроэнергия, выработанная ФЭП, может быть продана



сетевой компании (обычно по более низкой цене, чем электрическая компания продает энергию потребителю, но фиксированной в соответствии с местными законами). Эта разность в цене является платой за аккумулятирование и распределение энергии. При использовании такой двухтарифной системы один счетчик измеряет количество энергии, полученной потребителем из электросети, а другой — количество энергии, отданное потребителем в сеть. В этом случае потребитель энергии должен использовать дополнительное устройство — инвертор, чтобы частота и напряжение вырабатываемой ФЭП электроэнергии согласовывались с параметрами сети.

В районах с недостаточно надежным электроснабжением потребителей и частыми отключениями электроэнергии гибридные схемы электроснабжения от собственной фотоэлектрической установки и от сети представляются весьма привлекательными.

По мере снижения стоимости ФЭП интегрированные в здания солнечные установки будут становиться все более и более привлекательными. Следует иметь в виду, что при интегрировании ФЭП в конструкцию здания, в отличие от расположения установки вне здания, исключается плата за землю.

Интегрированные в здания системы представляются наиболее подходящими для малоэтажных жилых и офисных зданий, которые имеют большую суммарную поверхность крыши и стен, на одного человека, находящегося в здании.

Оценка эффективности использования ФЭП в зданиях во многом зависит от степени оптимизма. Сегодня единые методики таких оценок отсутствуют, поскольку в каждом конкретном случае имеет место много неопределенностей, и, исходя из тех или иных предположений, можно доказать как высокую эффективность системы, так и её полную неприемлемость.

Проиллюстрируем это на примере односемейного дома, расположенного в Калифорнии. Предположим, что он имеет крышу площадью около 200 м^2 . Если считать, что электроэнергия расходуется только на приготовление пищи и работу бытовых электроприборов, но не для отопления, то такой дом будет потреблять в среднем около $50 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ в сутки при максимальной (пиковой) потребляемой мощности менее 10 кВт . Пусть для рассматриваемых климатических условий среднегодовой поток солнечного излучения равен 250 Вт/м^2 . Если использовать относительно недорогие тонкопленочные ФЭП с КПД 5 %, то при оптимальных условиях с каждого квадратного метра крыши можно получить в среднем за сутки $12,5 \text{ Вт}$, а со всей крыши 2500 Вт электроэнергии. Вводя поправку на неоптимальность ориентации и наклона крыши, эти показатели следует снизить до 10 и 2000 Вт соответственно. Пиковая мощность установки, как мы уже отмечали ранее, будет приблизительно в 4 раза выше среднего значения. В представленном случае она составит 8 кВт . Это значение несколько меньше требуемой пиковой мощности 10 кВт , однако недостающую энергию можно взять из сети.

Средняя мощность 2 кВт соответствует выработке $48 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ электроэнергии в сутки, что практически полностью удовлетворяет потребность дома, ранее оцененную в $50 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$.



Продолж.

При максимальной интенсивности (1000 Вт/м^2) солнечного излучения фотоэлектрический преобразователь будет вырабатывать около 40 Вт с 1 м^2 площади. Если цена ФЭП равна 1 долл. за Вт пиковой мощности, то в расчете на 1 м^2 фотоэлектрический преобразователь будет стоить 40 долл., а полная стоимость ФЭП составит 8000 долл. Предположим, что дополнительные затраты равны соответственно:

- 1) стоимость монтажных работ — 3000 долл;
- 2) стоимость вспомогательного оборудования (инвертор и др.) — 2000 долл;
- 3) стоимость заемных средств — 15 % в год со сроком погашения займа 10 лет;
- 4) срок службы оборудования — более 10 лет.

С учетом перечисленных затрат начальные капиталовложения составят 13 000 долл., а годовые текущие расходы — 1950 долл. В течение одного года система должна вырабатывать $48 \cdot 365 = 17\,500 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ электроэнергии. Следовательно, стоимость выработанной энергии составит $1950/17\,500 = 0,11 \text{ долл./кВт} \cdot \text{ч}$, что в точности соответствует текущей цене электроэнергии в Северной Калифорнии, покупаемой потребителями у энергетических компаний. Таким образом, на первый взгляд, в течение первых 10 лет для потребителя нет никакого различия между ФЭП и простым подключением к электросети. Использование ФЭП можно считать более предпочтительным, поскольку после 10 лет эксплуатации установки электроэнергии стала бы для потребителя практически бесплатной вплоть до момента выхода оборудования из строя.

В действительности при более точном расчете следует учитывать, например, что, хотя средняя выработка электроэнергии ФЭП и будет равна среднему количеству потребляемой энергии, потребитель будет продавать избытки электроэнергии сетевой компании по цене ниже той, по которой впоследствии будет покупать недостающую энергию. Потребуются также дополнительные затраты на обслуживание и ремонт части оборудования. С другой стороны, с высокой степенью вероятности цена на сетевую электроэнергию со временем возрастет.

Данный пример показывает сложность проведения точных экономических расчетов. Если КПД ФЭП удалось бы существенно повысить по сравнению с 5 % и/или существенно снизить стоимость 1 Вт пиковой мощности, то система сразу же стала бы экономически более привлекательной. С большой степенью вероятности в ближайшем будущем в результате технологических усовершенствований эффективность тонкопленочных ФЭП будет повышена до 10 %, а стоимость пиковой мощности снижена до 0,5 долл./Вт.

Интегрированные в здания ФЭП пока не получили широкого распространения, и их вклад в суммарное производство электроэнергии крайне мал. В то же время в ряде стран созданы достаточно крупные сетевые фотоэлектрические станции. По суммарной мощности вырабатываемой на интегрированных в здания фотоэлектрических станциях энергии лидирующее положение занимает Япония. Однако большинство установок, эксплуатирующихся в Японии, имеет относительно небольшую единичную мощность, пиковое значение которой, как правило, меньше 1 МВт. По наиболее крупным фотоэлектрическим станциям



(ФЭС, табл. 12,1), лидерами являются Германия, где создана установка единичной мощностью более 20 МВт, и США с установкой мощностью 15 МВт¹⁾. Заметим, что традиционная АЭС обычно имеет мощность около 1 ГВт, а тепловые электростанции или ГЭС могут иметь единичную мощность до 12 ГВт. Таким образом, ФЭС по единичной мощности пока существенно уступают традиционным электростанциям. Они уступают также и сетевым ветроэлектрическим станциям, суммарная установленная мощность которых в мире сегодня превышает 100 ГВт.

Таблица 12.1. Наиболее крупные сетевые фотоэлектрические станции в мире (уточненные данные 2008 г. <http://www.pvresources.com>)

Страна и место	Время ввода в эксплуатацию	Пиковая мощность, МВт
Испания, Olmedilla (Castila La Mancha)	Сентябрь 2008	60
Испания, Puertollano (Castila La Mancha)	2008	50
Португалия, Moura (Alentejo)	Декабрь 2008	46
Германия, Brandis	2007–2008	40
Испания, Arnedo (La Rioja)	Октябрь 2008	34
Испания, Osa de la Vega (Cuenca)	2008	30
Испания, Trujillo (Cáceres)	2008	30
Испания, Merida (Extremadura)	Сентябрь 2008	30
Испания, Casas de Los Pinos (Castila La Mancha)	2008	28
Испания, Fuente Álamo (Murcia)	Август 2008	26
Южная Корея, SinAn	Октябрь 2008	24

Удельная стоимость сетевых ФЭС составляет 5–7 долл./Вт пиковой мощности.

Фотоэлектрические преобразователи сегодня незаменимы в системах энергообеспечения космических кораблей, которые летают не слишком далеко от Солнца. Для более дальних полетов, например к Юпитеру, более предпочтительными оказываются более дорогие радиоизотопные термоэлектрические генераторы (см. гл. 5 «Термоэлектричество»). Фотоэлектрические преобразователи на-

¹⁾ Прим. ред. Приведенные выше данные относятся к 2004 г. За последнее время в лидеры по суммарной и единичной мощности ФЭС вырвалась Испания, где сегодня действует несколько десятков таких станций единичной мощностью от 10 до 60 МВт. Новые крупные ФЭС построены также в Португалии, Германии, Южной Корее, США (см. <http://www.pvresources.com>).



шли также широкое применение для электропитания автономных маломощных потребителей и бытовой электроники.

Для создания солнечных фотоэлектрических преобразователей используются три основные группы материалов:

1. Кристаллические материалы, чаще всего кремниевые. Их производство является достаточно дорогим, однако полученные на их основе монокристаллические фотоэлементы обладают хорошей эффективностью (примерно 20 %). Поликристаллические элементы на основе кремния дешевле, но менее эффективны.
2. Тонкие аморфные пленки (Si, GaAs, CuInSe₂, TiO₂ и т.п.) имеют эффективность на уровне 7 %, но их цена также невысока. Фотоэлектрические преобразователи на их основе могут быть выполнены в виде гибких тонких листов.
3. Органические полимеры, разработка которых все еще находится на начальном этапе, в скором времени легко могут стать лучшим решением данной проблемы. Есть основания надеяться, что они будут недорогими, легкими и гибкими. Они могут представлять собой фотоэлектрические «покрывала», достаточно дешевые для того, чтобы использовать взамен кровельных материалов для покрытия крыш. Технологии производства таких материалов обещают быть менее вредными для окружающей среды, чем это имеет место сегодня при производстве фотоэлементов из неорганических материалов.

12.2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Надеемся, что читатель достаточно хорошо знаком с основными характеристиками полупроводников, в частности с существованием двух энергетических зон, отделенных одна от другой запрещенной зоной, имеющей ширину W_g (Дж). Электроны, находящиеся в заполненной ими «нижней» валентной зоне, в общем случае не могут проводить электроэнергию, тогда как электроны в «верхней» зоне проводимости могут служить проводниками электроэнергии, однако свободные электроны, по крайней мере при низких температурах, фактически отсутствуют.

Если фотон, имеет энергию h_f больше, чем W_g , то электрон, «поглотивший» этот фотон, может быть «переброшен» из валентной зоны в зону проводимости, после этого перехода остается «дырка» в валентной зоне. Если же энергия фотона недостаточна для осуществления такого перехода, то он может вообще не вступить с данным материалом во взаимодействие, пройдя его насквозь. Фотоны с $h_f > W_g$ поглощаются, создавая электронно-дырочную пару. Для таких фотонов материал оказывается непрозрачным. Электронно-дырочный переход (*p,n*-переход) будет отделять образовавшуюся после поглощения фотона дырку от электрона, делая возможным прохождение электрона по внешней цепи.



Продолж.

Граница прозрачности и непрозрачности p,n перехода зависит от типа рассматриваемых материалов. В табл. 12.2 приведены данные для некоторых полупроводников. Бриллианты, которые являются одной из форм углерода, имеют кристаллическую структуру, аналогичную кремнию и германию, и при этом характеризуются высокой жаропрочностью и радиационной стойкостью. Поэтому они могли бы быть использованы для создания транзисторов, работающих в агрессивной среде.

Те читатели, которые хотят освежить свои знания в области полупроводников могут ознакомиться с информацией, содержащейся в приложении В к этой главе, где дается упрощенное описание зонной структуры и принципа образования p,n перехода.

Таблица 12.2. Границы запрещенной зоны для некоторых полупроводников

Материал	ν_0 , ТГц	λ , нм	W_g , эВ	Область, в которой происходит изменение прозрачности материала
α -Sn	19.3	15500	0.08	Дальняя ИК-область
Ge	162	1850	0.67	Инфракрасный диапазон
Si	265	1130	1.10	Инфракрасный диапазон
GaAs	326	920	1.35	Близкая к ИК
GaP	540	555	2.24	Видимый свет
C	1300	230	5.40	Ультрафиолетовое излучение

Структура, которая позволяет излучению создавать электронно-дырочную пару и затем разделять электрон и дырку посредством p,n -перехода, образует **фотоэлектрический диод**, или, проще говоря, **фотодиод**.

Фотодиоды, подвергающиеся воздействию монохроматического света, при преобразовании излучения в электрическую энергию теоретически могут иметь эффективность, близкую к 100 %. Однако чаще всего на практике фотодиоды облучаются широкополосным излучением, которое представляет собой поток фотонов с различной энергией. В этом случае эффективность преобразования ограничивается за счет двух основных механизмов:

1. Фотоны, энергия которых меньше, чем ширина запрещенной зоны (энергия необходимая для разрушения ковалентной связи), не способны создать электронно-дырочную пару. Они могут лишь пройти насквозь через материал или, провзаимодействовав с ним, преобразоваться только в тепло.
2. Фотоны, энергия которых больше, чем ширина запрещенной зоны, создают электроны и дырки с энергией, превышающей среднюю тепловую энергию этих носителей заряда. Избыток энергии быстро рассеивается в виде теплоты. Таким образом, только часть энергии фотона может быть реализована с пользой.



Во всех случаях, рассматриваем ли мы идеальные или реальные устройства, их эффективность определяется как отношение мощности P_L , поступившей на нагрузку, к мощности P_{in} , которая подведена с падающим излучением:

$$\eta \equiv \frac{P_L}{P_{in}}. \quad (1)$$

Характеристики широкополосного излучения могут быть описаны с использованием удельной плотности мощности ΔP излучения в данном частотном интервале Δf . Эти характеристики для солнечного излучения приведены в табл. 10.1. Предел отношения $\Delta P / \Delta f$ представляет собой зависимость $\partial P / \partial f$ от f и в общем случае плотность мощности излучения будет равна

$$P_{in} = \int_0^{\infty} \frac{\partial P}{\partial f} df. \quad (2)$$

В случае излучения абсолютно черного тела $\partial P / \partial f$ описывается **уравнением Планка**:

$$\frac{\partial P}{\partial f} = A \frac{f^3}{e^{hf/kT} - 1}, \quad (3)$$

где A — константа, имеющая размерность $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{Гц}^{-4}$. Следовательно,

$$P_{in} = A \int_0^{\infty} \frac{f^3}{e^{hf/kT} - 1} df. \quad (4)$$

Пусть $x \equiv \frac{hf}{kT}$, тогда

$$df = \frac{kT}{h} dx \text{ и } f^3 = \left(\frac{kT}{h} \right)^3 x^3. \quad (5)$$

$$P_{in} = A \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (6)$$

Интеграл $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ имеет значение $\pi^2/15$, поэтому

$$P_{in} = A \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \frac{\pi^4}{15} = a T^4, \quad (7)$$

где a ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$) также является константой.

С ростом температуры увеличивается не только полная мощность P (см. уравнение (7)), но, как следует из рис. 12.1, положение максимума плотности потока смещается в сторону более высоких частот. Между пиковой частотой $f_{\text{пик}}$ и температурой T имеет место простое соотношение.



Пропорциональность плотности мощности излучения температур в 4-й степени представляет собой закона **Стефана–Больцмана**.

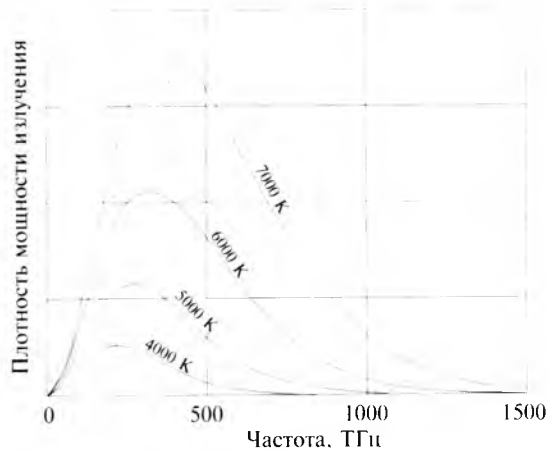


Рис. 12.1. Положение максимума в зависимости мощности излучения P абсолютно черного тела от частоты f при увеличении температуры смещается в область более высоких частот

Из уравнения (3) мы видим, что форма кривой распределения определяется коэффициентом $\frac{f^3}{\frac{hf}{e^{kT} - 1}}$. А максимум имеет место, когда

$$\frac{d}{df} \left(\frac{f^3}{\frac{hf}{e^{kT} - 1}} \right) = 0. \quad (8)$$

Сделав замену $x \equiv \frac{hf}{kT}$ и взяв производную от этого выражения, получим следующее уравнение:

$$(3 - x) \exp x - 3 = 0. \quad (9)$$

Его численное решение дает $x = 2,821$. Используя определение x , получим

$$f_{\text{пик}} = \frac{k}{h} x T = 59,06 \cdot 10^9 T. \quad (10)$$

Соотношение между пиковой частотой $f_{\text{пик}}$ и температурой T называется законом смещения Вина.

Полезно также установить соотношение между полным потоком фотонов Φ и плотностью мощности $P_{\text{ин}}$.



Рассмотрим достаточно малый частотный интервал Δf , с центром на частоте f . Так как каждый фотон обладает энергией hf , плотность мощности излучения в этом интервале (Вт/м²)

$$\Delta P = \Delta \phi hf, \quad (11)$$

где $\Delta \phi$ — часть потока фотонов (количество фотонов на 1 м²/с), относящаяся к рассматриваемому частотному интервалу. Для предельного случая, когда $\Delta f \rightarrow 0$, деля обе части уравнения на df , получим

$$\frac{d\phi}{df} = \frac{1}{hf} \frac{\partial P}{\partial f}, \quad (12)$$

$$\phi = \frac{1}{h} \int_0^\infty \frac{1}{f} \frac{\partial P}{\partial f} df. \quad (13)$$

Для абсолютно черного тела примем еще раз $x \equiv \frac{hf}{kT}$, тогда

$$\phi = \frac{A}{h} \int_0^\infty \frac{1}{f} \frac{f^3}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1} df = \frac{A}{h} \int_0^\infty \frac{f^2}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1} df, \quad (14)$$

$$\phi = \frac{A}{h} \left(\frac{kT}{h} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 2,404 \frac{A}{h} \left(\frac{kT}{h} \right)^3, \quad (15)$$

поскольку определенный интеграл здесь имеет значение 2,404.

Для излучения абсолютно черного тела отношение плотности мощности излучения к соответствующему потоку фотонов может быть найдено из уравнений (7) и (15):

$$\frac{P}{\phi} = \frac{A \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \frac{\pi^4}{15}}{2,404 \frac{A}{h} \left(\frac{kT}{h} \right)^3}. \quad (16)$$

Неудивительно, что отношение полной мощности к полному потоку фотонов увеличивается пропорционально росту температуры, поскольку в соответствии с законом смещения Вина при большей температуре абсолютно черного тела среднестатистический фотон обладает большей энергией.



Пример 1

Чему равен поток фотонов от абсолютно черного тела с температурой 6000 К, если плотность мощности излучения составляет 1000 Вт/м²?

Из уравнения (16)

$$\Phi = \frac{P}{37,28 \cdot 10^{-24} T} = \frac{1000}{37,28 \cdot 10^{-24} \cdot 6000} = 4,47 \cdot 10^{21} \text{ фотонов} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (17)$$

В идеальном случае эффективность устройства, конечно, будет равна

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{P_{L \text{ ideal}}}{P_{\text{in}}}. \quad (18)$$

Попытаемся определить, чему равна величина $P_{L \text{ ideal}}$.

Если широкополосное излучение падает на полупроводник, ширина запрещенной зоны которого $W_g = hf_g$, то фотоны, имеющие частоту $f < f_g$, не будут приводить к появлению электрического тока. При этом часть энергии

$$G_L = \frac{1}{P} \int_0^{f_g} \frac{\partial P}{\partial f} df, \quad (19)$$

от общей плотности мощности излучения P_{in} будет «потеряна».

Пусть Φ_g представляет собой полный поток фотонов, частота которых $f > f_g$. Каждый фотон создает одну электронно-дырочную пару с энергией hf . Однако, как установлено ранее, энергия, превышающая W_g , будет рассеиваться в виде тепла. Поэтому каждый фотон может передать на образование электрической энергии только W_g (Дж). Полезная электрическая энергия (энергия P_L , переданная на нагрузку) будет равна (Вт/м²)

$$P_L = \Phi_g W_g. \quad (20)$$

Поток фотонов с энергией, превышающей hf_g , будет равен (согласно уравнению (13)):

$$\Phi_g = \frac{1}{h} \int_{f_g}^{\infty} \frac{1}{f} \frac{\partial P}{\partial f} df. \quad (21)$$

Полезная мощность при этом

$$P_L = hf_g \Phi_g = f_g \int_{f_g}^{\infty} \frac{1}{f} \frac{\partial P}{\partial f} df, \quad (22)$$

а эффективность этого процесса составит:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{P_L}{P_{\text{in}}} = f_g \frac{\int_{f_g}^{\infty} \frac{1}{f} \frac{\partial P}{\partial f} df}{\int_0^{\infty} \frac{\partial P}{\partial f} df}. \quad (23)$$



Обратите внимание на то, что η_{ideal} зависит только от спектрального распределения и от ширины запрещенной зоны полупроводника. И на него никак не влияют условия, в которых работает устройство. Эффективность идеального фотодиода никак не зависит от интенсивности освещения, тогда как эффективность реального фотодиода, вероятнее всего, будет от нее зависеть. Для случая абсолютно черного тела также

$$\phi_g = \frac{A}{h} \int_{f_g}^{\infty} \frac{f^2}{e^{hf/kT} - 1} df = \frac{A}{h} \left(\frac{kT}{h} \right)^3 \int_X^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx, \quad (24)$$

где $X = hf_g/kT = qV_g/kT$.

Должно быть очевидным, что величина $\sigma \equiv \phi_g/\phi$ зависит только от природы рассматриваемого излучения, а не от его интенсивности. Само это соотношение будет равно:

$$\sigma \equiv \frac{\phi_g}{\phi} = \frac{\int_X^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx}{\int_0^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx} = \frac{\int_X^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx}{2,404} = 0,416 \int_X^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx. \quad (25)$$

Для случая излучения абсолютно черного тела с температурой 6000 К это отношение будет иметь фиксированное значение 0,558, если $W_g = 1,1$ эВ. Тогда эффективность идеального фотодиода

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{15}{\pi^4} \left(\frac{h}{k} \right)^4 \frac{f_g}{T^4} \int_{f_g}^{\infty} \frac{f^2}{e^{hf/kT} - 1} df. \quad (26)$$

Более удобно использовать напряжение p,n -перехода V_g , вместо соответствующей частоты $f_g = \frac{q}{h} W_g$:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{15}{\pi^4} \left(\frac{h}{k} \right)^4 \frac{f_g}{T^4} \int_{\frac{qV_g}{h}}^{\infty} \frac{f^2}{e^{hf/kT} - 1} df. \quad (27)$$

Примем, как и раньше, $x \equiv \frac{hf}{kT}$, тогда

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{15}{\pi^4} \left(\frac{h}{k} \right)^4 \frac{g}{h} \left(\frac{kT}{h} \right)^3 \frac{V_g}{T^4} \int_{\frac{qV_g}{h}}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx = \frac{15}{\pi^4} \frac{q}{k} \frac{V_g}{T} \int_{\frac{qV_g}{h}}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 1780 \frac{V_g}{T} \int_{\frac{qV_g}{h}}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx. \quad (28)$$

Отметим, что нижний предел интегрирования имеет значение x , соответствующее f_g .



Аналитического решения упомянутого выше интеграла не существует, однако он может быть определен численно или с помощью таблицы, приведенной в приложении А к данной главе.

Пример 2

Чему равен поток фотонов, имеющих энергию, превышающую ширину запрещенной зоны кремниевого фотодиода (1,1 эВ, т. е. $V_g = 1,1$ В), если они излучаются абсолютно черным телом, имеющим температуру 6000 К, а плотность мощности излучения составляет 1000 Вт/м².

Величина σ , отношение ϕ_g к ϕ , определяется уравнением (25). Для комбинации параметров ($V_g = 1,1$ В и $T = 6000$ К) данное отношение равно 0,558. А согласно расчету, представленному в примере 14.1, $\phi = 4,47 \cdot 10^{21}$ фотонов на 1 м²/с.

Следовательно,

$$\phi_g = \sigma \phi = 0,558 \cdot 4,47 \cdot 10^{21} = 2,49 \cdot 10^{21} \text{ фотонов на } 1 \text{ м}^2/\text{с}. \quad (29)$$

Пример 3

Чему равна эффективность ячейки идеального фотозлектрического преобразователя, если все остальные условия соответствуют предыдущему примеру?

Используя уравнение (28), вычисляем

$$\eta_{\text{ideal}} = 1780 \frac{1,1}{6000} \int_{2,125}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx. \quad (30)$$

Нижний предел интегрирования $X = hf_g/kT = qV_g/kT = 2,125$.

Значение определенного интеграла равно 1,341. Оно определено путем интерполяции значений, приведенных в таблице приложения А. Следовательно,

$$\eta_{\text{ideal}} = 1780 \frac{1,1}{6000} 1,341 = 0,438. \quad (31)$$

На рис. 12.2 показана зависимость эффективности идеального фотодиода от ширины запрещенной зоны при освещении его излучением, соответствующим излучению абсолютно черного тела с температурой 5800 К (что приблизительно отвечает солнечному излучению). В реальности спектр солнечного излучения несколько отличается от спектра излучения абсолютно черного тела, поэтому реальная зависимость эффективности фотодиода при освещении его солнечным излучением в некоторой степени отличается от той, что представлена на рисунке. Необходимо также иметь в виду, что спектральное распределение солнечного излучения в космосе отличается от распределения излучения на поверхности земли, поскольку часть излучения поглощается в атмосфере.



Эффективность фотодиода, полученная выше, не является предельной и может быть повышена. Далее мы обсудим три различных подхода к повышению эффективности преобразования энергии.

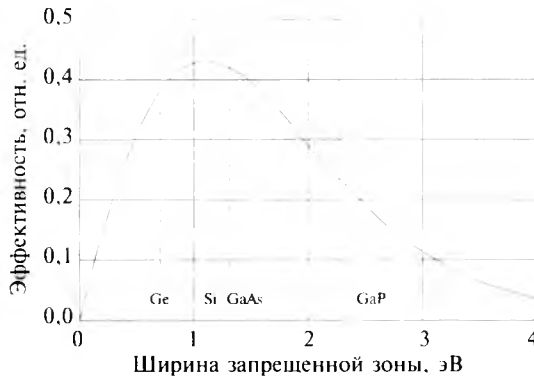


Рис. 12.2. Зависимость эффективности фотодиода от ширины запрещенной зоны (температура абсолютно черного тела равна 5800 К)

12.3.

УВЕЛИЧЕНИЕ ЧИСЛА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

При рассмотрении идеальной эффективности фотоэлектрического преобразователя в предыдущем параграфе мы полагали, что фотон с энергией большей, чем ширина запрещенной зоны, приводит к образованию только одной **электронно-дырочной пары**. Избыточная энергия фотона затрачивается на увеличение кинетической энергии электрона и дырки и быстро рассеивается в виде тепла (термолизуется). Это предположение с достаточной точностью справедливо для фотоэлектрических преобразователей сделанных на основе однородного материала.

Почему же фотон с энергией больше $2W_g$ не приводит к образованию дополнительных электронно-дырочных пар? Одной из причин является то, что фотон неделим и, следовательно, не может разделиться так, чтобы провзаимодействовать с двумя атомными связями одновременно. Поэтому при поглощении фотона возникает всего одна электронно-дырочная пара. Однако появившиеся при этом электрические носители заряда в ряде случаев могут приводить к дальнейшей ионизации атомов, создавая дополнительные электронно-дырочные пары. Такая столкновительная ионизация проявляется с довольно низкой эффективностью (менее 1 % в однородном Si) и дает очень небольшой вклад в общее число образованных электронно-дырочных пар (от числа которых и зависит количество носителей заряда).



Относительно недавно было обнаружено, что эффективность столкновительной ионизации может возрасти почти до 100 % в нанокристаллических материалах (например, в PbSe с размерами кристаллов около 5 нм).

Избыток энергии фотона $W_{ph} - W_g$ распределяется между созданными электроном и дыркой в соответствии с их массами. Поскольку в PbSe эти частицы имеют приблизительно одинаковую эффективную массу, то каждая частица приобретает примерно одинаковое количество избыточной энергии: $(W_{ph} - W_g)/2$, и для того, чтобы вызывать дальнейшую ионизацию с образованием электронно-дырочных пар, эта энергия должна быть больше, чем W_g .

Таким образом, столкновительная ионизация в селениде свинца будет иметь место только тогда, когда $W_{ph} > 3W_g$. То есть для обеспечения ионизации требуется энергия фотона, превышающая некоторое пороговое значение.

На рис. 12.3 показано, что, начиная с порогового значения W_{ph}/W_g , равного примерно трем, эффективность процесса ионизации в соответствии с данными разных экспериментов увеличивается пропорционально росту избыточной энергии фотона.

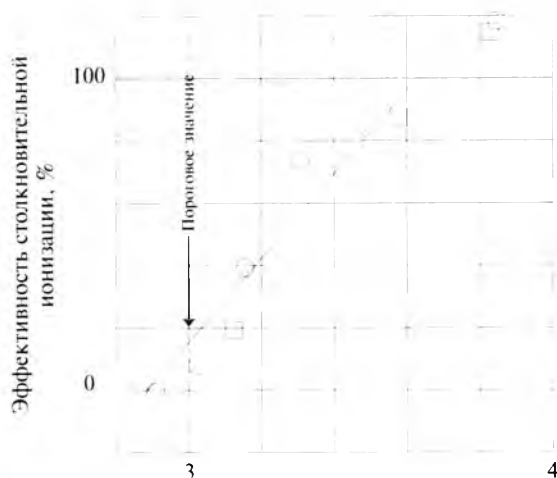


Рис. 12.3. Эффективность ионизации в PbSe в зависимости от избыточной энергии фотона

Расчеты показывают, что идеальная эффективность фотодиодов из селенида свинца при облучении солнечным излучением может превышать 60 %, что вызывает большой интерес к данному материалу. Высокое значение эффективности связано с относительно малой шириной запрещенной зоны W_g , которая может «регулироваться» в диапазоне от 0,3 до 1,3 эВ. Таким образом, с учетом возможности использования столкновительной ионизации он может поглощать



вать солнечное излучение в широком диапазоне частот — от ближнего инфракрасного до ультрафиолетового. Возможности изменения ширины запрещенной зоны будут обсуждаться в п. 12.4.1.

Для того чтобы лучше разобраться в проблеме увеличения носителей заряда, самостоятельно решите задачу 12.26.

12.4. СЕЛЕКТИВНОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СВЕТОВОГО ПУЧКА

Для того чтобы максимально эффективно использовать весь довольно широкий спектральный диапазон солнечного излучения, он может быть разделен на спектральные «слои», по частоте наилучшим образом соответствующие характеристикам полупроводниковых фотодиодов. Так, для кремния, ширина запрещенной зоны которого равна 1,1 эВ, фотоэффект может быть с наибольшей эффективностью реализован лишь в достаточно узком диапазоне частот, начиная с 265 ТГц (инфракрасная область). Излучение в другом спектральном диапазоне должно быть ориентировано на другие фотодиоды или на его преобразование в тепло.

12.4.1. Каскадные фотоэлементы

Концептуально простейшая система со спектральным разделением светового потока реализуется в схеме с использованием двух фотодиодов с различной шириной запрещенной зоны, накладываемых один на другого. Пусть диод №1 с шириной запрещенной зоны W_{g1} размещен сверху (т. е. на него падает все излучение). Тогда он будет поглощать фотоны с энергией выше W_{g1} и окажется прозрачным для фотонов, энергия которых ниже этого порога. Если под диодом №1 будет находиться диод №2 с шириной запрещенной зоны W_{g2} , которая меньше, чем у диода №1, то он будет поглощать часть фотонов, прошедших сквозь первый диод. Такой фотоэлектрический элемент, называемый каскадным, по очевидным причинам может иметь большую эффективность, чем однослойные устройства на основе любого из входящих в каскад фотодиодов.

Например, если диод №1 имеет ширину запрещенной зоны 1,8 эВ, а диод №2 — 1,1 эВ, идеальная эффективность их комбинации при условиях освещения солнечным излучением, соответствующих заатмосферным, оказывается равной 0,56, в то время как идеальная эффективность единичного лучшего из рассмотренных однослойного элемента равна 0,43.

Одной из проблем, которые возникают при создании каскадных фотодиодов, является соединение слоев. Обычно неосвещенная сторона устройства металлизируется, образуя токосъемник. Металлический слой непрозрачен для



солнечного излучения и поэтому не может служить промежуточным слоем в каскадной структуре.

Одним из решений является построение многослойного преобразователя из одного полупроводникового кристалла, но с изменяющейся от слоя к слою шириной запрещенной зоны. Это может быть осуществлено, например, в четырехкомпонентном химическом соединении AlInGaAs путем ступенчатого изменения его стехиометрического состава, вызывающего изменение ширины запрещенной зоны при сохранении единой кристаллической структуры.

Известно, что красные светоизлучающие диоды делаются на основе GaAsP , а зеленые — из GaP . Поиск возможностей создания синих и более коротковолновых светодиодов привел к созданию тонкопленочных элементов из нитрида галлия, большая ширина запрещенной зоны которого (3,4 эВ) позволяла получать практически ультрафиолетовое излучение. При легировании нитрида галлия индиевой присадкой оказалось возможным контролировать изменение W_g так, что удалось создать композицию, обеспечивающую синее свечение. Хотя в пленках из нитрида галлия имеется большое количество дефектов, выяснилось, что чувствительность характеристик таких пленок к количеству дефектов весьма мала, во много раз слабее, чем для GaAsP и GaP , светодиоды на основе которых при аналогичной плотности дефектов становятся практически неработоспособными.

Путем варьирования относительного содержания индия ширина запрещенной зоны может быть уменьшена с 3,4 эВ (чистый GaN) до 0,7 эВ (чистый InN). Такой огромный диапазон изменения ширины запрещенной зоны (5:1) покрывает большую часть солнечного спектра.

Это открывает возможность для создания двойных каскадных фотоэлементов с оптимальной комбинацией толщин запрещенных зон 1,7/1,1 эВ. Отметим, что в настоящее время лучшие каскадные элементы характеризуются соотношением 1,83/1,43 эВ и соответственно имеют меньшую эффективность, чем элементы с соотношением 1,7/1,1.

Различия в кристаллических решетках различных слоев каскадных элементов и соответственно в их геометрии способствуют возникновению внутренних напряжений и соответствующих дефектов в материалах, которые в свою очередь ведут к снижению эффективности преобразования энергии, а в некоторых случаях даже к разрушению материала. Существенным достоинством слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ является слабая чувствительность энергетических характеристик к количеству внутренних дефектов, что позволяет применять их при наличии больших внутренних напряжений.

Для получения полупроводника n -типа $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ может быть легирован кремнием, однако задача поиска легирующей присадки для превращения его в полупроводник p -типа пока в должной степени не решена.



В добавление к изложенному следует заметить, что последние исследования показывают, что композиция $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ характеризуется возможностью варьирования ширины запрещенной зоны в еще более широком диапазоне (от 0,7 до 6,2 эВ), чем это возможно для системы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

12.4.2. Фильтрующие элементы

Спектральные разделители пучка света могут строиться как на принципе селективного поглощения, так и на принципе интерференционного разложения излучения. Например, сконцентрированный солнечный свет может быть отфильтрован с помощью элементов, содержащих раствор сульфата кобальта, который будет поглощать часть энергии до того, как излучение попадет на находящиеся под ним кремниевые диоды.

В таблице 12.3 приведены результаты измерения прозрачности (светопропускания) фильтров толщиной 5 см с концентрацией сульфата кобальта 1 г/л. Видно, что фильтр имеет разную прозрачность для различных частот. Поглощенная фильтром энергия может быть использована для получения полезного тепла. Фильтры рассмотренного типа имеют окно в частотном диапазоне от 350 до 550 ТГц, пропуская таким образом лишь излучение, наилучшим образом соответствующее характеристикам кремниевых полупроводников, ширина запрещенной зоны которых отвечает частоте излучения 265 ТГц.

Таблица 12.3. Прозрачность фильтра на основе сульфата кобальта (1 г/л)

f , ТГц	T
200	0,02
273	0,29
333	0,15
375	0,88
429	0,93
500	0,9
600	0,3
750	0,92

Другим классом спектрально селективных фильтров являются **интерференционные фильтры**. Эти фильтры состоят из ряда слоев материалов с различными преломляющими способностями. На наружной поверхности каждого слоя часть излучения отражается, а другая его часть проходит дальше. В связи с волновой природой излучения при некоторых частотах потоки отраженного излучения могут складываться, усиливая один другого, а прошедшего — вычитаться, полностью сводя на нет пропускание такого излучения через элемент. Таким образом, обеспечивается эффективное отражение излучения на определенных частотах. В других областях спектра излучение проходит сквозь интерференционный фильтр.

Так 12-слойный фильтр, состоящий из шести пар слоев SiO_2 и TiO_2 толщиной $\lambda/4$, имеет зону отражения в диапазоне от 312 до 385 ТГц с довольно резкими гра-



нищами и отражательной способностью в этом диапазоне частот на уровне 95 %. Отраженное излучение может быть эффективно преобразовано кремниевыми элементами. В частотном диапазоне прошедшего сквозь фильтр излучения имеет место заметная рябь (выше 385 ТГц и ниже 312 ТГц), однако средний коэффициент пропускания данного селективного фильтра составляет около 80 %.

12.4.3. Голографические концентраторы

Возможно, наиболее обещающими системами разделения излучения являются голографические концентраторы. Голографическая поверхность изготавливается так, что она действует как сильно рассеивающая цилиндрическая линза. Солнечный свет концентрируется в 50–100 раз и направляется на голографическую пластину, с помощью которой раскладывается по спектру в виде радуги, как это показано на рис. 12.4. Два (или более) фотопреобразователя устанавливаются перпендикулярно голографической поверхности и принимают только ту часть спектра, на которой они работают наиболее эффективно.

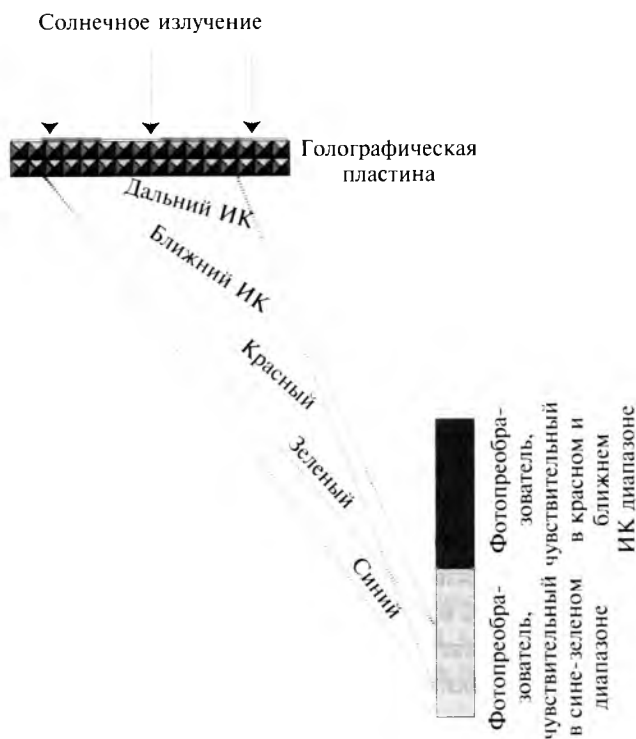


Рис. 12.4. Голографическая пластина одновременно выполняет роль концентратора солнечного излучения и разделителя спектра (ИК — инфракрасный)



Излучение в дальнем инфракрасном диапазоне, малоинтересном для фотоэлектрического преобразования, направляется на специальный приемник, где это излучение может преобразовываться в тепло, не попадая на фотопреобразователи, что позволяет снизить их рабочую температуру и соответственно повысить эффективность преобразования энергии.

Эффективность голографического устройства определяется как отношение мощности преломленного излучения к мощности изначально попадающего на устройство излучения и зависит от частотного диапазона излучения.

Для использования совместно с фотоэлектрическими преобразователями голографическое устройство должно иметь высокую эффективность (не менее 90 %) и обеспечивать разложение излучения в достаточно широком спектре рабочих частот, при которых возможно фотоэлектрическое преобразование энергии. Напомним, что отношение граничных частот солнечного излучения, соответствующих энергетически значимому для фотоэлектрического преобразования диапазону, составляет около 2:1.

В известных экспериментальных образцах голографических фотоэлектрических преобразователей сегодня достигнута эффективность около 30 %.

12.5. ТЕРМОФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

Повышение эффективности преобразователей солнечной энергии может быть достигнуто за счет рециркуляции неабсорбированных фотопреобразователем фотонов. Излучатель для этого должен находиться в непосредственной близости от фотодиодов.

На рис. 12.5 изображена схема фтоэлектрического преобразователя, в которой излучатель (нагреваемый концентрированным солнечным излучением или пламенем) освещает фотодиод с шириной запрещенной зоны W_g .

Фотоны с энергией, превышающей W_g , преобразуются полупроводником (сплошные линии) с генерацией электрического тока. Фотоны с энергией меньше W_g проходят через полупроводник не поглощаясь и, отразившись от зеркала, возвращаются обратно к излучателю (штриховые линии).

Роль данного зеркала может играть тыльный электрод фотодиода, выполненный, например, в виде слоя серебра, отделенного от диода тонким слоем оксида. Электрическое соединение зеркала с диодом осуществляется посредством точечных контактов, которые занимают только 1 % всей поверхности зеркала. Тепловой излучатель может быть графитовым, что обеспечивает возможность его работы в температурном диапазоне 2200–2300 К. Полупроводниковым материалом является кремний.

Другое техническое решение предполагает размещение селективного зеркала между излучателем и полупроводником. Зеркало отражает фотоны с энергией



ниже W_g и пропускает фотоны с большей энергией. Недостатком данного решения является сложность создания такого зеркала.

Для повышения эффективности преобразования энергии необходимо снизить тепловые потери излучателя. Так как большой вклад в тепловые потери вносит конвекция, то с целью их снижения пространство между излучателем и диодом может быть вакуумировано. Однако такое решение приведет к тому, что материал излучателя будет медленно разрушаться (сублимировать) и осаждаться на поверхности диода, что вызовет снижение эффективности устройства. Поэтому важно выбирать такие материалы для нагревателя, которые имеют низкую летучесть при расчетных температурах. Иногда практичнее допустить некоторые конвекционные потери, чтобы уменьшить сублимацию излучателя посредством его работы в атмосфере инертного газа, например аргона.

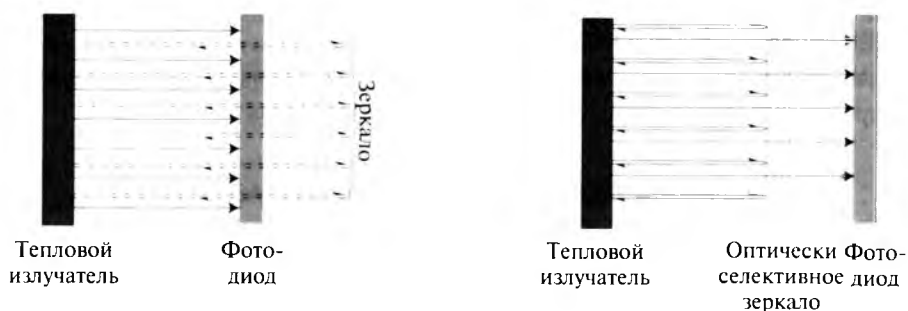


Рис. 12.5. Две конфигурации термофотоэлектрических преобразователей

В термофотоэлектрических преобразователях тип полупроводника и ширина его запрещенной зоны выбираются исходя из температуры излучателя.

Термофотоэлектрические преобразователи были предложены как простейший вариант теплового двигателя, обеспечивающего прямое преобразование энергии излучения пламени в электрическую.

12.6. ИДЕАЛЬНЫЙ И РЕАЛЬНЫЙ КПД

До сих пор мы обсуждали идеальные фотоэлектрические преобразователи безотносительно к их возможному практическому использованию и технологии изготовления. Простейший идеальный преобразователь (тот, в котором отсутствует механизм увеличения числа зарядов) прозрачен для одной части спектра и полностью непрозрачен для остального излучения. Каждый поглощенный фотон вызывает появление одной электронно-дырочной пары, и каждая электронно-дырочная пара дрейфует к встроенному



p, n -переходу, который разделяет эту пару на электрон и дырку. Образованные таким образом носители заряда быстро термализуются и оказываются способными отдать нам электрическую энергию, в точности равную W_g в расчете на каждый поглощенный фотон.

Эффективность простейших идеальных преобразователей, облучаемых монохроматическим излучением, фотоны которого имеют энергию, чуть большую W_g (Дж), близка к 100 %. В случае облучения преобразователей широкополосным излучением их эффективность зависит только от характеристик падающего излучения и ширины запрещенной зоны. Эта эффективность соответствует **простой идеальной эффективности**.

Как уже было сказано выше, идеальную эффективность можно увеличить следующими способами:

- 1) полезной утилизацией фотонов, которые обладают энергией, недостаточной для того, чтобы быть поглощенными полупроводником. Примеры таких решений были приведены при описании систем спектрального разделения светового потока и термофотоэлектрического преобразования энергии;
- 2) утилизацией избыточной энергии, которую получают носители заряда при образовании электронно-дырочной пары. Этот случай был рассмотрен в подразделе, касающемся анализу возможностей увеличения числа зарядов.

Реальные фотоэлектрические преобразователи не могут достичь уровня эффективности идеальных преобразователей, что обусловлено следующими механизмами потерь:

1. Часть фотонов отражается от преобразователя вместо того, чтобы быть поглощенными им, или поглощаются промежуточными элементами, такими как токопроводящие электроды.
2. Если толщина материала фотоэлектрического преобразователя мала, то им поглощаются не все фотоны с энергией выше W_g . Материал оказывается частично прозрачным для этих фотонов.
3. Не все созданные электронно-дырочные пары имеют достаточное время жизни, чтобы преодолеть p, n -переход. Если время их жизни слишком мало или они созданы слишком далеко от p, n -перехода, то эти пары будут рекомбинировать и их энергия будет потеряна. Часть электронно-дырочных пар может двигаться в направлении поверхности устройства, где скорость рекомбинации достаточно высока, и за время жизни не достигнут p, n -перехода.
4. Носители заряда, разделенные p, n -переходом, теряют часть своей энергии из-за электрического сопротивления и на контакте с электродом.
5. Плохое сочетание мощности фотоэлектрического преобразователя и нагрузки также приводит к потерям генерируемой энергии.



12.7. ФОТОДИОД

До сих пор мы говорили о фотодиодах, не обсуждая механизма их работы. В этом параграфе мы рассмотрим p, n -переход и его использование для преобразования энергии излучения в электрическую.

Для более детального изучения этого вопроса смотрите специальную литературу. Базовые понятия о природе полупроводников можно прочитать в приложении Б к настоящей главе.

Рассмотрим единичный полупроводниковый кристалл, состоящий из двух различных зон, находящихся в непосредственном контакте: **n -зоны**, в которой находится небольшое количество посторонних атомов, способных легко избавляться от электрона, и **p -зоны**, содержащей посторонние атомы, способные легко связывать электрон. Эти дополнительные атомы, или **примеси**, называются **донорами** и **акцепторами** соответственно. Для таких полупроводников, как германий и кремний, донорами являются фосфор, мышьяк и сурьма, а акцепторами бор, алюминий, галлий и индий.

Донор, который избавился от электрона, становится положительно заряженным, но он остается в жестком соединении с кристаллом и не изменяет своего положения под влиянием электрических полей — он создает неподвижный стационарный заряд. С другой стороны, выделенный им электрон является свободным и способен дрейфовать под влиянием электрических полей, становясь, таким образом, носителем отрицательного электрического заряда (электроэнергии). Аналогичным образом акцепторы, приобретающие дополнительный электрон, становятся отрицательно заряженными, и, так же как и доноры, неподвижными, в то время как «дырка» может дрейфовать, будучи положительным носителем заряда. Дырка — это место, где отсутствует электрон, который мог бы здесь находиться при нормальных условиях (смотри приложение Б). Она может быть представлена как частица с положительной массой и положительным зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона.

n -зона перехода содержит положительные доноры, и там изобилие свободных электронов, в то время как в p -зоне находятся отрицательные акцепторы и положительно заряженные дырки. Свободные электроны в n -зоне движутся в направлении p -зоны, тогда как дырки из p -зоны перемещаются к n -зоне.

Если бы эти частицы не имели заряда, то процесс их диффузии остановился только в момент выравнивания их концентрации в объеме всего кристалла. Однако из-за того, что они имеют электрический заряд, при их разделении образуется электрическое поле, компенсирующее движение частиц и вызывающее поток зарядов в направлении, обратном направлению их диффузии.

Дрейфовый ток вызывается **контактным потенциалом**, возникающим в результате следующих механизмов. Мигрирующие электроны не только перемещают



отрицательный заряд в направлении p -зоны, но и оставляют некомпенсированные положительно заряженные доноры в n -зоне. Движущиеся из p -зоны дырки способствуют накоплению положительных зарядов в n -зоне, оставляя в p -зоне некомпенсированные отрицательные заряды. Таким образом, n -зона становится положительно заряженной, а p -зона отрицательно заряженной.

На неискаженном внешнем электрическом поле p, n -переходе суммарный ток равен нулю, не потому что диффузионный и дрейфовый токи равны нулю, а потому что они полностью взаимно компенсируются. Другими словами, на переходе возникает **динамическое**, а не статическое равновесие.

Равновесие определяется четырьмя токами:

диффузионным током электронов, движущихся из n -области в p -область,

$$j_{nD} = -qD_n dn/dx;$$

(дрейфовым током электронов, движущихся из p -области в n -область),

$$j_{nE} = -q\mu_n nE;$$

диффузионным током дырок, движущихся из p -области в n -область,

$$j_{pD} = -qD_p dp/dx;$$

дрейфовым током дырок, движущихся из n -области в p -область,

$$j_{pE} = -q\mu_p pE.$$

Обозначения, используемые в данном параграфе:

n — концентрация электронов (число свободных электронов на единицу объема);

p — концентрация дырок;

N_a — концентрация акцепторов;

N_d — концентрация доноров;

n_i — концентрация собственных носителей;

D_n — коэффициент диффузии электронов;

D_p — коэффициент диффузии дырок;

μ_n — подвижность электронов;

μ_p — подвижность дырок.

Концентрация собственных носителей является зависимой от температуры величиной, которая характеризует заданный полупроводник,

$$n_i = BT^{3/2} \exp\left(\frac{W_g}{kT}\right), \quad (32)$$

где величина B может быть рассчитана из известного соотношения эффективных масс электрона и дырки в рассматриваемом полупроводнике. Обычно для различных полупроводников приводятся табличные значения не B , а n_i в зависимости



от температуры. Используя эти данные, можно вычислить V и затем определить значения n_i для различных температур. Для кремния при температуре 300 К типичное значение $n_i = 10 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, а для германия — $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Суммарный ток j , представляющий собой сумму электронного и дырочного токов, должен быть равен нулю, так как к устройству не подключена внешняя нагрузка:

$$j = j_n + j_p = 0. \quad (33)$$

Это уравнение удовлетворяется, когда $j_n = -j_p \neq 0$ или когда $j_n = j_p = 0$. Если бы эти токи отличались от нуля, дырки или электроны аккумулировались бы с одной стороны перехода. То есть возникла бы ситуация, которая не могла бы сохраняться длительный промежуток времени. Следовательно, каждый из представленных выше токов должен был бы быть равным нулю. Другими словами, дрейф дырок при равновесных условиях должен быть в точности равен их диффузии. То же самое утверждение должно быть верным и в отношении электронов.

Для нахождения значения контактного потенциала нужно решить одно из вышеуказанных уравнений. Примем, к примеру, что дырочный ток

$$j_p = q \left(\mu_p p E - D_p \frac{dp}{dx} \right) = 0 \quad (34)$$

и, поскольку $E = -dV/dx$,

$$\mu_p p \frac{dV}{dx} + D_p \frac{dp}{dx} = 0, \quad (35)$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu_p}{D_p} dV = -\frac{q}{kT} dV. \quad (36)$$

Интегрируя это уравнение от начала p -зоны до конца n -зоны, получаем

$$\ln \frac{p_p}{p_n} = \left[V(p_n) - V(p_p) \right] \frac{q}{kT}. \quad (37)$$

При отсутствии внешнего тока перепад напряжения между частями кристалла, удаленными от p, n -перехода, отсутствует. Следовательно, контактный потенциал $V_C = V(p_n) - V(p_p)$:

$$V_C = \frac{kT}{q} \ln \frac{p_p}{p_n} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}. \quad (38)$$

Аппроксимация уравнения (38) верна только тогда, когда $p_n = n_i^2 / N_d$.



Пример 4

Концентрация примесей в рассматриваемом кремниевом полупроводниковом диоде $N_a = N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Рабочая температура полупроводника равна 300 К. Чему равен контактный потенциал?

Представленные выше величины описывают уровень примесей в большинстве кремниевых полупроводниковых устройств. Так как в 1 см^3 кремния находятся $5 \cdot 10^{22}$ атомов кремния, мы можем заметить, что представленный уровень примесей очень невысокий: один атом примеси приходится на каждые 5 млн атомов кремния. С точки зрения химии мы имеем дело с химически сверхчистым кремнием! Так как температура диода 300 К, концентрация собственных носителей в нем $n_i = 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Воспользуемся уравнением (38)

$$V_C = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2} = \left(\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,6 \cdot 10^{-19}} \right) \ln \left(\frac{10^{16} \cdot 10^{16}}{10^{20}} \right) = 0,72 \text{ В.}$$

Фотоэлектрические преобразователи и туннельные диоды обычно изготавливаются из высокопримесных полупроводников, и, как следствие, их контактный потенциал оказывается более высоким. При концентрации примесей $N_a = N_d = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, контактный потенциал $V_C = 1,08 \text{ В}$.

Контактный потенциал не может быть измерен с помощью вольтметра присоединенного к p, n -переходу, потому что возникающие в замкнутом контуре напряжения полностью его уравнивают (предполагается, что температура всех компонентов контура одинакова, иначе надо учитывать возможность появления термоЭДС). Если бы потенциалы не были уравновешенными, это означало бы, что p, n -переход генерирует электрический ток с передачей выработанной энергии на внешнюю

л. С точки зрения электротехники эту ситуацию можно описать с помощью схемы, показанной на рис. 12.8. Очевидно, что ток во внешней цепи должен быть равен нулю.

Для того чтобы понять, что произойдет, если полупроводник осветить светом, рассмотрим рис. 12.10, показывающий распределение потенциалов внутри необлученного фотодиода. Значения величин соответствуют кремниевому диоду с одинаковым количеством примесей по обеим сторонам p, n -перехода (10^{18} атомов на 1 см^3). Контактный потенциал при комнатной температуре равен 0,958 В, n -зона имеет положительный потенциал по сравнению с p -зоной. Распределение потенциалов в зонах равномерное, за исключением узкой переходной области толщиной порядка $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, где имеет место сильное электрическое поле на уровне 380 000 В/см.

Облучение светом приводит к образованию частиц, часть которых рекомбинирует в течение короткого времени их жизни τ , в то время как другая часть электронов и соответствующих дырок разделяется электрическим полем. В связи с малой толщиной переходной зоны непосредственно в ней возникает не очень



много электронно-дырочных пар: большинство из них образуется в прилегающих к этой зоне окрестностях, и при случайном перемещении они могут натолкнуться

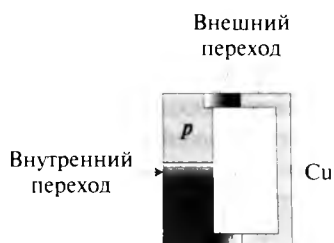


Рис. 12.6. Два внешних электрических перехода имеют место тогда, когда фотодиод замкнут с помощью металлического провода

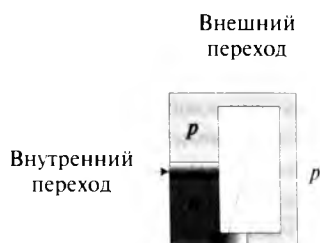


Рис. 12.7. Один внешний электрический переход имеет место тогда, когда диод соединен посредством материала, из которого изготовлен

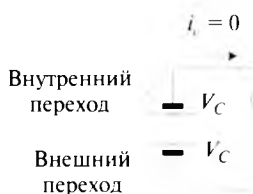


Рис. 12.8. При отсутствии освещения в короткозамкнутом переходе отсутствует ток при любой рабочей температуре

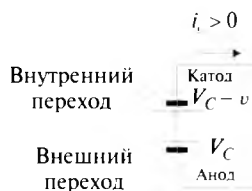


Рис. 12.9. Освещение внутреннего p,n -перехода приводит к снижению разности потенциалов на внутреннем переходе, что приводит к возникновению электрического тока

на переходную зону, где под влиянием сильного электрического поля происходит их разделение. Электроны, образовавшиеся в отрицательно заряженной n -зоне, будут дрейфовать к p -зоне, делая последнюю положительно менее заряженной. Аналогичным образом дырки, образовавшиеся в положительно заряженной n -зоне, будут дрейфовать к p -зоне, делая ее отрицательно менее заряженной. Итак, облучение светом приводит к понижению контактного потенциала, который становится равным $V_C - v$, как это показано на рис. 12.9. В связи с тем что внешний контакт не является чувствительным к свету, контактный потенциал на нем не изменяется и остается равным V_C , в результате потенциалы внутреннего перехода и внешнего контакта перестают взаимно компенсироваться и возникающая в цепи разность потенциалов v приведет к появлению электрического тока I_v , протекающего по цепи в указанном на рисунке направлении.

Для того чтобы электронно-дырочные пары, образовавшиеся вне переходной зоны, получили шанс разделиться на p,n -переходе, они должны иметь достаточно большое время жизни τ . Иначе они рекомбинируют и не внесут своего вклада



в работу фотодиода. Чем больше время жизни τ , тем выше эффективность фотоэлектрического устройства.

Таким образом, исключительно важно, чтобы материал, из которого изготовлен фотодиод, имел как можно меньше внутренних дефектов, снижающих значение τ . С другой стороны, внешний контакт должен быть специально выполнен так, чтобы он имел крайне малое значение τ и был нечувствительным к воздействию света.

Принятое направление тока во внешней цепи от p -зоны (катод) к n -зоне (анод). Ток (A)

$$I_v = q\phi_g A, \quad (39)$$

плотность тока (A/m^2)

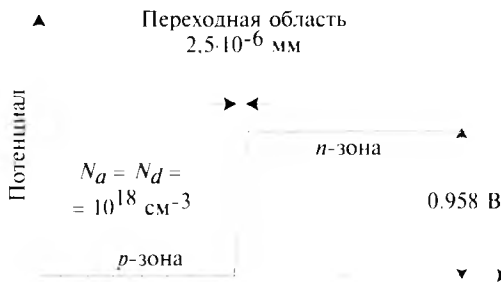


Рис. 12.10. Электрическое поле в p - n -перехде сосредоточено в очень узкой переходной области

$$J_v = q\phi_g A, \quad (39a)$$

где q — заряд электрона ϕ_g — поток фотонов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны E_g полупроводника; A — активная площадь перехода. Соотношения предполагают 100 %-ную квантовую эффективность: каждый фотон создает одну электрон-дырочную пару, способную преодолеть потенциальный барьер перехода.

Ток короткого замыкания пропорционален потоку фотонов и может быть использован для его измерения. Имеется слабая температурная зависимость I_{sc} проявляющаяся в том случае, когда свет не является монохроматическим. Это связано с существующей слабой зависимостью энергии перехода от температуры. Чем выше температура, тем меньше эта энергия и тем большая часть спектра может вызвать фотоэффект и привести к генерации электрического тока.

Короткозамкнутый фотодиод может быть представлен схемой замещения, изображенной на рис. 12.11. В случае, если цепь заменить нагрузкой R_L , то на ней появится напряжение $V_L = I_L R_L$. Эта разность потенциалов вызовет ток I_D через диод (рис. 12.12).



Ясно, что

$$I_L = I_v - I_D, \quad (40)$$

где I_D — функция напряжения V_L на диоде. Нам нужно найти эту зависимость между I_D и V_L .

Мы ранее отмечали, что при отсутствии внешнего электрического поля в диоде имеет место баланс между диффузионным и дрейфовым токами — они в точности компенсируют один другой. При приложении внешнего напряжения потенциальный барьер изменяется. В случае если внешнее поле усиливает барьер, через него протекает лишь очень малый ток (ток обратного насыщения) I_0 . Если же внешнее напряжение понижает барьер, то возникает значительный электрический ток. Этот ток появляется, когда положительный потенциал прикладывается к p -зоне устройства, т. е. положительным (в обычном понимании)

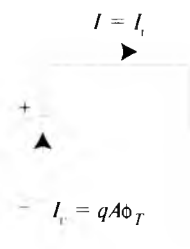


Рис. 12.11. Короткозамкнутый фотодиод может быть представлен как источник тока

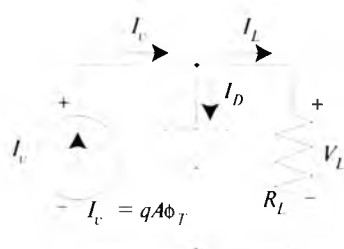


Рис. 12.12. Модель идеального фотодиода с резистивной нагрузкой

направлением тока является направление в сторону p -зоны. Диод ведет себя явно асимметрично по отношению к знаку прикладываемого напряжения.

Из основ электроники известно, что ток через p,n -диод описывается соотношением

$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (41)$$

Рис. 12.13, б иллюстрирует вольт-амперную характеристику p,n -диода при малых внешних прикладываемых напряжениях.

Если $|V|$ много больше, чем kT/q и $V < 0$, то экспоненциальный член становится малым по сравнению с единицей и I_D достигает предельного значения $I = -I_0$. То есть ток становится независимым от приложенного напряжения. При комнатной температуре $kT/q = 0,026$ В и насыщение достигается при напряжении порядка $-0,1$ В.



Если же прикладываемое напряжение положительно и много больше, чем kT/q , то экспоненциальный член оказывается доминирующим и ток возрастает экспоненциально с ростом напряжения. Положительный потенциал всего в 0,5 В вызывает ток через диод на уровне $2 \cdot 10^8 I_0$. Видно, что обратный ток насыщения во много раз меньше, чем прямой ток, даже при весьма малых напряжениях.

С учетом соотношения (41) уравнение (40) принимает вид

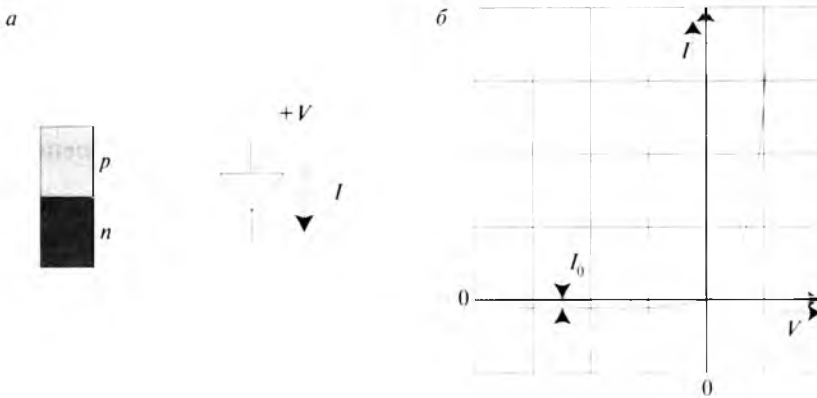


Рис. 12.13. Вольт-амперная характеристика p, n -диода

$$I_L = I_v - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (42)$$

Ток I_D , протекающий через диод, отбирает часть тока, протекающего через нагрузку. Ясно, что чем меньше I_D , тем больший ток протекает через нагрузку и соответственно тем более эффективным становится диод. Заметим, что I_D пропорционален I_0 (уравнение (41)). Этим объясняется, что усилия разработчиков диодов направлены на как можно более существенное снижение обратного тока насыщения I_0 .

Из уравнения (42) получим

$$V = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{I_v - I_L}{I_0} + 1 \right]. \quad (43)$$

Реальный диод (рис. 10.14) имеет внутренне сопротивление R_s , которое приводит к снижению напряжения на нагрузке

$$V_x = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{I_v - I_L}{I_0} + 1 \right] - I_L R_s. \quad (44)$$



В первом приближении можно считать, что фотодиод работает как генератор тока. Это низковольтное, но с большими электрическими токами устройство. Для получения обычно используемых на практике значений напряжения нужно последовательно подсоединить несколько таких устройств. Однако есть определенные трудности в таком соединении.

Ток, протекающий через последовательно соединенные устройства, есть ток, генерируемый весьма маломощными единичными диодами. Частичное затенение солнечной панели, состоящей из многих последовательно соединенных диодов, может привести к резкому снижению генерируемой мощности.

Одно из возможных решений состоит в использовании параллельно-последовательных схем соединения маломощных диодов. В этом случае затенение будет приводить к отключению лишь ограниченного количества диодов.

Напряжение холостого хода фотодиода определяется из соотношения (44) при $I_L = 0$:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_r}{I_0} + 1 \right) \approx \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_r}{I_0} \right), \quad (45)$$

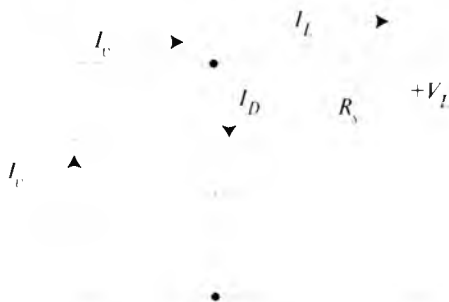


Рис. 12.14. Электрическая схема реального фотодиода

Это напряжение зависит от отношения I_r/I_0 . Оба этих тока пропорциональны площади p,n -перехода, следовательно, их отношение не зависит от этой площади. Оно зависит лишь от плотности потока фотонов (интенсивности света) и от характеристик диода. Обычно для кремния это отношение имеет порядок 10^7 при облученности только солнцем (1000 Вт/м^2), что соответствует напряжению холостого хода $0,42 \text{ В}$.

Принимая во внимание логарифмическую зависимость, нетрудно видеть, что напряжение холостого хода слабо изменяется с изменением плотности светового потока, что неудобно для использования в фотометрических измерениях.

Вольт-амперная V, I - характеристика фотодиода в соответствии с уравнением (44) изображена на рис. 12.15. Токи здесь нормализованы к I_0 . Представлены три различных уровня облученности, соответствующие I_r/I_0 равным 10^6 , $5 \cdot 10^6$ и 10^7 .



Для наибольшего уровня освещенности в дополнение к характеристике, соответствующей нулевому последовательному сопротивлению, на рисунке представлена зависимость (Ом) для $R_s = 7,5 \cdot 10^{-9}/I_0$.

Мощность, выдаваемая диодом на нагрузку, среди прочего зависит от значения сопротивления нагрузки. Оптимальная рабочая точка соответствует некоторому значению V_m и соответствующему значению тока I_m (см. ниже). Эти точки отмечены на рис. 12.15 малыми черными кружками.

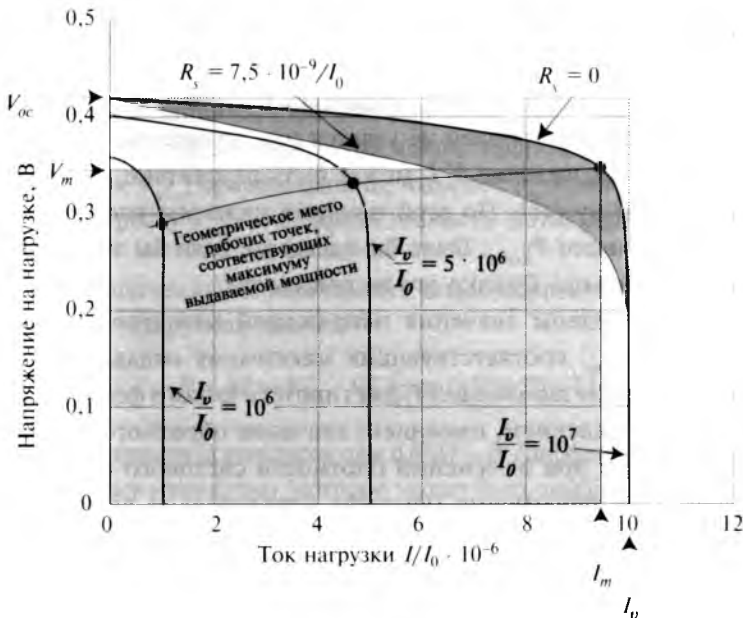


Рис. 12.15. Вольт-амперная характеристика типичного фотодиода

Площадь под изображенными кривыми имеет размерность мощности. Более темный прямоугольник иллюстрирует произведение $V_m I_m$ (максимальная мощность фотодиода, которая может быть передана на идеально согласованную нагрузку). Более светлый прямоугольник соответствует произведению $V_x I_v$. Отношение этих площадей (или мощностей) называется коэффициентом заполнения F_f .

$$F_f = \frac{V_m I_m}{V_x I_v} \quad (46)$$

Обе затемненные области относятся к $I_v/I_0 = 10^7$, или к наибольшей освещенности, представленной на рисунке, а V_m и I_m — к диоду с нулевым последовательным сопротивлением.



Затемненная область с криволинейными границами соответствует разности площадей под характеристиками фотодиода с нулевым сопротивлением и с заданным последовательным сопротивлением. Эта площадь характеризует потери, связанные с внутренним сопротивлением диода. Ясно, что чем меньше внутреннее сопротивление (т. е. меньше потери), тем больше коэффициент заполнения. Этот коэффициент показывает, какую долю предельной мощности $V_x I_{L\max}$ может выдать конкретный диод.

Важно разобраться, как зависит мощность, выдаваемая фотодиодом от различных параметров, в частности от интенсивности светового потока, температуры и т.п. Такой анализ может быть выполнен путем численных расчетов с использованием зависимостей для V_m и I_m , поскольку получить явные аналитические зависимости для этих показателей не удастся (см. уравнение (50)).

В то же время произведение $V_x I_{L\max}$ может быть рассчитано по простому соотношению (см. формулу (48)). По этой причине ниже мы исследуем поведение произведения $V_x I_{L\max}$ вместо $P_{L\max}$. Было бы идеально, если бы эти величины были строго пропорциональны. Однако это не совсем так.

В табл. 12.4 приведены значения напряжений холостого хода V_x , напряжений V_m и токов I_m , соответствующих максимуму отдаваемой мощности, а также коэффициентов заполнения F_f для гипотетического фотодиода с нулевым внутренним сопротивлением, имеющего значение обратного тока насыщения 10^{-7} А/м². Видно, что при изменении плотности светового потока на три порядка коэффициент заполнения меняется относительно слабо. Рассмотрим, как изменяется произведение $V_x I_{L\max}$, полагая, что оно в какой-то мере соответствует $P_{L\max}$.

Следующие четыре наиболее важных вывода могут быть сделаны относительно эффективности работы фотодиода.

1. Эффективность фотодиода растет с ростом интенсивности его облучения светом

Для качественного анализа данного эффекта рассмотрим следующие факты.

Таблица 12.4. Коэффициент заполнения в функции от интенсивности облученности

I_v , А	V_{oc} , В	V_m , В	I_m , А	$\frac{V_m I_m}{V_x I_v}$
0,1	0,358	0,293	0,092	0,752
1	0,417	0,348	0,931	0,777
10	0,477	0,404	9,4	0,796
100	0,537	0,461	94,7	0,813



Напряжение холостого хода, как отмечалось ранее,

$$V_x = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{V_r}{I_0} \right). \quad (47)$$

Произведение

$$I_x V_x = I_r \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{V_r}{I_0} \right). \quad (48)$$

Поскольку I_r пропорционален мощности падающего света P_{in} , а V_x логарифмически растет с ростом I_r и, следовательно, с ростом P_{in} , то произведение $V_x I_x$ растет быстрее, чем линейно, с ростом P_{in} .

Предполагая, что выдаваемая фотодиодом мощность соответствует поведению произведения $V_x I_x$, правдоподобно, что рост P_{in} приводит к более чем пропорциональному росту P_{out} , т. е. эффективность фотодиода возрастает с увеличением P_{in} .

К тому же заключению можно прийти более корректно следующим путем.

Мощность, генерируемая диодом

$$P = VI = VI_r - VI_0 [\exp(qV/kT) - 1]. \quad (49)$$

Максимум мощности достигается при $dP/dV = 0$. Дифференцирование приводит к трансцендентному уравнению, которое может быть решено только численно:

$$\left(1 + \frac{qV_m}{kT} \right) \exp \left(\frac{qV_m}{kT} \right) = J_r/J_0 + 1. \quad (50)$$

Перейдем от абсолютных токов к плотности токов.

Эмпирическое соотношение, достаточно точно аппроксимирующее соотношение (50), имеет вид

$$V_m = V_A \ln \left(\frac{P_m}{V_B J_0} \right), \quad (51)$$

где

$$V_A = 2,2885 \cdot 10^{-2} - 139,9 \cdot 10^{-6} \ln J_0 - 2,5734 \cdot 10^{-6} (\ln J_0)^2, \quad (52)$$

$$V_B = 4,7253 - 0,8939 \ln J_0. \quad (53)$$

Анализ рис. 12.15 показывает, что точка, соответствующая оптимальным условиям работы фотодиода, находится вблизи точки изгиба вольт-амперной характеристики (черные кружки на рисунке).



Из уравнения (42)

$$J_m = J_v - J_0 \left[\exp \left(\frac{qV_m}{kT} \right) - 1 \right], \quad (54)$$

где J_m — плотность тока при $V = V_m$.

Максимальная мощность (в расчете на единицу активной площади), которую выдает диод на нагрузку,

$$P_m = V_m J_m, \quad (55)$$

и максимальная эффективность (при правильном согласовании нагрузки и диода)

$$\eta_m = \frac{V_m J_m}{P_{in}}. \quad (56)$$

В § 12.2 мы дали определение идеальной эффективности η_{ideal} как функции только спектрального распределения излучения и ширины запрещенной зоны полупроводника W_g . Эффективность идеального диода η_m , определенная выше, относится к случаю идеального фотодиода с ненулевым обратным током насыщения I_0 . Разработчики стремятся уменьшить этот ток до предельно возможного уровня, однако сделать его нулевым оказывается невозможно (см. § 12.8). Если принять I_0 равным нулю, то диод можно моделировать как простейший генератор тока (без шунтирующего диода) и напряжение холостого хода нельзя определить, поскольку генератор тока не может быть нагружен на бесконечно большое сопротивление. С другой стороны, исходя из физики работы диода, можно понять, что выходное напряжение ограничено значением контактного потенциала V_c . Можно показать, что при $I_0 \rightarrow 0$, $J_m \rightarrow J_v$, а $V_m \rightarrow V_c$ и мощность, передаваемая на нагрузку (в расчете на единицу активной площади), может быть рассчитана как $P_L = I_v V_c$. Значение V_c может быть получено из уравнения (38). Итак,

$$P_{Lmax} = J_v \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}. \quad (57)$$

Вместе с тем $J_v \sim P_{in}$. Это соотношение демонстрируется далее в примере 12.5. Предположим, что γ — коэффициент пропорциональности между J_v и P_{in} , тогда

$$P_{Lmax} = \gamma P_{in} \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2} \quad (58)$$

и эффективность может быть представлена в виде следующей зависимости:

$$\eta_m = \gamma \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}. \quad (59)$$



Наибольшее значение N_a или N_d для кремния составляет около 10^{19} атомов/см³. Вспомним, что концентрация атомов в кремнии равна примерно $5 \cdot 10^{22}$ атомов на 1 см³. Грубо — это предел растворимости большинства присадок для кремния. Используя $\gamma = 0,399$ (опять сошлемся на пример 5), мы получим для случая излучения черного тела, находящегося при температуре 6000 К

$$\eta_m = 0,399 \left(\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,6 \cdot 10^{-19}} \right) \ln \left(\frac{10^{19} \cdot 10^{19}}{10^{20}} \right) = 0,43. \quad (60)$$

Несмотря на то что этот результат весьма точно совпадает со значением идеальной эффективности кремниевого фотоэлемента, облучаемого черным телом при температуре 6000 К, это совпадение случайно. Дело в том, что обеспечить нулевой обратный ток насыщения невозможно даже теоретически. Кроме того, нет ничего магического в максимальном значении концентраций присадок, которое ограничено переделом растворимости присадок в кремнии, и даже при весьма развитом воображении этот факт не может быть никак увязан с идеальной эффективностью фотопреобразователя.

2. Эффективность фотодиода уменьшается с увеличением обратного тока насыщения

Мы показали ранее, что изменение произведения $I_0 V_x$ является хорошим индикатором изменения произведения $I_m V_m$ и соответственно эффективности фотодиода. Ссылаясь на уравнение (48), можно увидеть, что рост I_0 ведет к уменьшению $I_0 V_x$ и эффективности. Этот вывод подтверждается и численными оценками примера 5.

Хорошие фотодиоды должны иметь минимальные значения I_0 . Это может быть обеспечено следующими мерами (см. § 12.8):

- 1) использованием сильно легированных полупроводников;
- 2) стремлением к максимально возможному сроку жизни неосновных носителей.

Пример 5

Как эффективность идеального кремниевого фотодиода изменяется с изменением интенсивности излучения и с изменением обратного тока насыщения J_0 , если диод облучается излучением черного тела при температуре 6000 К?

Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо численно решить несколько уравнений и представить результаты в табличной форме.

Начнем с выборки значений P_{in} и одного значения J . Рассчитаем соответствующую эффективность, используя выражение

$$\eta_m = \frac{V_m J_m}{P_{in}}. \quad (61)$$



Продолж. примера 5

Увеличим J_0 и пересчитаем η_m . После того как все выбранные значения J_0 будут использованы, выберем новое значение P_{in} и повторим всю процедуру снова. Для того чтобы рассчитать η_m , мы должны знать значения I_m и V_m в функции от выбранных параметров P_{in} и J_0 .

Расчет V_m

Взяв выбранные параметры, рассчитаем V_m по соотношению (51)

$$V_m = V_A \ln \left(\frac{P_m}{V_B J_0} \right),$$

где (52)

$$V_A = 2,2885 \cdot 10^{-2} - 139,9 \cdot 10^{-6} \ln J_0 - 2,5734 \cdot 10^{-6} (\ln J_0)^2,$$

$$V_m = J_{L'} - J_0 \left[\exp \left(\frac{q V_m}{k T} \right) - 1 \right]. \quad (53)$$

Расчет I_m

Используем

$$J_m = J_{L'} - J_0 \left[\exp \left(\frac{q V_m}{k T} \right) - 1 \right]$$

Нам нужна зависимость $J_{L'}$ от P_{in} . Из уравнения (25)

$$\sigma = 0,416 \int_{\frac{q V_g}{k T} = 2,1256}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 0,416 \cdot 1,3405 = 0,5577. \quad (62)$$

Значение определенного интеграла взято из приложения А. Тогда из уравнения (25)

$$\Phi_g = \sigma \Phi = 0,5577 \Phi. \quad (63)$$

Из уравнения (16)

$$\Phi = \frac{P_{in}}{223,7 \cdot 10^{-21}}, \quad (64)$$

$$\Phi_g = 0,5577 \frac{P_{in}}{223,7 \cdot 10^{-21}}, \quad (65)$$

$$J_{L'} = q \Phi = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,5577 \frac{P_{in}}{223,7 \cdot 10^{-21}} = 0,399 P_{in}, \quad (66)$$

$$J_m = 0,399 P_{in} - J_0 \left[\exp \left(\frac{q V_m}{k T} \right) - 1 \right]. \quad (67)$$

С помощью приведенных выше соотношений, рассчитаем идеальную эффективность кремниевое фотоэлемента, облучаемого черным телом при температуре 6000 К.



Оконч. примера 5

Данный расчет был выполнен для различных плотностей излучения и различных значений обратного тока насыщения. Результаты суммированы в табл. 12.5 и представлены на рис. 12.16.

Таблица 12.5

$P_{\text{ин}}, \text{Вт/м}^2$	$J_0, \text{нА/м}^2$						
	10	20	50	100	200	500	1000
	η_m	η_m	η_m	η_m	η_m	η_m	η_m
10	0,1637	0,1570	0,1482	0,1415	0,1349	0,1261	0,1195
20	0,1704	0,1637	0,1548	0,1482	0,1415	0,1327	0,1261
50	0,1793	0,1726	0,1637	0,1570	0,1503	0,1415	0,1349
100	0,1860	0,1793	0,1705	0,1637	0,1570	0,1482	0,1415
200	0,1928	0,1860	0,1771	0,1704	0,1637	0,1548	0,1482
500	0,2017	0,1950	0,1860	0,1793	0,1726	0,1637	0,1570
1000	0,2085	0,2017	0,1928	0,1860	0,1793	0,1704	0,1637
2000	0,2153	0,2085	0,1996	0,1928	0,1860	0,1771	0,1705
5000	0,2243	0,2175	0,2085	0,2017	0,1950	0,1860	0,1793
10000	0,2341	0,2243	0,2153	0,2085	0,2017	0,1928	0,1860
20000	0,2379	0,2311	0,221	0,2153	0,2085	0,1996	0,1928
50000	0,2469	0,2401	0,2311	0,2243	0,2175	0,2085	0,2017
100000	0,2538	0,2469	0,2379	0,2311	0,2243	0,2153	0,2085

Из рис. 12.16 видно, что зависимость эффективности от плотности светового потока носит логарифмический характер, и она уменьшается с увеличением обратного тока насыщения.

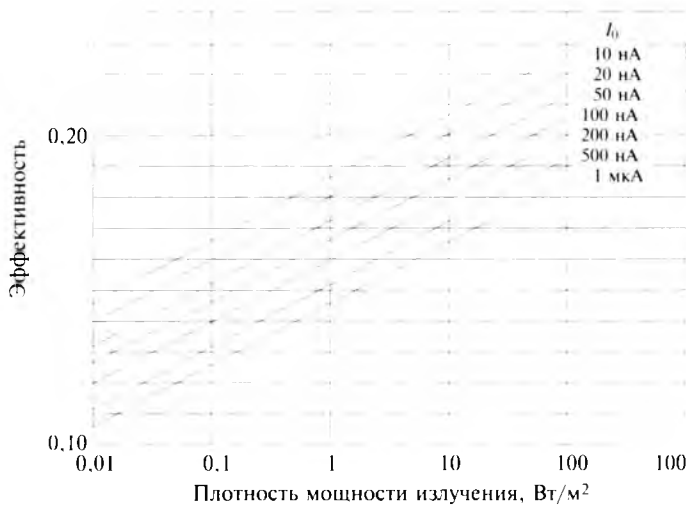


Рис. 12.16. Эффективность кремниевого фотодиода, облучаемого излучением черного тела при температуре 6000 К, растет логарифмически с увеличением плотности потока излучения и уменьшается с ростом обратного тока насыщения



3. Эффективность фотодиода уменьшается с увеличением рабочей температуры

Уравнение (61) показывает, что эффективность пропорциональна V_m , и поскольку V_m падает с уменьшением V_x , достаточно изучить температурную зависимость лишь последнего параметра.

Из уравнения (47) не очевидно, что происходит с V_x при изменении температуры. Параметр kT/q обуславливает пропорциональный рост напряжения с ростом T , в то время как член $\ln(I_v/I_0)$ влияет в противоположном направлении через зависимость I_0 от температуры. В этой ситуации должен быть проведен более точный анализ.

Используя данные следующего параграфа, можно записать

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_v}{J_0} \right) = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_v}{qAn_i^2 \left[\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{1}{N_d} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \frac{1}{N_a} \right]} \right). \quad (68)$$

Здесь мы воспользовались выражением для J_0

$$J_0 = qn_i^2 \left[\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{1}{N_d} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \frac{1}{N_a} \right], \quad (69)$$

где n_i — внутренняя концентрация дырок и электронов; N_d и N_a — соответственно концентрация доноров и акцепторов; D и τ — соответственно постоянная диффузии и срок жизни неосновных носителей.

Срок жизни неосновных носителей является функцией качества материала и термообработки. Он возрастает с ростом температуры. Значение постоянной диффузии зависит от степени легированности материала. Для слаболегированных материалов с повышением температуры она уменьшается, а для сильнолегированных (как это имеет место в случае фотодиодов) может даже возрасти. В любом случае температурная зависимость, связанная с D и τ , относительно слаба, и в рамках настоящего анализа ею можно пренебречь. Это позволяет записать:

$$J_0 = An_i^2, \quad (70)$$

$$\Lambda \equiv q \left[\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{1}{N_d} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \frac{1}{N_a} \right]. \quad (71)$$



Концентрация внутренних носителей — число электронов или дырок в единице объема в абсолютно чистом полупроводнике (чего не бывает) — описывается выражением

$$n_i = BT^{3/2} \exp\left(-\frac{qV_g}{2kT}\right), \quad (72)$$

где V_g — напряжение запрещенной зоны и B — константа, изменяющаяся в зависимости от используемого материала полупроводника.

Выражение для напряжения холостого хода тогда принимает вид:

$$V_x = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_c \exp \frac{qV_g}{kT}}{\Lambda B^2 T^3} \right), \quad (73)$$

в котором все величины (кроме самой T) от температуры практически не зависят. Напомним, что J_c крайне слабо зависит от температуры.

Из предыдущего соотношения получим

$$\begin{aligned} \frac{dV_x}{dT} &= \frac{k}{q} \left\{ \ln \left[\frac{J_c \exp \left(\frac{qV_g}{kT} \right)}{\Lambda B^2 T^3} \right] - 3 - \frac{qV_g}{kT} \right\} = \\ &= \frac{k}{q} \left\{ \ln \left[\frac{J_c}{J_0(T)} \right] - 3 - \frac{qV_g}{kT} \right\} = \frac{k}{q} \left\{ \ln \left[\frac{300^3 J_c}{T^3 J_0} \right] - 3 - \frac{qV_g}{kT} \right\}. \end{aligned} \quad (74)$$

Здесь $J_0(T) = (T/300)^3 J_0$ — плотность обратного тока насыщения, J_0 — значение этой плотности при $T=300$ К.

Видно, что dV_x/dT отрицательна (V_x уменьшается с ростом температуры) если

$$\ln \left[\frac{J_c}{J_0(T)} \right] < 3 + \frac{qV_g}{kT}, \quad (75)$$

или

$$\frac{J_c}{J_0(T)} < \exp \left(3 + \frac{qV_g}{kT} \right) \sim 200 \cdot 10^{12}. \quad (76)$$

Мы используем $qV_g/kT \approx 30$ как репрезентативное минимальное значение.

Мы также знаем, что для отличного фотодиода, выставленного на солнце (1000 Вт/м^2), отношение J_c/J_0 при 300 К равно примерно 10^8 . И для того чтобы неравенство (76) стало невыполнимым, J_0 должен составить около 2 млн А/м^2 ,



что на практике невозможно. Таким образом, при вполне обоснованных предположениях V_x уменьшается с ростом температуры.

Теоретическая зависимость dV_x/dT от облученности представлена на рис. 12.17 для трех различных полупроводников. Кривые рассчитаны по соотношению (74).

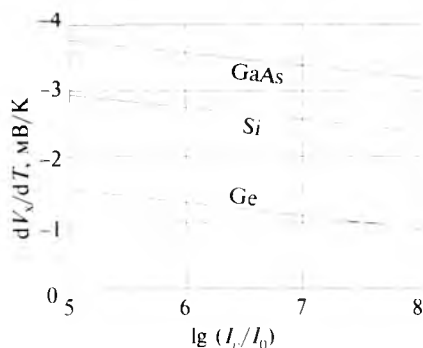


Рис. 12.17. Температурный коэффициент напряжения холостого хода

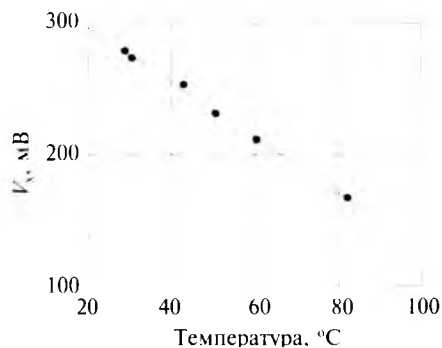


Рис. 12.18. Экспериментальная зависимость напряжения холостого хода от температуры

Очевидно, следующее:

1. Все температурные коэффициенты для напряжения холостого хода отрицательны и, следовательно, во всех случаях рост температуры ведет к падению V_x и соответственно к снижению мощности и уменьшению КПД.
2. Чем больше запрещенная зона, тем больше (в абсолютном значении) температурный коэффициент для напряжения холостого хода.
3. Чем выше облученность, тем меньше температурный коэффициент.

Типичная экспериментальная зависимость напряжения холостого хода от температуры для кремниевого фотодиода изображена на рис. 12.18. Для нее температурный коэффициент равен примерно 2 мВ/К, что приблизительно соответствует вычисленному по уравнению (74) значению.

Высокие значения эффективности можно получить для фотоэлектрических преобразователей, работающих при большой степени концентрации светового потока, т. е. при больших интенсивностях облучения полупроводника. Однако увеличение коэффициента концентрации ведет к повышению температуры фотодиода и отрицательно сказывается на КПД. Таким образом, для того чтобы получить энергетическую выгоду от повышения концентрации, необходимо обеспечивать адекватное охлаждение полупроводника. Кремний имеет более высокую теплопроводность, чем арсенид галлия, что является его несомненным преимуществом с точки зрения обеспечения охлаждения.



4. Для обеспечения максимального КПД необходим подбор оптимальной нагрузки для заданного фотодиода

Высокая эффективность преобразования энергии имеет место, если фотодиод обеспечивает ток, близкий к I_m . Это означает, что при изменении уровня облученности должно изменяться сопротивление оптимальной нагрузки.

Рассмотрим фотодиод, работающий при максимальной расчетной плотности светового потока. При оптимально подобранной нагрузке отдаваемая на нагрузку мощность максимальна, при этом напряжение на нагрузке должно равняться V_m в соответствии с уравнением (54). Необходимо отметить, что при больших токах характеристика фотодиода почти вертикальная и $I_m \approx I_v$.

Тогда должно быть сопротивление нагрузки

$$R_L = \frac{V_{m \max}}{I_{m \max}} \quad (77)$$

и мощность отдаваемая на нагрузку,

$$P_{L \max} = I_{m \max}^2 R_L \approx I_{v \max}^2 R_L \quad (78)$$

Пусть теперь плотность светового потока $P_{in} = \lambda P_{in \max}$, где λ — коэффициент меньше единицы. При этом сопротивление нагрузки оставим неизменным и равным R_L . Ток короткого замыкания строго пропорционален P_{in} и, следовательно,

$$I_v = \lambda I_{v \max} \quad (79)$$

Мощность, выдаваемая на нагрузку,

$$P_L = I_L^2 R_L \approx \lambda I_{v \max} R_L, \quad (80)$$

поскольку $I_L \approx I_v$.

Другими словами, при постоянном сопротивлении нагрузки полезная электрическая мощность уменьшается пропорционально квадрату отношения интенсивностей излучения. Так, при снижении плотности светового потока с максимального значения 1000 Вт/м² до 100 Вт/м² полезная мощность упадет и составит всего 1 % максимальной. Если бы мы со снижением облученности уменьшили сопротивление нагрузки также в 10 раз, полезная мощность снизилась бы только в 10 раз, а не в 100.

В связи с тем, что неподвижные фотоэлектрические приемники работают при существенно меняющихся в течение дня световых потоках, крайне важно использовать устройства, которые обеспечивали бы автоматическое регулирование характеристик нагрузки в соответствии с уровнем светового потока.



12.8 ОБРАТНЫЙ ТОК НАСЫЩЕНИЯ

Обратный ток насыщения в фотодиоде равен сумме токов насыщения, относящихся к дыркам I_{po} и к электронам I_{no} . Упрощенная теория p,n -диода дает следующее выражение:

$$I_o = I_{po} = I_{no} = qA \left(\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right). \quad (81)$$

Заметим, что отношение коэффициента диффузии D к диффузионной длине L имеет размерность скорости, так что при умножении на концентрацию носителей (p_n или n_p) получаем диффузионный поток. Умножая его на qA (где A — площадь перехода), преобразуем его в электрический ток.

Величины L и D через время жизни носителей τ :

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (82)$$

Соответственно

$$I_o = qA \left[\sqrt{\frac{D_d}{\tau_p}} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} n_p \right], \quad (83)$$

а поскольку

$$p_n = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (84)$$

и

$$n_p = \frac{n_i^2}{N_a} \quad (85)$$

получаем

$$I_o = qAn_i^2 \left[\sqrt{\frac{D_d}{\tau_p}} \frac{1}{N_d} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \frac{1}{N_a} \right], \quad (86)$$

где n_i — внутренняя концентрация дырок и электронов, а N_d и N_a — концентрации доноров и акцепторов соответственно.

Следует иметь в виду, что соотношение (86) было получено при ряде упрощающих допущений, на которых здесь мы останавливаться не будем. Важно отметить, что в соответствии с (86), чем больше концентрация доноров и акцепторов, тем меньше ток насыщения и, следовательно, больше эффективность. Однако степень легирования полупроводника оказывает влияние на значение коэффициента диффузии и на время жизни носителей. Коэффициент диффузии



уменьшается с ростом степени легирования, что содействует уменьшению I_0 . Типичные значения коэффициента диффузии для кремния при температуре 300 К приведены в табл. 12.6.

Время жизни носителей уменьшается с увеличением степени легирования, что частично препятствует действию других факторов, направленных на снижение тока насыщения. Фундаментальные физические соотношения, описывающие связь между временем жизни и степенью легирования, отсутствуют. Тем не менее на основе экспериментальных данных можно считать

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + N/N_0}, \quad (87)$$

где N — концентрация легирования, а τ_0 и N_0 — параметры, зависящие от типа носителя. Для дырок, например, τ_0 составляет примерно 400 мкс, а N_0 порядка $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Если N достигает 10^{17} см^{-3} , то

$$\tau_p N_d \approx \tau_n N_n \approx 2,8 \cdot 10^{12} \text{ с} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (88)$$

Используя эмпирическое соотношение в нашей упрощенной формуле для обратного тока насыщения, получаем для кремния при температуре 300 К ($\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$)

$$\frac{I_0}{A} = 10^{-5} \left[\sqrt{\frac{D_p}{N_d}} + \sqrt{\frac{D_n}{N_a}} \right]. \quad (89)$$

Теперь нетрудно подсчитать, что для слаболегированного ($N_a = N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и сильнолегированного ($N_a = N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$) полупроводника удельный ток I_0/A оказывается равным соответственно 0,9 и 0,05 пА/см^2 . Следует иметь в виду, что использованные соотношения не вполне справедливы для слаболегированных полупроводников, поэтому полученные значения носят ориентировочный характер. Тем не менее выполненные оценки показывают, что обратный ток насыщения предельно мал, что обуславливает достаточно большие значения напряжения холостого хода: соответственно 0,637 и 0,712 В для кремния при 300 К.

Экспериментально полученные напряжения при концентрации излучения в одно солнце достигают 0,68 В, а при концентрации в 500 солнц — 0,80 В. Это соответствует эффективности около 28 %.

Таблица 12.6. Постоянные диффузии для кремния, $\text{см}^2/\text{с}$

Постоянная	$N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$N = 10^{18} \text{ см}^{-3}$
D_n	27	8
D_p	12	5



12.9

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НА ПРАКТИКЕ

В реальных условиях работы эффективность фотопреобразователя существенно отличается от идеальной по следующим причинам.

1. *Отражение на поверхности.* Отражение обусловлено ступенчатым изменением показателей преломления сред (воздух, материалы фотопреобразователя), через которые солнечное излучение проникает к полупроводнику. Изменение коэффициента преломления можно сгладить, нанося на внешнюю поверхность фотопреобразователя прозрачные покрытия с показателем преломления, значение которого лежит между значениями показателей преломления воздуха и кремния. Эта технология широко применяется в фотооптике и носит название «просветление».
2. *Непрозрачность токосборников.* Для съема с фотопреобразователя вырабатываемого им электрического тока диод должен быть снабжен электродами на фронтальной и тыльной поверхностях. Если тыльная сторона фотодиода может быть полностью металлизирована (за исключением каскадных фотоэлементов), то площадь электродов на фронтальной поверхности должна быть минимизирована. Тем не менее непрозрачные электроды отсекают часть потока солнечного излучения от проникновения внутрь полупроводника, что ведет к снижению эффективности¹⁾.
3. *Неполное использование габаритной площади фотоэлектрической панели.* Большая часть фотоэлектрических панелей изготавливается на основе полупроводниковых пластин круглой или многоугольной формы. Это приводит к тому, что при сборке прямоугольной фотоэлектрической панели не удастся заполнить фотоэлементами всю располагаемую поверхность.
4. *«Прозрачность» фотоэлементов.* Эта проблема в большей мере относится к кремниевым фотоэлементам, для полного поглощения солнечного излучения которыми требуется довольно большая длина пробега. Для того чтобы провзаимодействовать с потоком солнечного излучения в полном объеме толщина кремниевой полупроводниковой пластины должна быть не менее 100 мкм. С арсенидом галлия ситуация обстоит лучше: для полного поглощения света достаточно иметь пластину толщиной всего в несколько микрон. Однако галлий дорогой материал (он всего примерно в 4 раза дешевле золота). Кроме того, имеются технологические проблемы изготовления кристаллов площадью более нескольких квадратных сантиметров. Поэтому GaAs находит пока применение в основном для космических целей (он обладает более высокой радиационной стойкостью и долговечностью в условиях космического пространства, чем кремний), а также в фотоэлектрических преобразователях

¹⁾ **Прим. ред.** В настоящее время ведутся активные исследования и разработки, направленные на создание прозрачных для солнечного излучения электродов.



с концентраторами солнечного излучения, причем в последнем случае его существенным достоинством является меньшая чувствительность к нагреву.

5. *Электрическое сопротивление фотоэлементов.* Материалы, из которых изготавливаются фотоэлектрические преобразователи, не считаются хорошими электрическими проводниками. Поэтому с целью снизить внутренние потери конфигурация системы сбора электроэнергии и расстояние между электродами должны быть оптимизированы с учетом электрических характеристик материала и электродов, а также исходя из условия минимального затенения полупроводника электродной системой. Некоторые типичные технические решения электродной системы представлены на рис. 12.19. Более оригинальное решение изображено на рис. 12.20. Поверхность полупроводника имеет зубчатую структуру с глубиной впадин около 50 мкм. Одна сторона зубцов металлизуется с образованием электрода, а другая воспринимает световой поток.



Рис. 12.19. Типичные коллекторные схемы сбора электроэнергии, вырабатываемой фотодиодом



Рис. 12.20. Зубчатая структура, обеспечивающая возможность снижения электрического сопротивления системы токосъема

Поверхность приемника ориентируется в пространстве таким образом, чтобы световой поток падал перпендикулярно на активную поверхность, а металлизированная поверхность находилась в тени. Следовательно, площадь электродов может быть увеличена, а их электрическое сопротивление соответственно



уменьшено без существенного уменьшения активной площади фотопреобразователя или даже с возможностью ее некоторого увеличения по сравнению с плоской конструкцией.

6. *Время жизни носителей.* Некоторые электронно-дырочные пары образуются достаточно далеко от p,n -перехода, и требуется определенное время, для того чтобы в результате диффузии достичь его. Чем больше время их жизни, тем большее число электронов и дырок сможет быть разделено потенциальным барьером и соответственно выше окажется эффективность преобразования энергии.

12.10. ОРБИТАЛЬНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ

Наука и научная фантастика — области с весьма размытыми и изменяющимися во времени границами. То, что является фантастикой или магией (сверхестественным) сегодня, завтра может стать объектом научных разработок. Неслучайно Артур Кларк сформулировал свой третий закон следующим образом: «Любая достаточно развитая технология неотличима от магии».

Серьезные научные разработки в казавшейся ранее фантастической или магической области могут привести к практическим результатам. Примером может служить освоение космического пространства, высадка человека на Луну и др. Часто исследования заходят в тупик либо по технологическим ограничениям, либо, что случается чаще, по причинам экономической несостоятельности предлагаемых технических решений. Тем не менее и тупиковые разработки имеют огромное значение с точки зрения генерации новых знаний.

Проект орбитальной солнечной электростанции, концептуальная разработка которого была организована НАСА около 20 лет тому назад, несмотря на то что реализация этой идеи в перспективе обещает получение довольно дешевой электроэнергии, сегодня натолкнулся на экономический барьер. Требующиеся инвестиции оцениваются в триллионы долларов, что для масштабов экономики США и даже для мировой экономики в целом пока неподъемно.

Более того, по оценкам ряда экспертов, на современном уровне развития технологий энергетические затраты на создание такой орбитальной электростанции превысили бы количество энергии, которую можно получить за ожидаемый срок ее жизни. Вместе с тем освоение перспективных полимерных фотопреобразователей, более легких и эффективных, чем существующие кремниевые кристаллические фотоэлементы, возможно, могло бы коренным образом изменить это энергетическое соотношение.

По мнению ряда специалистов, на сегодняшнем этапе развития техники невозможно обеспечить вывод на орбиту огромной массы конструкций, которая требуется для создания станции. Однако это, по-видимому, верно только



применительно к известным ныне технологиям. Известна полуфантастическая идея создания космического лифта, перемещающегося по «канату», спущенному к поверхности Земли со спутника, находящегося на геостационарной орбите. По этому «канату» грузы можно бы доставлять на орбиту с существенно меньшими затратами, чем при использовании ракет. Одна из причин нереализуемости и, следовательно, фантастичности этой идеи состоит в том, что пока отсутствуют материалы для изготовления «каната», которые могли бы выдержать его собственный вес. Вместе с тем ведутся разработки сверхпрочных материалов, в частности, на основе углеродных нанотрубок, которые, возможно, в будущем обеспечат решение этой проблемы.

Исследования и разработки орбитальных солнечных электростанций (ОСЭ) пока не увенчались значимыми практическими результатами, однако позволили получить новые полезные знания. Мы попытаемся на примере одного из первых проектов обобщить наиболее интересную информацию об ОСЭ¹⁾.

Существенные трудности при наземном использовании фотоэлектрических преобразователей создает изменчивость и нестабильность солнечного излучения. Это приводит к необходимости создания крупных аккумуляторов энергии или использования резервных источников электроснабжения. Оба подхода сопряжены со значительными дополнительными затратами. Наземные солнечные электростанции целесообразно размещать в районах с максимальным приходом солнечной радиации. Однако в этом случае требуется создание протяженных линий электропередачи для электроснабжения потребителей в других районах.

Сократить протяженность линий электропередачи можно было бы, используя беспроводную передачу энергии, например, с помощью сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения. Тогда крупная солнечная электростанция могла бы быть размещена, например, в солнечном штате Аризона, и с помощью СВЧ-луча и орбитального отражателя энергия могла бы передаваться в Нью-Йорк или в Чикаго. Управление энергетическими потоками можно было бы осуществлять путем переключения СВЧ-луча с одного потребителя на другого.

¹⁾ **Прим. ред.** Рассматриваемые в данном параграфе решения в основном относятся к первому проекту ОСЭ, предложенному П. Глэзером и более детально проработанному в НАСА в конце 80-х годов. Результатом рассмотрения проекта стало заключение о невозможности его реализации на существующем уровне развития техники. В начале 2000-х годов в связи со значительными научно-техническими достижениями интерес к проекту ОСЭ возобновился. В настоящее время крупные научно-исследовательские проекты в этом направлении реализуются в США, Японии, Канаде, Европейском союзе и по отдельным направлениям в России. Выдвинуты новые технические решения, обеспечивающие большую жизнеспособность проекта. Современное состояние разработок в области ОСЭ и перспективы их практической реализации проанализированы в докладе «Space-Based Solar Power As an Opportunity for Strategic Security». Phase 0. Architecture Feasibility Study Report to the Director, National Security Space Office. Interim Assessment Release 01. 10 October 2007.



Однако более привлекательно разместить солнечные преобразователи непосредственно на геостационарной орбите. В этом случае поток солнечного излучения на фотоэлектрические преобразователи был бы практически постоянным. На геостационарной орбите продолжительность облучения фотоэлектрических преобразователей составляет 99 % времени (кратковременное затенение спутника приходится на середину местной ночи в дни равноденствия), в то время как суммарная продолжительность светового дня на поверхности Земли составляет всего половину года¹⁾.

Идея создания ОСЭ была предложена П. Глэзером²⁾, однако изучение выдвинутой концепции ОСЭ в НАСА выявило ряд трудно реализуемых технических проблем.

Концепция предполагает создание на геостационарной орбите группировки ОСЭ, каждая из которых обеспечивает передачу на земную сеть линий электропередачи 5 ГВт электрической мощности.

Разработка ОСЭ связана с четырьмя основными компонентами:

- 1) системой преобразования энергии в космосе;
- 2) системой передачи энергии на землю;
- 3) выводом оборудования на орбиту;
- 4) сборкой ОСЭ на орбите.

12.10.1. Передача энергии с орбиты на землю

Энергия, вырабатываемая на орбите, должна быть каким-то образом передана к потребителям на Земле. Одним из удивительных результатов, полученных в процессе проработки концепции ОСЭ, стал вывод о том, что передавать энергию на Землю более эффективно посредством СВЧ-излучения, чем по электрическим проводам соответствующей протяженности. Оценки показали, что с помощью СВЧ-луча энергию с орбиты на Землю можно передать с эффективностью около 74 %, в то время как по проводам — с эффективностью, более чем в 2 раза меньшей. Более того, было показано, что с помощью СВЧ-

¹⁾ **Прим. ред.** Следует также иметь в виду, что максимальный среднегодовой поток солнечного излучения на поверхности Земли составляет, как правило, не более 250 Вт/м², в то время как за пределами атмосферы — около 1400 Вт/м² и для производства одинакового количества электроэнергии на орбите площадь фотоэлектрических преобразователей может быть примерно в 5 раз меньше.

²⁾ **Прим. ред.** Технические предложения по созданию ОСЭ были опубликованы П. Глэзером в 1968 г. (P.E. Glaser «The future of power from the sun», IECЕ-6S, Record 1968, — P. 98–104). Однако саму идею электроснабжения Земли с помощью ОСЭ, передающих энергию по радиолучу, впервые определенно высказал в 1960 г. русский инженер Н.А. Варваров, который писал: «Когда люди научатся передавать электроэнергию из космоса на Землю без проводов, подобно тому, как сегодня осуществляется связь по радио, творческая мысль человека направит свои усилия на создание космических гелиоэлектростанций, снабжающих жителей Земли электроэнергией в неограниченном количестве» (Н.А. Варваров. Космические гелиоэлектростанции // Техника молодежи. 1960. № 1. С. 34–35).



излучения можно передавать энергетические потоки существенно более мощные, чем сегодня обеспечивают самые крупные линии электропередачи (наиболее крупная линия электропередачи между Итаипу и Сан-Пауло в Бразилии имеет мощность всего 3,25 ГВт).

Безусловно, проектирование беспроводной системы передачи энергии наталкивается на ряд ограничений. В частности, имеется ограничение на максимальную плотность мощности высокочастотного энергетического потока через ионосферу. По оценкам, он должен быть не выше 230 Вт/м^2 , иначе нелинейные эффекты, связанные с его взаимодействием с ионосферой, могут вызвать, например, нежелательные искажения радиосигналов, распространяющихся в атмосфере.

Другое важное требование — ограничение мощности СВЧ-пучка за пределами приемной ректенны. Поскольку физически «обрезать» границы пучка не представляется возможным, требуется, чтобы энергетический поток, излучаемый на орбите, имел гауссово радиальное распределение плотности.

Чрезвычайно серьезной проблемой является точное «нацеливание» излучаемого с орбиты пучка на наземную ректенну. Оригинальное техническое решение будет описано далее.

12.10.2. Преобразование энергии солнечного излучения в электрическую энергию постоянного тока

Рассмотрение варианта применения в космосе термомеханического способа преобразования энергии на основе цикла Ренкина привело к выводу о предпочтении фотоэлектрических преобразователей¹⁾. При этом речь шла о двух альтернативных вариантах: об использовании кремниевых фотоэлектрических преобразователей без концентраторов солнечного излучения и преобразователей на основе арсенида галлия с концентраторами (рис. 12.21).

Суммарная площадь ФЭП для обеих конфигураций оказалась примерно одинаковой и равной приблизительно 55 км^2 ($5,2 \cdot 10,4 \text{ км}$ для варианта кремния и $5,25 \cdot 10,5 \text{ км}$ для арсенида галлия). Если считать, что активная площадь ФЭП составляет 96 % суммарной, а интенсивность потока солнечного излучения на орбите равна 1360 Вт/м^2 , то суммарная мощность преобразуемого солнечного излучения в наиболее благоприятных условиях составляет около 72 ГВт.

Кремниевые фотоэлементы преобразуют неконцентрированное солнечное излучение, в то время как ФЭП на базе GaAs снабжены солнечными концентраторами с коэффициентом концентрации, равным двум, достигаемым с по-

¹⁾ **Прим. ред.** Сегодня разработаны ФЭП на базе GaAs с КПД до 35 %, использующие концентраторы солнечного излучения с кратностью концентрации до нескольких сотен. Ведущим российским научным центром по разработке таких ФЭП является Физико-технический институт (ФТИ) им. А.Ф. Иоффе РАН, г. С.-Петербург.



мощью простейших отражателей типа «корыта». Данные решения обусловлены тем, что галлий-арсенид допускает более высокую температуру эффективной эксплуатации ($125\text{ }^{\circ}\text{C}$), чем кремний ($36\text{ }^{\circ}\text{C}$). При таких температурах КПД мог бы быть 18,2 % для GaAs и 16,5 % для Si¹⁾. Предполагая, что потери на концен-

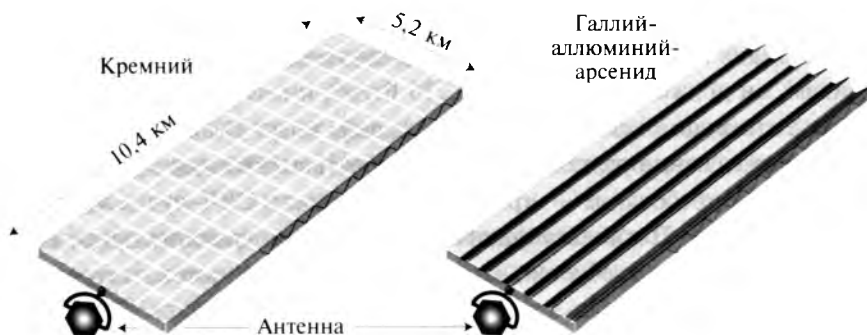


Рис. 12.21. Две предложенные конфигурации ОСЭ мощностью 5 ГВт: слева — на базе кремниевых ФЭП, справа — на базе галлий-алюминий-арсенид-полупроводниковой структуры

траторах составят 8,5 %, нетрудно подсчитать, что в обоих случаях можно получить 10,5 ГВт электрической мощности.

В процессе эксплуатации ОСЭ следует ожидать некоторой деградации солнечных элементов, приводящей к снижению их КПД. Однако деградация может быть существенно снижена путем периодического «отжига» кремниевых элементов, например, с помощью перемещающихся по поверхности станции лазерных установок. Ожидается, что для GaAs, работающего при более высоких температурах в результате самоотжига деградация не будет чрезмерно высокой. По имеющимся данным, можно предположить, что снижение КПД ОСЭ в обоих случаях не будет превышать всего 1 % за 30 лет.

Из 10,5 ГВт выработанной мощности к СВЧ-генераторам поступит около 8,5 ГВт. Столь заметные потери связаны с потерями в электрических кабелях. Действительно, максимально допустимое напряжение на СВЧ-генераторе оценивается в 40 000 В. Это ограничение связано с риском электрического пробоя в разреженной атмосфере на высоте геостационарного полета ОСЭ. Указанным значениям электрической мощности и напряжения соответствует электрический ток в 262 000 А! Следовательно, электрическое сопротивление ка-

¹⁾ **Прим. ред.** Последние разработки ряда научных центров, в том числе ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, направлены на создание ФЭП, преобразующих энергию солнечного излучения непосредственно в СВЧ-излучение. В этом случае на ОСЭ можно отказаться от протяженных и массивных электрических кабелей и существенно снизить электрические потери.

белей должно быть крайне низким, чтобы обеспечить минимальные потери, равные $I^2 R$.

12.10.3. Генерация микроволн

Известно несколько типов сверхвысокочастотных генераторов, использующих:

- 1) магнетроны;
- 2) транзисторы;
- 3) амплитроны;
- 4) клистроны.

Магнетроны, как правило, не обеспечивают спектральную стабильность и чистоту генерируемого излучения, что может привести к существенным потерям.

Транзисторная техника требует существенного развития, для того чтобы быть использованной в составе ОСЭ.

Амплитроны имеют следующие преимущества перед другими устройствами:

- 1) малая удельная масса — 0,4 кг/кВт, в то время как у клистронов 0,7 кг/кВт;
- 2) высокая эффективность — 88 % (вероятно, до 90 %), в то время как у клистронов — 85 %;
- 3) практически неограниченный срок службы катода: амплитроны работают на основе вторичной эмиссии и в них могут использоваться платиновые катоды.

Достоинствами клистронов являются:

- 1) в расчете на одну трубку клистроны имеют на порядок более мощный выход излучения, чем амплитроны;
- 2) у клистронов более высокий анодный потенциал, чем у амплитронов (40 кВ вместо 20 кВ). Это снижает значение токов и соответственно массу электрической системы, составляющей заметную долю в суммарной массе ОСЭ;
- 3) клистроны обеспечивают более высокий энергетический выход, чем амплитроны, что упрощает управление процессами, а также формирование и нацеливание излучения на наземную ректенну.

На основе сравнительного анализа более предпочтительными для использования на ОСЭ представляются клистроны, обеспечивающие эффективность преобразования электроэнергии в энергию микроволнового пучка на уровне 85 %, что соответствует мощности, подводимой к передающей антенне 7 ГВт. Вместе с тем, поскольку единичная мощность клистронов не превышает 50 кВт, потребуется 140 000 трубок. Предполагая, что средняя продолжительность времени жизни клистронов составляет около 5 ч, можно ожидать, что отказы будут происходить



через каждые 2 мин! Эта оценка указывает на необходимость создания клистронов с экстремально высоким сроком службы и разработки автоматизированных процедур диагностики и ремонта оборудования в орбитальных условиях.

12.10.4. Антенна

Микроволновое излучение направляется на антенну (относительно предполагаемых размеров ОСЭ это небольшая гексагональная конструкция (см. рис. 12.21)) через подвижное шарнирное соединение. Необходимость использования шарнира обусловлена тем, что антенна должна быть постоянно ориентирована на наземный приемник, в то время как фотоэлектрические преобразователи должны следить за «подвижным» солнцем. С учетом ряда ограничений плотность передаваемой мощности должна быть не выше 22 кВт/м^2 . В этом случае площадь антенны должна составить $300\,000 \text{ м}^2$, что соответствует кругу диаметром 600 м. Однако распределение плотности мощности поперек антенны не должно быть одинаковым, так как в этом случае будет генерироваться пучок, не удовлетворяющий требованиям наземной безопасности, ограничивающим указанное выше максимально допустимое значение 22 кВт/м^2 . В результате размер антенны придется увеличить до 1 км в диаметре.

Антенна представляет собой планарную фазированную решетку, состоящую из большого числа излучателей, разбитых на группы, каждая из которых должна находиться на строго одинаковом расстоянии от наземной цели. Поскольку для передачи энергии была выбрана длина волны 12 см (2,45 ГГц), каждый индивидуальный излучатель должен быть выставлен с точностью до 1 см на всей площади антенны, занимающей 80 га, чтобы обеспечить формирование пучка с параметрами, необходимыми для точной ориентации на наземный приемник. На практике эти требования удовлетворить фактически невозможно. Поэтому недопустимые геометрические неточности требуется компенсировать посредством регулировки фаз отдельных групп излучателей. Передатчик, установленный на земле, посылает пилотный радиосигнал на частоте, несколько отличающейся от частоты пучка. Если все излучатели, в этом режиме работающие как приемники, находятся в правильном положении, фаза полученного сигнала для всех групп излучателей будет одинаковой. Если же имеет место расхождение фаз (относительно фазы сигнала на приемнике в центре антенны), то происходит необходимая корректировка фаз излучателей, чем обеспечивается точная фокусировка пучка на то место, откуда пришел пилотный сигнал. В аварийной ситуации при потере фазового контроля происходит расфокусировка антенны и микроволновое излучение рассеивается в пространстве.

Как отмечалось выше, по оценкам специалистов, удивительно высокая эффективность передачи энергии в размере 74 % может быть обеспечена относительно



простыми методами управления. Таким образом, на выходе наземной приемной антенны (ректенны) может быть получено 5,15 ГВт энергии, из которых 5 ГВт может быть передано в электрическую сеть.

Если бы приемная антенна была расположена на экваторе, то она должна была бы иметь форму круга диаметром 10 км, а ректенна на широте 40° — форму эллипса с осями 10 и 14 км). Легко подсчитать, что средняя мощность энергетического потока, поступающего на поверхность ректенны, немногим превышает 80 Вт/м². Однако в связи с тем, что пучок неоднороден и имеет гауссово распределение плотности по радиусу, максимальная плотность мощности достигает 230 Вт/м². При этом за пределами ректенны интенсивность излучения настолько слаба, что абсолютно безопасна для здоровья и не оказывает других отрицательных воздействий.

12.10.5. Приемная антенна

Наземная приемная система состоит из некоторого количества ректенн — антенн, снабженных индивидуальными выпрямителями. Такая схема позволяет избежать необходимости регулировки рассогласования фаз и относительно просто суммировать преобразованные токи.

Предложенные антенны являются полуволновыми диполями. Эффективность площади таких диполей

$$A = 1,64 \frac{\lambda^2}{4\pi}, \quad (90)$$

где коэффициент 1,64 — выход диполя относительно изотропного излучателя. Поскольку длина волны равна 12,2 см, то каждая антенна «видит» площадь 20 см². Суммарное число антенн при диаметре всей ректенны 10 км составляет 50 млрд! Для того чтобы создать такое количество антенн за 1 год, в секунду надо изготавливать 1500 микроантенн, что представляется исключительно сложной задачей.

Проблема осложняется тем фактом, что выпрямитель, которым должна быть снабжена каждая антенна, является нелинейным устройством. В связи с этим будет происходить генерация гармоник и следует принять определенные меры, чтобы предотвратить возможность переизлучения энергии. Каждая антенна должна иметь соответствующий фильтр. К этой сложной приемной системе предъявляются жесткие требования относительно стоимости, чтобы она не стала определяющей в стоимости всего проекта.

Постоянный ток, собираемый с антенн, должен быть проинтегрирован и преобразован в переменный с частотой, требуемой для транспортировки по электрическим сетям потребителям.



12.10.6. Пространственная ориентация ОСЭ и управление ее положением на орбите

Изменение пространственного положения ОСЭ вызывает большое число факторов, среди которых наиболее существенными являются:

- 1) притяжение Солнца и Луны;
- 2) отклонение геогравитационного поля от сферической симметрии;
- 3) давление потока солнечного излучения;
- 4) отдача при излучении пучка микроволнового излучения;
- 5) ротационное трение в узлах сочленения элементов станции;
- 6) аэродинамическое смещение;
- 7) взаимодействие с геомагнитным полем;
- 8) воздействия, обусловленные градиентом гравитационных сил.

Для коррекции положения станции на орбите могут быть использованы ионные аргонные двигатели. По оценкам, на это потребуется около 50 000 кг аргона ежегодно.

12.10.7. Доставка грузов на орбиту и их монтаж

Решение проблем доставки и сборки конструкций ОСЭ являются серьезной и интересной инженерной задачей. Ясно, что сборка ОСЭ должна осуществляться на орбите. По оценкам, это потребует не менее 850 человеко-лет трудозатрат даже в том случае, если использовать самые современные роботы-сборщики, т. е. необходимо будет обеспечить длительное проживание большого числа специалистов в космосе. Должны быть созданы челноки, обеспечивающие доставку на орбиту как минимум на порядок больших масс грузов, чем это возможно сегодня. Потребуется не менее 400 транспортных экспедиций для доставки грузов на одну орбитальную солнечную электростанцию. Если принять продолжительность строительства одной станции 1 год, то потребуется осуществлять запуски с частотой более одного пуска в сутки. Если принять, что на орбите должно быть создано 50 ОСЭ, то продолжительность работ составит более 50 лет, или полвека.

12.10.8. Перспективы создания ОСЭ

Первоначальный энтузиазм, вызванный идеей создания орбитальных солнечных электростанций, несколько угасает, когда становятся известными результаты экономических оценок. Департамент энергетики США оценивает стоимость одной демонстрационной ОСЭ с учетом строительства наземной приемной антенны в 100 млрд. долл. Стоимость последующих станций может быть



снижена до 11,5 млрд. долл. В 1981 г. Национальный исследовательский совет США оценил стоимость программы создания группировки ОСЭ в 3 трлн долл. и ее продолжительность в 50 лет. Однако такой проект вызвал возражения со стороны многих групп специалистов. Естественно, возражения исходят от «наземных» солнечных энергетиков и специалистов, занимающихся термоядерной энергетикой, опасаящихся сокращения выделяемых средств на их программы.

Безусловно, стоимость проекта представляется огромной. В этой ситуации появляются предложения по организации производства основных модулей на Луне с использованием лунного сырья. Естественно, запуск транспортных средств с поверхности Луны требует меньших энергетических затрат, чем с поверхности Земли. Предлагается также разместить солнечные электростанции на поверхности Луны, однако возможность передачи энергии оттуда на Землю пока еще не получила обоснования.



ПРИЛОЖЕНИЕ А

**Значения двух определенных интегралов,
используемых при расчете эффективности фотодиодов**

X	$\int_x^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx$	$\int_x^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$	X	$\int_x^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx$	$\int_x^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$
0.0	2.4041	6.4935	2.6	1.0656	4.5094
0.1	2.3993	6.4932	2.7	1.0122	4.3679
0.2	2.3855	6.4911	2.8	0.9605	4.2259
0.3	2.3636	6.4855	2.9	0.9106	4.0838
0.4	2.3344	6.4753	3.0	0.8626	3.9420
0.5	2.2988	6.4593	3.1	0.8163	3.8010
0.6	2.2576	6.4366	3.2	0.7719	3.6611
0.7	2.2115	6.4066	3.3	0.7293	3.5226
0.8	2.1612	6.3689	3.4	0.6884	3.3859
0.9	2.1073	6.3230	3.5	0.6494	3.2513
1.0	2.0504	6.2690	3.6	0.6121	3.1189
1.1	1.9911	6.2067	3.7	0.5766	2.9892
1.2	1.9299	6.1363	3.8	0.5427	2.8622
1.3	1.872	6.0579	3.9	0.5105	2.7381
1.4	1.8034	5.9719	4.0	0.4798	2.6171
1.5	1.7390	5.8785	4.1	0.4507	2.4993
1.6	1.67743	5.7782	4.2	0.4231	2.3848
1.7	1.6086	5.6715	4.3	0.3970	2.2737
1.8	1.5452	5.5588	4.4	0.3722	2.1660
1.9	1.4813	5.4408	4.5	0.3488	2.0619
2.0	1.4182	5.3178	4.6	0.3267	1.9613
2.1	1.3561	5.1906	4.7	0.3058	1.8642
2.2	1.2952	5.0596	4.8	0.2861	1.7706
2.3	1.2356	4.9254	4.9	0.2675	1.6806
2.4	1.1773	4.7886	5.0	0.2501	1.5941
2.5	1.1206	4.6498			

Аппроксимация интеграла может быть представлена в виде

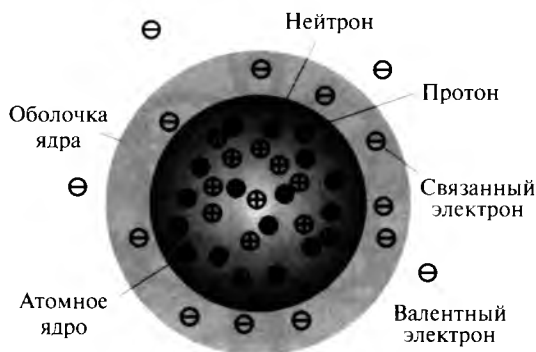
$$\int_x^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \approx 2,4164 - 0,086332X - 0,37357X^2 + 0,099828X^3 - 0,0078158X^4. \quad (91)$$



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Основные сведения о полупроводниках

Атом кремния состоит из ядра (темная сфера), содержащего 14 протонов и 14 нейтронов, окруженного 14 электронами. Суммарный заряд ядра равен +14, однако атом, если отсутствует его ионизация, нейтрален, поскольку положительный заряд ядра компенсируется отрицательными зарядами электронов, движущихся вокруг него.



Десять из 14 электронов достаточно тесно связаны с ядром, и их очень сложно «оторвать» от него. В то же время четыре электрона, называемых валентными, могут быть относительно легко оторваны от ядра и участвовать в химических реакциях. Кремний, таким образом, является тетравалентным химическим элементом.

С учетом описанных свойств атом кремния удобно представлять в виде положительно (+4) заряженной ядерной оболочки и четырех валентных электронов.

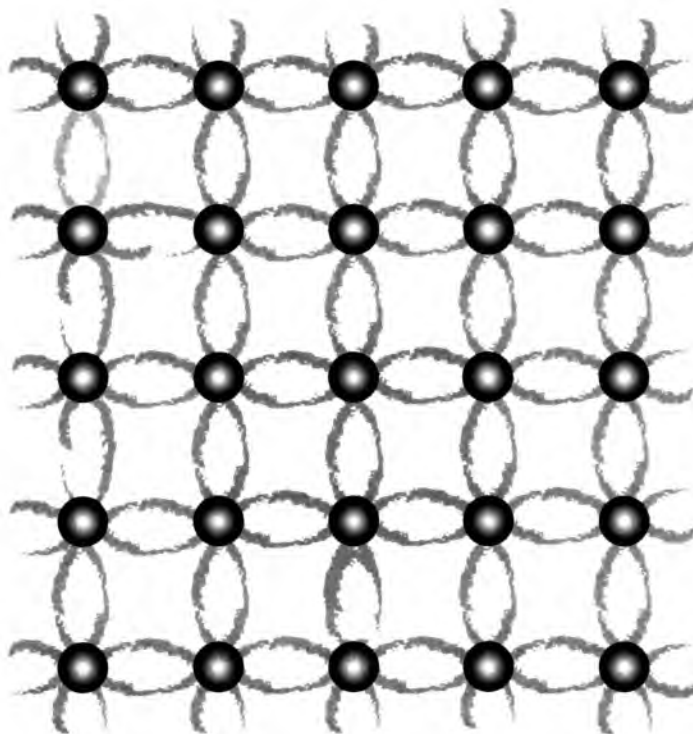


Два атома кремния могут быть связаны один с другим за счет обмена валентными электронами. Такая связь называется ковалентной.

Наличие четырех валентных электронов создает возможность образования четырех ковалентных связей с объединением четырех атомов. В результате образуется решеточная структура, изображенная на рисунке ниже. В реальности имеет место не плоская, а трехмерная кристаллическая структура, которую изоб-



разить на плоском рисунке довольно сложно. Поэтому мы будем пользоваться упрощенным изображением.

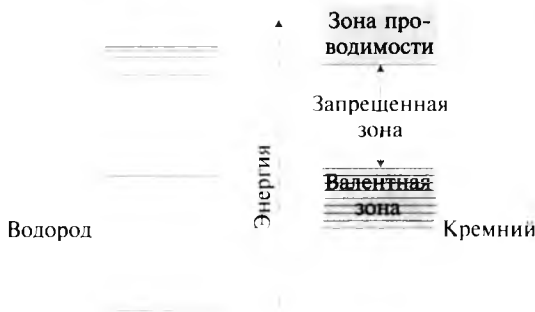
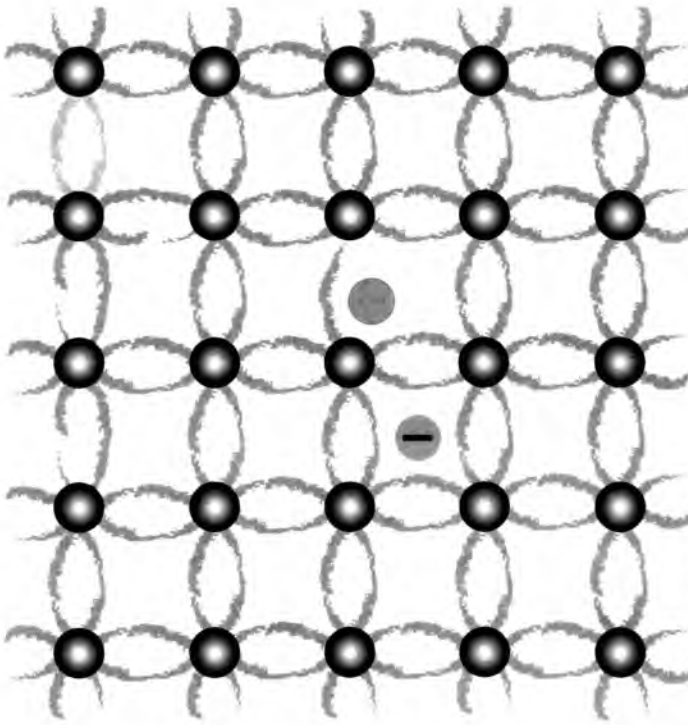


При температуре 0 К все валентные электроны заняты в образовавшихся связях, и поэтому свободные носители заряда отсутствуют. Электрический ток через такой кристалл протекать не может, и он, следовательно, является изолятором.

Однако, если связь будет разорвана (тепловым воздействием либо воздействием фотона или высокоскоростного свободного электрона), один из валентных электронов отрывается и становится свободным и способным переносить электрический заряд. При этом в оболочке атома образуется «дырка», в которую может «попасть» электрон из соседней ковалентной связи, вызывая «перемещение» дырки на новое место. Таким образом, разрыв одной ковалентной связи приводит к образованию пары носителей заряда: электрона и дырки и к появлению некоторой электропроводности материала.

Из представленного описания ясно, что число свободных электронов в точности равно количеству дырок.

Теперь понятно почему полупроводники имеют электрическую проводимость, возрастающую с увеличением температуры: чем выше температура, тем большее число носителей заряда появляется в материале.



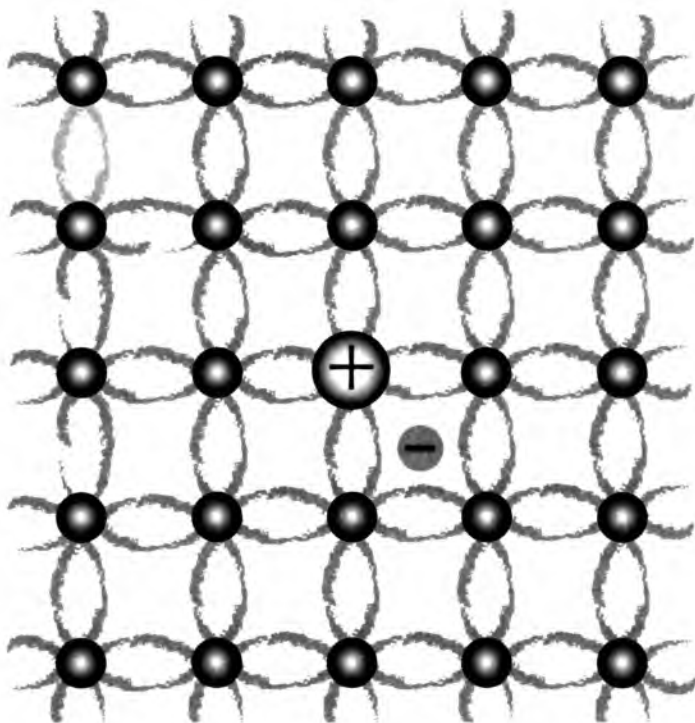
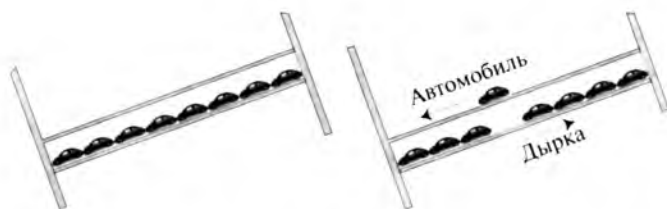
В отличие от одиночных атомов в кристаллах электроны могут занимать лишь определенные дискретные энергетические уровни. В полупроводниках, таких как кремний, одна зона называется валентной, в ней электроны связаны и не могут перемещаться, а другая — зоной проводимости. Если валентная зона полностью заполнена, то зона проводимости оказывается пустой — в ней свободные электроны отсутствуют. Разность энергетических уровней между этими двумя зонами называется запрещенной зоной. Для кремния ширина запрещенной зоны равна 1,1 эВ.

Если электрон является отрицательно заряженным носителем заряда, то дырка может рассматриваться как положительный носитель. При наличии электри-



ческого поля они начнут перемещаться в противоположных направлениях, хотя соответствующие им электрические токи будут иметь одинаковое направление, так как заряды носителей противоположны.

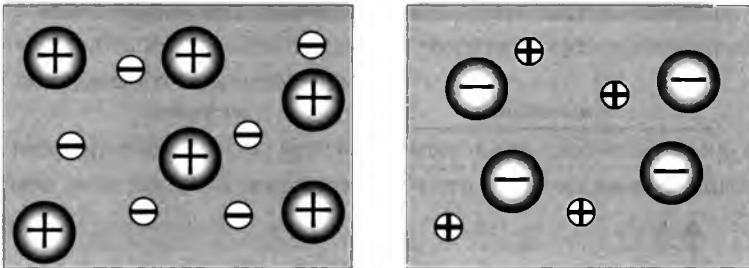
Простейшая аналогия движению электронов и дырок может быть представлена на примере автомобилей, заполняющих автомобильный гараж с наклонным полом (см. рисунок ниже). Пусть первый этаж полностью заполнен автомобилями. Тогда они не имеют возможности перемещаться. Предположим, что один из автомобилей вынут из строя и перенесен вертикально вверх на второй, свободный этаж гаража. Из-за наклонного пола автомобиль начнет скатываться вниз. В это же время образовавшаяся на нижнем этаже дырка начнет заполняться вышестоящими автомобилями, перемещаясь вверх. Энергию, которую надо затратить на перенос автомобиля с первого на второй этаж, можно ассоциировать с шириной запрещенной зоны.





Все сказанное справедливо для абсолютно чистого кремния. В реальности в нем содержатся некоторые примеси, которые могут кардинальным образом изменить описанную выше картину. На приведенном выше рисунке атом кремния в кристаллической решетке замещен атомом фосфора. Поскольку валентность фосфора равна пяти, то четыре электрона заполняют ковалентные связи с соседними атомами кремния, а один электрон остается свободным. При этом в результате теплового воздействия возможность образования электрон-дырочных пар остается, однако количество электронов теперь превышает количество дырок. Такой материал называют *n*-кремнием, в нем отрицательных носителей больше, чем положительных. Заряд ядерной оболочки атома фосфора плюс пять, в то время как имеется только четыре кристаллических ковалентных связи. Один неподвижный положительный заряд остается свободным, не являясь носителем тока, и называется донором.

Если вместо пятивалентного фосфора в кристаллической решетке окажется трехвалентный атом, например, алюминия, то его валентных электронов хватит только на заполнение трех ковалентных связей. Такой материал, в котором доминирующим носителем оказываются положительно заряженные дырки, носит название *p*-кремния. Аналогично фосфору атом алюминия представляет неподвижный -1 заряд и является акцептором.



Для упрощения картины опустим теперь на рисунке основные атомы кремния, связанные между собой ковалентными электронными связями, и будем изображать только носители заряда и их соответствующие доноры и акцепторы. Напомним еще раз, что доноры и акцепторы не являются носителями заряда, поскольку они не имеют возможности перемещаться.

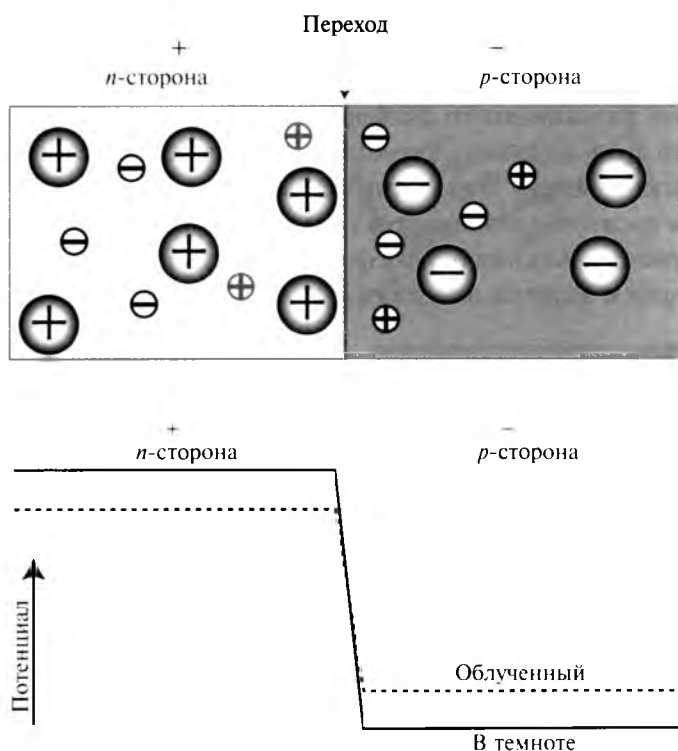
На левом рисунке изображен *n*-материал, а на правом — *p*-материал. Оба они являются электрически нейтральными, поскольку имеют внутри одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов.

Введение в материал некоторого количества присадок называется легированием. На практике количество легирующего материала мало: от 1 атома на 10 000 атомов кремния (экстремально сильное легирование) до 1 атома на 100 000 атомов кремния (очень слабое легирование).



Процессы становятся крайне интересными, когда материалы разных типов оказываются в контакте, как показано на рисунке ниже.

Электроны, находящиеся в изобилии в n -материале, стремятся диффундировать в p -материал, в то время как дырки диффундируют в противоположном направлении. Доноры и акцепторы при этом не могут перемещаться. В результате диффузионных процессов n -материал становится заряженным положительно (на рисунке изображено восемь положительных и только три отрицательных заряда), а p -материал отрицательно (семь отрицательных и два положительных заряда). Создается контактный потенциал, который в случае кремния при комнатной температуре оказывается равным примерно 1 В в зависимости от степени легирования.



Потенциал внутри n -материала и p -материала сохраняется постоянным (нет электрического поля). Электрическое поле концентрируется внутри узкой контактной зоны. Если учесть, что толщина переходной зоны составляет всего несколько десятков нанометров, то напряженность электрического поля здесь экстремально велика — десятки миллионов вольт на метр.

Если p, n -переход осветить светом, по обеим его сторонам образуются электрон-дырочные пары. Если они возникают вдали от перехода, то могут рекомбинировать в течение нескольких микросекунд. Однако если они образуются



вблизи перехода, то, дрейфуя, могут достичь зоны с сильным электрическим полем. В этом случае электрон, образовавшийся на p -стороне, может перескочить на n -сторону, а дырка, образованная на n -стороне, перейти на p -сторону. В любом случае возникает процесс, направленный на снижение контактного потенциала. То есть при освещении p,n -перехода контактный потенциал понижается.

ЗАДАЧИ

12.1. Какова теоретическая эффективность каскадного фотопреобразователя, изготовленного из полупроводников с шириной запрещенной зоны 1 и 2 эВ?

12.2. Пусть излучение некоторого гипотетического «черного тела» подчиняется простому закону (P — плотность мощности излучения, Вт/м², а f — частота, Гц):

$$\frac{\partial P}{\partial f} = 0 \text{ при } f = 0,$$

Отношение $\frac{\partial P}{\partial f}$ линейно растет с f до 1 Вт · м⁻² · ТГц⁻¹ при $f = 500$ ТГц, а начиная с 500 ТГц, снижается линейно до нуля при $f = 1000$ ТГц.

1. Какова интегральная мощность излучения?
2. Какой должна быть ширина запрещенной зоны материала фотопреобразователя, чтобы обеспечить максимальную теоретическую эффективность фото диода, облучаемого таким излучением?

12.3. По ряду причин имеет место значительная рекомбинация носителей в переходной зоне диода, в результате чего его вольт-амперная характеристика имеет вид

$$I = I_v - I_R \left[\exp \left(\frac{qV}{2kT} \right) - 1 \right] - I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right].$$

Это соотношение является более сложным, чем приводившиеся ранее:

$$I = I_v - I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right].$$

Кремниевый диод имеет эффективную площадь 1 см². Обратный ток насыщения I_0 равен 400 пА, а ток I_R — 4 мкА. Эти значения соответствуют температуре 300 К. Пусть рабочая температура диода 300 К, а квантовый выход таков, что каждый фотон с энергией выше 1 эВ создает одну электрон-дырочную пару. Предположим также, что внутреннее сопротивление устройства равно нулю. Плотность потока излучения составляет 1000 Вт/м², а суммарный поток фотонов с энергией выше 1,1 эВ — $2,25 \cdot 10^{21}$ фотонов с⁻¹м⁻².



1. Каково напряжение холостого хода фотодиода?
2. При каком напряжении снимаемая на нагрузку электрическая мощность максимальна?
3. Какова максимальная мощность диода?
4. Каково оптимальное сопротивление нагрузки?
5. Какова эффективность диода?

Теперь предположим, что диод облучается концентрированным излучением, соответствующим 100 солнцам. Нагревом полупроводника пренебрежем. Ответьте на те же вопросы, предположив, что КПД концентратора равен 100 %.

12.4. Предположим, что мы имеем дело с идеальным излучением черного тела при температуре 6000 К. Мы хотим проанализировать предельные возможности кремниевого фотодиода с шириной запрещенной зоны 1,1 эВ. Пренебрежем потерями излучения на отражение и неэффективное поглощение материалом фотодиода.

1. Какая доля энергии светового потока приходится на фотоны с энергией меньше 1,1 эВ?
2. Какой может быть эффективность фотодиода, если энергия оставшейся части фотонов преобразуется в электроэнергию?
3. Будет ли использование германия с шириной запрещенной зоны 0,67 эВ более или менее эффективным?
4. По данным табл. 11.1 рассчитайте долю энергии солнечного излучения, поглощаемую в кремнии.
5. Определите долю энергии излучения черного тела, которая может быть преобразована в электроэнергию идеальным фотодиодом.
6. Пусть ток короткого замыкания фотодиода при некотором его облучении в 10^7 раз превышает обратный ток насыщения. Какова эффективность такого фотодиода по сравнению с идеальным фотодиодом?

12.5. Пусть радиация описывается следующими соотношениями для спектральной плотности:

$$\frac{\partial P}{\partial f} = 0 \quad \text{при } f < f_1 \text{ и } f > f_2,$$

$$\frac{\partial P}{\partial f} = 1 \quad \text{при } f_1 < f < f_2, \text{ где } f_1 = 100 \text{ ТГц, а } f_2 = 1000 \text{ ТГц.}$$

1. Какова теоретическая эффективность фотодиода с шириной запрещенной зоны, равной hf_1 ?
2. При какой ширине запрещенной зоны достигается максимальный КПД?



3. Какая доля излучения проходит сквозь фотодиод, если ширина запрещенной зоны равна $h \cdot 500$ ТГц, а материал полупроводника полностью прозрачен для фотонов с энергией, меньшей, чем эта ширина?
4. Какова будет эффективность каскадного фотопреобразователя, если под первым фотопреобразователем находится второй с шириной запрещенной зоны $h \cdot 100$ ТГц?

12.6. Два фотодиода эффективной площадью 10 см^2 каждый облучаются бихроматическим излучением мощностью 500 Вт/м^2 , причем первая узкая полоса излучения приходится на частоту 430 ТГц, а вторая — на 600 ТГц. Один диод имеет ширину запрещенной зоны 1 эВ , а второй — 2 эВ . Обратный ток насыщения (в темноте) равен 10 нА . Диоды находятся при температуре 300 К .

1. Чему равен ток короткого замыкания?
2. Каково напряжение холостого хода для каждого диода?
3. Какова максимальная теоретическая эффективность каждого диода?
4. Какую максимальную мощность можно снять на нагрузку с каждого из диодов при отсутствии внутреннего сопротивления?

12.7. Идеальный фотодиод изготовлен из полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.35 эВ . Он работает при температуре 300 К и облучается монохроматическим светом с длиной волны 400 мк . Каков его максимальный КПД?

12.8. Каков ток короткого замыкания фотоячейки размером $10 \times 10 \text{ см}$ (100% -ный квантовый выход, внутреннее сопротивление отсутствует), облучаемой монохроматическим излучением на длине волны 400 мкм мощностью 1000 Вт/см^2 ?

12.9. Ток короткого замыкания фотоячейки (задача 12.8) при различных уровнях мощности излучения равен 5 А . Обратный ток насыщения равен 10 нА/м^2 . Каково напряжение холостого хода при температуре 300 К ?

12.10. Оптическая система фотопреобразователя содержит линзу, имеющую фокусное расстояние 3 м и отношение фокусного расстояния к ее диаметру $f = 1.2$. Линза находится на поверхности Земли и точно ориентирована на солнечный диск.

Каков диаметр изображения Солнца в фокальной плоскости? Предположите, что оптическая система имеет КПД 90% , а земная атмосфера в полдень абсолютно чистая.

1. Чему равен коэффициент концентрации C ?
2. Какова суммарная мощность P концентрированного солнечного излучения в фокальной плоскости?



3. Чему равна плотность мощности светового потока p ?

Предположите следующее:

- 3.1.кондуктивные потери отсутствуют;
 - 3.2.конвективных потерь нет;
 - 3.3.кремниевый фотоэлемент имеет круглую форму с диаметром, равным диаметру изображения солнца и на него падает весь сконцентрированный поток излучения;
 - 3.4.эффективность фотоэлемента составляет 60 % максимального теоретического КПД, рассчитанного при облучении излучением абсолютно черного тела при температуре 5800 К;
 - 3.5.вся генерируемая электрическая мощность снимается на нагрузку;
 - 3.6.эффективный коэффициент излучения фотоэлемента $\epsilon = 0,4$.
4. Чему равна выдаваемая на нагрузку мощность?
 5. Какова температура фотоэлемента?
 6. Какой станет температура фотоэлемента, если отключить нагрузку? Если Ваши расчеты будут правильными, то Вы обнаружите, что фотоэлемент нагревается до очень высоких температур, однако кремниевый фотопреобразователь может эффективно работать лишь при температуре меньше 500 К.
 7. Какое количество тепла должна отобрать охлаждающая жидкость, чтобы обеспечить требуемый температурный режим 500 К в условиях отсутствия тока на нагрузку?

Пусть охлаждающая жидкость на выходе имеет температуру 480 К и используется в качестве рабочего тела в тепловой машине, имеющей КПД, равный 60 % цикла Карно. Нижняя температура цикла 80 °С.

8. Какую мощность генерирует тепловая машина?
9. Какова суммарная эффективность системы фотопреобразователь — тепловая машина?

12.11. Рассматривайте фотодиод в этой задаче как идеальную структуру со 100 % квантовым выходом.

Пусть фотодиод имеет площадь 1×1 см и облучается монохроматическим светом на длине волны 780 нм мощностью 1000 Вт/м^2 . Температура 300 К, напряжение холостого хода 0,683 В.

1. Чему равен обратный ток насыщения I_0 ?
2. Каково сопротивление нагрузки, соответствующее съему максимальной мощности?
3. Какова эффективность преобразования энергии при такой нагрузке?



12.12. Плотность мощности лазерного монохроматического излучения на длине волны 586 нм измеряется фотодиодом размером $1 \cdot 1$ мм. Измеряется ток короткого замыкания. Рассматривайте фотоэлемент как идеальный преобразователь.

1. Какой ток ожидается при мощности излучения 230 Вт/м^2 ?
2. Как будет влиять температура полупроводника на значение тока?
3. Каким будет напряжение на омической нагрузке, соответствующей максимально снимаемой мощности?

12.13. Кремниевый фотоэлемент имеет размеры $4 \cdot 4$ см. Его температура равна 300 К. Предположите, что сопротивление электрических соединений равно нулю, а квантовый выход 100 %. Через элемент в направлении проводимости пропускают ток 100 мкА, при этом напряжение на фотодиоде равно 0,466 В.

Оцените напряжение холостого хода при облучении элемента бихроматическим излучением на 412 и 1300 нм. Плотность потока излучения на первой длине волны — 87 Вт/м^2 , а на второй — 93 Вт/м^2 .

12.14. Какова идеальная эффективность фотоячейки из полупроводника с шириной запрещенной зоны 2 эВ, облучаемой излучением с нормализованным распределением спектральной плотности, приведенным в таблице.

f	$\frac{\partial P}{\partial f}$
$<200 \text{ ТГц}$	0
$200\text{--}300 \text{ ТГц}$	$0,01f - 2$
$300\text{--}400 \text{ ТГц}$	$4 - 0,01f$
$>400 \text{ ТГц}$	0

В таблице частота f измеряется в терагерцах.

Повторите расчет при ширине запрещенной зоны 1 эВ.

12.15. Оцените теоретическую эффективность фотоэлемента с шириной запрещенной зоны 2,5 эВ под потоком солнечного излучения 100 Вт/м^2 при условии, что излучение проходит через фильтр, пропускающий излучение лишь в диапазоне между 600 и 1000 нм.

12.16. Фотодиод облучается спектрально однородным излучением в диапазоне частот от 300 до 500 ТГц суммарной мощностью 2000 Вт/м^2 .

1. Каким будет ток короткого замыкания фотоэлемента с активной площадью 1×1 см (квантовый выход 100 %)?



2. Напряжение холостого хода того же фотодиода равно 0,498 В. Температура равна 300 К. К затемненному фотодиоду прикладывают напряжение 1,0 В в обратном проводимости направлении. Каким будет электрический ток через фотодиод?

12.17. Солнце представляет собой в определенном приближении черное тело при температуре 6000 К. Плотность потока его излучения соответствует потоку $4,46 \cdot 10^{21}$ фотонов/(м² · с). Примерно половина фотонов имеет энергию более 1 эВ.

Если к фотодиоду размером 10×10 см приложить напряжение 2 В в направлении, противоположном направлению его проводимости, то ток составит 30 нА. Это — обратный ток насыщения I_0 . Ток короткого замыкания при облученности 1000 Вт/м² равен I_{sc} .

1. Определите значение этого тока при 100 %-ном квантовом выходе (каждый фотон создает одну электрон-дырочную пару и все пары разделяются p,n -переходом).
2. Каково будет напряжение холостого хода при температуре 300 К?
3. Учтите, что вольт-амперная характеристика фотодиода является очень крутой на ее конце с большими токами. Другими словами, оптимальное значение тока близко к току короткого замыкания.
Определите максимальную мощность фотодиода при плотности потока излучения 1000 Вт/м² и температуре 300 К. Каким при этом будет КПД?
4. Оцените нагрузку, соответствующую максимальной мощности.
5. Как будут изменяться КПД и оптимальное сопротивление при увеличении плотности излучения?

12.18. Выберите правильные ответы для рассмотренного выше случая. КПД фотодиода возрастает:

- а) с ростом рабочей температуры;
- б) с уменьшением температуры;
- в) с увеличением потока излучения;
- г) с уменьшением потока излучения.

12.19. Ширина запрещенной зоны фотодиода равна 1,4 эВ, и он облучается монохроматическим излучением на частоте 500 ТГц при плотности потока 500 Вт/м². Активная площадь 10×10 см. Фотодиод идеальный с внутренним сопротивлением 2 мОм. Температура 298 К. Напряжение холостого хода 0,555 В.

1. Оцените ток короткого замыкания.



2. Чему равна полезная мощность при сопротивлении нагрузки 200 мОм?
3. Чему равен КПД устройства при такой нагрузке?

12.20. При решении этой задачи используйте табличную форму представления результатов для разных часовых углов (от восхода до заката) с интервалом 5° . Плоское поле фотоэлектрических преобразователей расположено на широте 32° с. ш. Фотоэлементы обращены на юг под углом к горизонту, при котором на плоскость за год поступает максимальная сумма солнечного излучения. Атмосфера идеально прозрачная для солнечного излучения.

1. Каким должен быть угол наклона панелей?
2. Какая дневная сумма излучения, падающего на поверхность панелей, будет иметь место 15 апреля? Нарисуйте изменение потока солнечного излучения в течение дня с часовым интервалом.
3. Чему равна средняя мощность потока излучения?
4. Чему равна средняя за световой день мощность фотоэлементов, если обратный ток насыщения 10 нА/м^2 , а нагрузка оптимально подобрана для каждого уровня освещенности фотобатареи. Чему равен средний КПД фотоэлементов?

12.21. Для упрощения расчетов предположим, что спектральная характеристика излучения имеет вид:

$$\frac{\partial P}{\partial f} = A \text{ при } 300 \text{ ТГц} < f < 500 \text{ ТГц и } \frac{\partial P}{\partial f} = 0 \text{ в остальной области.}$$

1. Какова плотность потока излучения, если $A = 10^{-12} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \text{Гц}^{-1}$?
2. Предполагая 100 %-ный квантовый выход, определите ток короткого замыкания для идеального фотодиода с шириной запрещенной зоны, меньшей, чем энергия фотона, характеризующегося частотой 300 ТГц.
3. Определите напряжение холостого хода при температуре 300 К и обратном токе насыщения, равном 10^{-7} А/м^2 .
4. При каком напряжении на нагрузке фотоэлемент передает в нагрузку максимальную мощность?
5. Каким при этом будет ток на нагрузке?
6. Чему равен КПД?
7. Чему равно оптимальное сопротивление нагрузки?
8. Повторите оценки при плотности потока излучения 2 Вт/м^2 .
9. Чему будет равен КПД фотоэлемента, если нагрузка была оптимально подобрана при облученности 200 Вт/м^2 ?

12.22. Каскадный фотоэлемент состоит из двух ячеек с разной шириной запрещенной зоны. Нижний фотоэлемент, известный под названием CIGS, с меньшей



шириной запрещенной зоны изготовлен из $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ и имеет КПД 15% при ширине запрещенной зоны около 1 эВ.

Какую оптимальную ширину запрещенной зоны должен иметь верхний фотоэлемент, чтобы обеспечить максимальную эффективность всей структуры? Фотоэлемент облучается излучением черного тела при температуре 6000 К, потери отсутствуют.

12.23. Для упрощения вычислений предположим, что вольт-амперная характеристика фотоэлемента описывается соотношениями, приведенными ниже. Положение оптимальной рабочей точки, соответствующей максимальной мощности, изменяется с изменением отношения I_v/I_0 . Эмпирически получены следующие зависимости:

$$V_C = C_x \left(0,7 + 0,0082 \ln \frac{I_v}{I_0} \right) \quad (1)$$

и

$$I_C = J_v \left(0,824 + 0,0065 \ln \frac{I_v}{I_0} \right). \quad (2)$$

Рассмотрим кремниевый фотодиод при $T = 298$ К. Фотопанель площадью 1 м^2 расположена на широте $37,4^\circ$ с. ш. и долготе 125° в. д. Панель обращена на юг, имеет угол наклона к горизонту 35° .

Определите плотность потока солнечного излучения на поверхность панели в 11:30 и в 16:00 27 октября по солнечному времени в предположении идеальных атмосферных условий.

Чему равен ток короткого замыкания в эти моменты времени?

Пусть напряжение холостого хода в момент большей облученности равно 0,44 В. Чему равны мощность и КПД фотопанели в 11:30 и в 16:00 при оптимальных нагрузках?

1. Чему равна идеальная (теоретическая) эффективность галлий-фосфидного фотоэлемента при облучении излучением абсолютно черного тела при 6000 К? Для сравнения теоретический КПД кремниевого элемента при тех же условиях равен 43,8 %.
2. Чему равен КПД идеального кремниевого фотоэлемента при облучении монохроматическим излучением на частоте 266 ТГц?
3. То же на частоте 541,6 ТГц?
4. Реальный фотоэлемент размером 10×10 см облучается излучением черного тела с потоком 1000 Вт/м^2 . Температура 310 К. Измеренное напряжение холостого хода равно 0,493 В. Ток короткого замыкания 3,9 А. Какая максимальная мощность может быть получена с такого фотоэлемента?

12.24. Солнечный элемент изготовлен из полупроводниковых нанокристаллов с шириной запрещенной зоны $W_g = 0,67$ В. Какова теоретическая эффективность фотоэлемента облучаемого излучением черного тела при температуре 6000 К? Предположите, что фотоны с энергией меньше $3,3W_g$ создают одну электрон-дырочную пару, а с энергией более $3,3W_g$ — две пары.

12.25. Солнечная орбитальная энергоустановка передает энергию на землю на частоте 2,45 ГГц. Плотность пучка на высоте ионосферы (400 км) должна быть ограничена 430 Вт/м². Приемник на земле использует дипольные антенны с индивидуальными выпрямителями, основанными на эффекте Шоттки. Энергоустановка находится на геостационарной орбите с нулевым наклоном и с нулевым эксцентриситетом.

1. Определите радиус орбиты.
2. Определите плотность микроволнового излучения на поверхности земли в точке расположенной непосредственно под ОСЭ в предположении отсутствия поглощения в атмосфере.
3. Суммарная мощность, передаваемая на наземную нагрузку, равна 5 ГВт. Ректенна имеет эффективность 70 %. Предположите, что распределение плотности мощности на ректенне равномерное. Какова должна быть площадь, занятая ректенной?
4. Сколько диполей должна иметь антенна?
5. Предполагая (что далеко от реальности), что масса ректенны определяется только массой диполей, а полуволновой диполь изготовлен из экстремально тонкой алюминиевой проволоки диаметром 0,1 мм, оцените, какова масса алюминия, необходимого для изготовления ректенны.
6. Какова единичная мощность каждого диполя?
7. Если полное сопротивление ректенны 70 Ом, то каково напряжение на каждом диполе?

12.26. Мощность ОСЭ равна 6 ГВт, а частота СВЧ-генератора 2,45 ГГц. Передающая антенна находится на расстоянии 10 км от центра масс ОСЭ. Каков крутящий момент, вызываемый СВЧ-излучением?

12.27. Сравните количество энергии, требующейся для запуска в открытое космическое пространство одинаковой массы m с поверхности Земли и с поверхности Луны.

13.1. НЕМНОГО ИСТОРИИ

Энергию ветра использовали с древних времен. Раньше всего человек научился делать парусные лодки, двигавшиеся за счет энергии ветра. В Древней Персии ветроколеса широко применялись для помола зерна. После арабских завоевательных походов эта технология распространилась по всему исламскому миру и даже дошла до Китая.

В Европе ветротурбины появились в XI в. Два века спустя они стали играть важную роль в жизни европейских стран, особенно в Голландии.

В Америке ветроустановки широко использовались при освоении западных территорий для подъема воды из скважин и на лесопилках.

На первом этапе ветроустановки применялись для преобразования кинетической энергии ветра в механическую энергию на валу ветроколеса, которая затем приводила в действие определенные механизмы. Позже ветроустановки стали использоваться и для выработки электроэнергии.

Хотя ветер сам по себе несет бесплатную энергию, однако затраты на создание и эксплуатацию ветроустановки таковы, что стоимость вырабатываемой электроэнергии оказывается существенной. Освоение относительно дешевых технологий использования жидких органических топлив и природного газа тормозило разработки альтернативных источников энергии.

По окончании Второй мировой войны в связи с низкой стоимостью нефти интерес к ветроэнергетике резко упал. И лишь в 1973 г. после разразившегося нефтяного кризиса разработки ветроустановок вновь стали интенсивно вестись во многих странах мира. Бурное развитие разработок стимулировалось государственной поддержкой, налоговыми льготами. Накопленный опыт позволил добиться пятикратного снижения стоимости электроэнергии, вырабатываемой



ветроустановками, объединяемыми в так называемые ветровые фермы. Так, если в начале 1980 г. стоимость 1 кВт·ч электроэнергии от ветроустановок была в лучшем случае около 25 центов, то к 1996 г. в наиболее благоприятных условиях эксплуатации она снизилась до 5 центов. При этом, однако, следует отметить, что оценка величины стоимости электроэнергии зависит от принятых допущений и используемых расчетных моделей. Расчетная стоимость 1 кВт·ч определяется рядом факторов, указанных ниже:

1. Стоимостью капитальных затрат. Она обычно характеризуется удельным показателем — стоимостью 1 кВт установленной мощности. Сегодня она составляет порядка 1000 долл./кВт. Удельные затраты на создание ветровых электростанций стали сопоставимыми с затратами на традиционные тепловые электростанции, работающими на ископаемом топливе, и на гидроэлектростанции. Однако последние имеют коэффициент использования установленной мощности не менее 50 %, тогда как КИУМ для ветроустановок составляет всего около 20 %. Напомним, что КИУМ равен отношению количества электроэнергии, выработанной электростанцией за год при нормальных условиях работы, к максимально возможной выработке электроэнергии, которой можно было бы достичь, если бы станция работала непрерывно в течение года с установленной мощностью. Малое значение КИУМ для ветроустановок связано с изменчивостью интенсивности ветровых потоков. При расчете удельных капитальных затрат необходимо учитывать стоимость самих денежных средств, обычно получаемых в банке в виде кредита под соответствующие проценты (см. § 1.12). Стоимость 1 кВт·ч произведенной электроэнергии чрезвычайно чувствительна к изменениям стоимости денежных средств, которая включает в себя стоимость кредита, налоговые и страховые отчисления и т.п. Влияние различных факторов рассматривается в задаче 13.17 в конце этой главы.
2. Стоимостью топлива, которая для ветроустановок и гидростанций равна нулю.
3. Расходами на обслуживание и ремонт станций.
4. Стоимостью списания электростанций.
5. Стоимостью земли, на которой установлена станция.

С учетом влияния перечисленных факторов расчетная стоимость вырабатываемой электроэнергии может существенно изменяться и в какой-то степени является неопределенной. Тем не менее существенное снижение этой стоимости за последние 15–20 лет — факт вполне определенный.

Интересно отметить, что с 1997 г. в некоторых странах продажа ветроэлектроэнергии производится по схемам так называемого «зеленого» ценообразования. Сознательные покупатели, заботящиеся об экологической обстановке, оказыва-



ются готовыми платить за электроэнергию по повышенным тарифам, внося тем самым вклад в развитие экологически чистых источников энергии.

Снижение цен на углеводородное топливо в 1990-х годах привело к некоторому замедлению темпов освоения ветроэнергетики. Однако новый подъем цен на нефть в начале нового века вновь вызвал бурный рост интереса к этой отрасли во многих странах¹⁾.

Несмотря на то что на сегодняшний день вклад ветроэнергетики в мировой энергетический баланс остается пока небольшим, на практике доказаны ее неоспоримые преимущества перед традиционной энергетикой, прежде всего по следующим показателям:

- 1) экологическая чистота: ветроустановки не выделяют CO_2 , как это происходит при сжигании топлива;
- 2) выработавшие свой ресурс ветростанции не представляют опасности, как, например, АЭС;
- 3) стоимость списания (утилизации) ветротурбин по окончании их эксплуатации гораздо меньше, чем других типов электростанций;
- 4) земли, отчуждаемые для строительства ветростанций, пригодны для параллельного использования, например, в сельском хозяйстве.

Для объективности следует иметь в виду, что ветротурбины оказывают и некоторое негативное влияние на окружающую среду. Так, вращающиеся лопасти могут представлять некоторую опасность для птиц, имеют место шумовые воздействия и т.п.

Оптимальные размеры ветротурбин уже долгое время являются предметом обсуждения на разных уровнях. Машины большой мощности по своей конструкции и некоторым характеристикам имеют масштабные преимущества, но проигрывают небольшим установкам по технико-экономическим показателям. Рассмотрим эту проблему на основе упрощенных оценок.

Для заданного ветрового потока количество энергии, которое можно получить, пропорционально площади, ометаемой ветроколесом. Эта площадь для ветроколеса диаметром 100 м эквивалентна площади, ометаемой 100 машинами с диаметром ветроколеса 10 м. Грубо можно считать, что масса ветротурбины пропорциональна диаметру ветроколеса в третьей степени. Тогда суммарная масса 100 упомянутых выше малых машин составит всего 10 % массы одной эквивалентной большой машины. Следовательно, полная масса всех установок.

¹⁾ **Прим. ред.** В начале 2008 г. суммарная установленная мощность действующих в мире ветроустановок превысила 100 ГВт. Прирост мощности ветроустановок за год, по данным Международного энергетического агентства, составил 28 %, в том числе в США 46 %, в Испании 30 %, в Германии 8 %. В Дании в 2007 г. доля ветроэлектроэнергии во всей вырабатываемой электроэнергии достигла 20 %, в Испании 9,8 %, в Португалии 8,1 %, в Ирландии 6,9 %, в Германии 6,4 %. В странах Европейского Союза вклад ветроэнергетики в энергетический баланс региона возрос с 0,09 % в 2000 г. до 3,7 % в 2007 г.



производящих одинаковое количество электроэнергии, изменяется обратно пропорционально диаметру ветроколеса. Если считать, что стоимость ветроустановки растет пропорционально увеличению её массы, то можно прийти к выводу, что более экономично использовать большое число малых ветротурбин, чем одну большую ветроустановку. Однако, с другой стороны, с увеличением требуемой мощности будет необходимо все большее и большее число малых ветроколес, что приведет к загромождению все больших территорий.

Другим немаловажным экономическим фактором является сложность самой конструкции турбины. Большие машины имеют более высокую эффективность и требуют меньших затрат на обслуживание, хотя для их возведения и обслуживания необходимо большее количество дополнительного вспомогательного оборудования. Их преимущество состоит и в том, что они занимают гораздо меньшие площади, чем предназначенные для выработки той же мощности малые ветротурбины¹⁾.

Достоинствами малых ветротурбин являются их сравнительно меньшая масса, а следовательно и стоимость, гибкость при создании ветроферм из большого числа ветротурбин, более высокая надежность всей фермы (выход из строя нескольких агрегатов не оказывает существенного влияния на мощность ветрофермы) и др.

В последние годы наблюдается явно выраженная тенденция разработки и использования сетевых ветроустановок все большей единичной мощности. Так если еще в 1996 г. средняя мощность устанавливаемых ветротурбин была на уровне 500–750 кВт, то в настоящее время ветровые электростанции создаются преимущественно из одиночных ветроагрегатов мощностью 1–2 МВт. Ведутся активные разработки ветроустановок единичной мощностью более 5 МВт.

13.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕТРОТУРБИН

Известно четыре основных типа ветротурбин:

- 1) ветротурбины, использующие силу аэродинамического сопротивления;
- 2) ветротурбины, использующие подъемную силу (вертикально-осевые и горизонтально-осевые);
- 3) ветротурбины, использующие эффект Магнуса;
- 4) вихревые ветротурбины.

¹⁾ **Прим. ред.** Немаловажным фактором для увеличения единичной мощности ветротурбины, а следовательно, и увеличения высоты расположения ветроколеса над поверхностью земли является рост скорости ветра с высотой. Поскольку мощность ветроустановки пропорциональна скорости ветра в третьей степени, то любое увеличение этой скорости крайне важно для повышения эффективности ветроустановки. Сегодня единичная мощность действующих ветроустановок достигла 5–6 МВт, причем диаметр их ветроколеса и высота башни превышают 100 м.



Сейчас широко применяются только ветротурбины, работающие за счет подъемной силы, действующей на лопасти. Они бывают двух типов: горизонтально-осевые и вертикально-осевые. Более чем 90 % действующих в мире ветротурбин — горизонтально-осевые. Другие типы ветроколес в настоящее время практически нигде не используются.

13.2.1. Ветротурбины, использующие силу аэродинамического сопротивления

В ветротурбинах этого типа ветровой поток оказывает силовое воздействие по направлению своего движения на поверхность лопастей ветроколеса таким же образом, как ветер действует на парус, заставляя плыть лодку. Из этого можно сделать простой вывод о том, что поверхности, на которые ветровой поток оказывает воздействие, не могут двигаться быстрее самого ветрового потока.

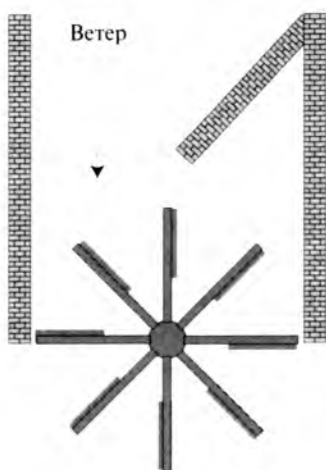


Рис. 13.1. Вид сверху на древнеперсидскую ветротурбину

Первые ветротурбины в Древней Персии были машинами, использовавшими силу аэродинамического сопротивления. На рис. 13.1 показана схема такой ветряной мельницы. Она представляла собой конструкцию, в которой на вертикальной оси радиально размещались лопасти — большие плоские натянутые на каркас полотнища. Ветер, воздействуя на эти лопасти, приводил конструкцию в движение. Две стены, установленные по периметру ветроколеса, направляли ветер только на половину лопастей, двигавшихся по потоку, затеняя другую половину лопастей, движущихся в обратном направлении. Одновременно стена служила своеобразным концентратором ветрового потока.

Ковшовая ветротурбина (рис. 13.2) также использует силу аэродинамического сопротивления.

Она работает благодаря тому, что выпуклая лопасть создает меньшее аэродинамическое сопротивление потоку, чем вогнутая. Такое устройство можно легко изготовить, разрезав пополам бочку и соединив две половинки так, как показано на рисунке. Но эффективность таких ветроколес крайне низкая.

Повысить эффективность ковшовой машины можно, если раздвинуть ковши, создав между ними небольшой зазор, как показано на рис. 13.3. Поток, затекающий внутрь вогнутого ковша, перетекает через щель внутрь выпуклого ковша, создавая там дополнительное давление с внутренней стороны, увеличивая суммарный крутящий момент. Такие ветроколеса называют роторами **Савониуса**.



Роторы Савониуса по эффективности не могут конкурировать с ветротурбинами, работающими на подъемной силе. Но они имеют очень простую конструкцию, и их можно использовать в качестве анемометров, измеряющих скорость ветрового потока, а также в качестве стартеров для больших ветротурбин.



Рис. 13.2. Двухковшовая ветротурбина

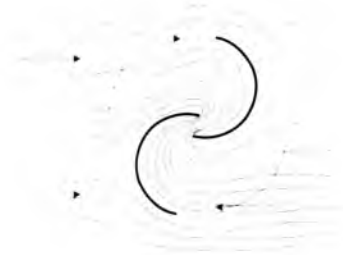


Рис. 13.3. Течение в роторе Савониуса

13.2.2. Ветротурбины, использующие подъемную силу

В таких машинах ветер, действующий на лопасти, создает силу, перпендикулярную направлению своего движения. Хорошо всем знакомая пропеллерная ветротурбина относится к типу ветротурбин, использующих аэродинамическую подъемную силу. Принцип работы этих машин аналогичен принципу движения парусных судов против ветра за счет аэродинамической подъемной силы. В этом ветровом потоке сама лодка или в нашем случае лопасти ветроколеса могут двигаться даже со скоростью, превышающей скорость ветра. Такие машины представлены на рис. 13.4.

Заметим, что существуют два способа передачи механической энергии с рабочего вала пропеллерной машины на вал генератора. В первом случае, когда генератор расположен на башне на одной высоте с ветроколесом, момент с вала ветроколеса передается непосредственно на вал генератора через муфту. При необходимости повысить частоту вращения вала устанавливают мультипликатор. Во втором случае генератор может быть установлен на земле, и момент на него передается с помощью дополнительного длинного вертикального вала. Хотя в первом случае башня и несет на себе большую механическую нагрузку, этот вариант считается предпочтительным, поскольку характеризуется меньшими затратами и в нем отсутствует длинный вал, передающий большую механическую мощность.



Существуют два способа установки лопастной системы ветроколеса. В первом случае лопастная система ветроколеса находится перед гондолой и непосредственно «встречает» поток набегающего воздуха. Во втором случае лопастная система ветроколеса устанавливается за гондолой и ветровой поток сначала обтекает гондолу и только затем натекает на лопасти. Практика использования ветротурбин показала, что в первом случае шум, создаваемый машиной, оказывается меньше, чем во втором.

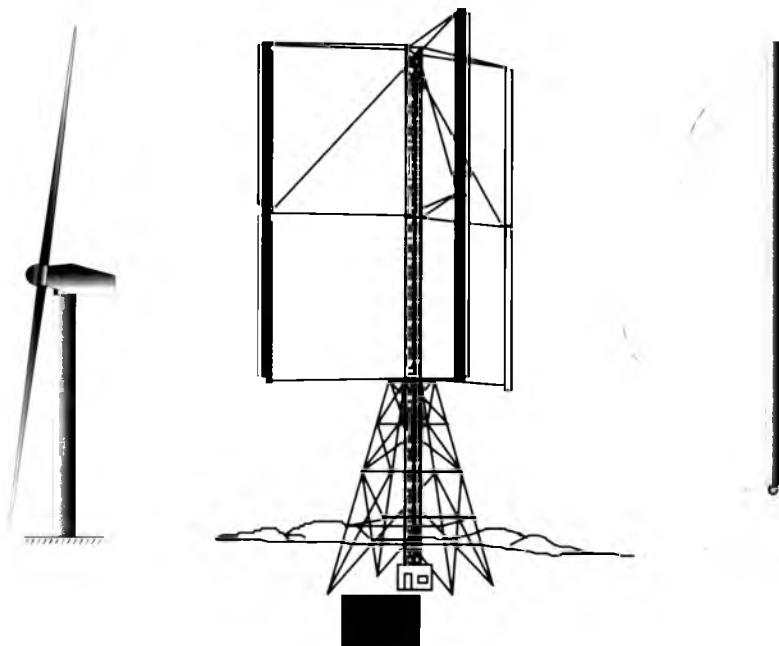


Рис. 13.4. Слева направо: горизонтально-осевая пропеллерная ветротурбина и две вертикально-осевые машины — «Гиромилл» и конструкции Дарье

Следует упомянуть, что известно также оригинальное техническое решение, в котором генератор располагается на земле и отсутствует длинный вертикальный вал для передачи на него механической энергии с ротора ветроколеса. Ветроустановка имеет обыкновенные пропеллерные ветроколеса, только последние выполнены полыми внутри и с отверстиями, соединяющими полости с атмосферой на их периферии. При вращении под действием центробежной силы воздух вытекает из лопасти и в полости создается разрежение. Полости специальными трубками соединены с выходом воздушной турбины, находящейся на земле. При вращении ветроколеса внутри него получается разрежение, передаваемое на выход назем-



ной турбины, что приводит к ее вращению и выработке электроэнергии с помощью подключенного к ней и расположенного также на земле генератора. Ветротурбины такого типа малоэффективны и поэтому не нашли практического применения.

Другим типом ветротурбин, которые не только позволяют размещать генератор на земле, но и не требуют ориентации на направление ветра, являются вертикально-осевые ветротурбины. Одна из первых таких ветротурбин была сконструирована фирмой Мак Доннел-Дуглас и называлась «Гиромилл» («Gyromill») — см. рис. 13.4 в центре. Её номинальная мощность 120 кВт.

Один из основных недостатков ветроколес типа «Гиромилл» заключается в том, что под действием центробежных сил лопасти деформируются и создают большие внутренние напряжения. Элегантное решение проблемы внутренних напряжений, вызываемых центробежными силами, состоит в использовании лопастей специальной формы, которые работают только на растяжение. Автором известной разработки такого вертикально-осевого колеса является французский инженер Дарье. Он применил форму колеса, называемую тропоскейн, которую принимает вращающийся гибкий шнур, прикрепленный к оси вращения обоими концами. Ветротурбины с лопастями формы тропоскейн были в честь своего изобретателя названы роторами Дарье.

13.2.3. Ветротурбины, использующие эффект Магнуса

Практическое внедрение ветротурбин, основанных на эффекте Магнуса, считается малоперспективным. Эффект Магнуса, который будет рассмотрен в § 13.14, проявляется, например, когда мы видим кривую траекторию полета закрученного мяча. Вращение летящего в воздухе мяча приводит к несимметричному его обтеканию и появлению некоторой силы, заставляющей мяч двигаться не по прямой, а по изогнутой траектории. Аналогичная ситуация возникает, когда ветровой поток набегает на вертикальный вращающийся цилиндр. При этом результирующая сила перпендикулярна к направлению ветра и может быть использована не только в ветроустановках, но, например, и для обеспечения движения судна.

13.2.4. Вихревые ветротурбины

Известна еще одна возможность преобразовывать энергию ветра в механическую энергию. Если через узкую тангенциальную щель направить поток воздуха в полый вертикальный цилиндр, то вводимый поток получит закрутку, и под действием центробежных сил возникнет градиент давления по радиусу цилиндра. В центре цилиндра создается разрежение. Это приводит к тому, что воздух начинает принудительно поступать в цилиндр через нижнее отверстие,



где установлена воздушная турбина с генератором. Закрученный воздух уходит из цилиндра через верхнее отверстие. Такой вид ветротурбин был предложен Груманом (Grujan) и был назван в его честь.

13.3. МЕТРОЛОГИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЕТРОУСТАНОВОК

Мощность ветротурбины пропорциональна скорости в третьей степени натекающего ветрового потока:

$$P_D = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho v^3 A \eta, \quad (1)$$

где $1/2 \rho v^3$ — **плотность мощности** натекающего потока, а $16/27(1/2 \rho v^3)$ — **располагаемая плотность мощности** ветрового потока; A — **ометаемая площадь** ветроколеса и η — **КПД** ветротурбины.

Средняя мощность ветрового потока, прошедшего через площадь ветроколеса за период времени от нуля до T , пропорциональна осредненной кубу скорости в третьей степени $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle \equiv \left(\frac{1}{T} \int_0^T v^3 dt \right)^{1/3}. \quad (2)$$

На общее количество энергии, генерируемой ветротурбиной, сильное влияние оказывает осредненная скорость ветрового потока в третьей степени, поэтому при проектировании ветротурбины планирование места её установки играет большую роль.

Анемометр — это прибор для измерения скорости ветрового потока. Анемометр используется для изучения ветровых условий предполагаемого места установки ветротурбины, для наблюдения за изменениями скорости ветрового потока во времени. Используя данные измерений анемометра за некоторый период времени можно получить изменение плотности мощности ветрового потока и осредненное значение его скорости в третьей степени.

Простое усреднение показаний анемометра позволяет получить среднеарифметическое значение скорости набегающего потока $\bar{v}$, тогда как для оценки энергетического потенциала будущего местоположения ветроустановки необходимо знать полную картину распределения скорости ветра во времени. Для иллюстрации данного положения рассмотрим ветроколесо, на которое дует ветер с постоянной скоростью 10 м/с. В этом случае среднее значение скорости ветра $\bar{v} = 10$ м/с. Известно, что количество энергии, прошедшей через ветроколесо, пропорционально скорости в третьей степени, или в нашем случае $v^3 = 1000$. Теперь рассмотрим случай, когда ветер дует на ветроколесо со скоростью 50 м/с в течение 20 % рассматриваемого промежутка времени, а все остальное время



(80 %) он отсутствует вовсе. Тогда простая средняя скорость ветра за данный промежуток времени будет также равна 10 м/с. Однако количество энергии, прошедшей через ветроколесо, пропорционально $0,2 \cdot 50^3 = 25\,000$, или в 25 раз больше, чем в ранее рассмотренном случае. Этот же результат мы получили бы, если бы постоянная скорость ветра была 29,2 м/с в течение рассматриваемого промежутка времени.

Скорость $\langle v \rangle$ напрямую измерить с помощью метеорологических приборов очень сложно, но её с достаточной точностью можно оценить, воспользовавшись анемограммами. Приборы, которые измеряют значение осредненную скорости в кубе или плотность энергии ветрового потока, называются **эолергометрами** (от греч. Эол (бог ветра) + эрго (работа) + метр (измерение)).

Эолергометрическая разведка ветрового потенциала местности — это довольно сложная работа, поскольку необходимо проанализировать ветровой потенциал в каждой точке местности, где предполагается установка ветротурбин, составить карты ветрового потенциала местности. Кроме того, при выполнении проектных расчетов ветротурбины нужно учитывать профиль распределения скорости ветрового потока по высоте. Ветровая разведка местности должна проводиться достаточно длительное время (не менее года), поскольку важно учитывать сезонные изменения ветра в данном регионе.

Очевидно, гораздо легче получить простое значение скорости ветрового потока $\bar{v}$ в какой-то определенный период времени, чем определить осредненную скорость в кубе ветра $\langle v \rangle$ за некоторый заданный промежуток времени. Иногда для расчетов ошибочно используют скорость $\bar{v}$, поскольку её легче определить. Следует иметь в виду, что такой подход может быть приемлем лишь в очень редких случаях, когда в регионе ветер дует с практически постоянной скоростью. В действительности же скорость ветра изменяется в широких пределах. Небольшая ошибка в расчетах скорости может привести к большой ошибке в определении плотности мощности ветрового потока, так как плотность мощности зависит скорости в кубе.

Если нет достоверных данных о распределении скорости ветра по высоте, то обычно пользуются степенной зависимостью распределения скорости¹⁾:

$$v(h) = v(h_0) \left(\frac{h}{h_0} \right)^{1/7}. \quad (3).$$

¹⁾ **Прим. ред.** Степенная зависимость является весьма приближенной, и ее использование также может привести к серьезным ошибкам в оценке ветроэнергетического потенциала, особенно при использовании ветроустановок большой единичной мощности, располагаемых на значительной высоте над поверхностью земли. Более или менее надежным методом для прогноза ожидаемой выработки энергии является организация ветромониторинга с прямым измерением скорости ветра на разных высотах.



13.4. ВЕТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В гл. 1 было показано, что 30 % всех 173 000 ТВт солнечного излучения, падающего на землю, за счет альбедо земли переизлучается обратно в космос. Из 121 000 ТВт оставшейся мощности 3 % (3600 ТВт) преобразуется в энергию ветров и из них 35 % (1200 ТВт) распределяется в нижних слоях атмосферы на высоте до 1 км. Современные потребности человечества в энергии составляют примерно 7 ТВт. Из этого следует, что потенциально энергия ветровых потоков может полностью удовлетворить все энергетические потребности человечества. Конечно, такая качественная оценка выглядит чрезмерно оптимистичной. Сложно представить себе, каким образом можно разместить ветроустановки повсюду на Земле, включая территорию морей и океанов. Если ветроустановки расположить всего на 10 % суши, то потенциально возможно получение мощности 40 ТВт. Однако, зная, что плотность мощности ветрового потока зависит от его скорости в третьей степени, легко понять, что большая часть энергии ветровых потоков приходится на высокоскоростные течения, такие как штормовые и ураганные ветры. В настоящее время не существует ветротурбин, которые способны были бы работать при штормовых скоростях ветра, поэтому использовать энергию этих потоков пока технически невозможно.

Еще одна проблема эффективного использования энергии ветра состоит в том, что плотность энергии ветрового потока распределена неравномерно: в нижних слоях атмосферы она растёт с увеличением высоты. На высоте 10 м при оптимальных условиях расположения ветроколеса её значение в среднем составляет около 300 Вт/м², тогда как на высоте 50 м — около 700 Вт/м².

Необходимо также понимать, что утилизировать весь поток энергии, воздействующий на ветроколесо, невозможно. Как будет показано в п. 13.6.5, максимальное значение коэффициента использования энергии ветра ограничено отношением 16/27.

Поскольку по своей природе ветер постоянно изменяет скорость, ветроустановки либо должны иметь устройства, аккумулирующие электрическую энергию (для автономных энергоустановок небольшой мощности), либо должны быть подключены к электрической сети, что характерно для больших ветровых ферм.

Следует отметить, что на Земле есть и такие районы, где ветры дуют практически постоянно с одинаковой скоростью и в одном направлении. Использование там ветротурбин было бы весьма эффективным. Так, на всем северо-восточном побережье Бразилии дуют практически постоянные северо-восточные ветры со скоростью около 13 узлов (примерно 7 м/с). Плотность мощности при таких скоростях ветра составляет около 220 Вт/м² т.е. с учетом предельного коэффициента использования энергии ветра 16/27 с 1 м² ометаемой ветроколесом площади может быть получено до 130 Вт полезной мощности. Практически постоянные направление и скорость ветра позволяют строить в этих местах ветротурбины,



которые не нужно систематически ориентировать на ветер. Поскольку в данном случае они могут быть установлены жестко, то для них имеется возможность создать концентраторы ветрового потока, что может позволить повысить выработку энергии в расчете на один ветроагрегат¹⁾.

13.5. ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕТРОТУРБИН

Для минимизации стоимости производимой ветроустановкой электроэнергии необходимо опираться на зависимость расчетной мощности ветротурбины от ометаемой ею площади. Для ветротурбин в качестве расчетной мощности принимают максимально возможную мощность, снимаемую приёе стабильной работе. Ясно, что большую часть времени работы ветротурбина будет вырабатывать мощность меньше максимальной. Отношение расчетной мощности к ометаемой площади ветроколеса называется **удельной нагрузкой**, или **нагрузкой ротора**. В современных машинах нагрузка ротора составляет от 300 до 500 Вт/м².

Рассмотрим горизонтально-осевую ветротурбину пропеллерного типа Boeing Model 2. Диаметр ее ротора 91,5 м. На конце каждой лопасти рассматриваемая установка имеет поворотный участок длиной 14 м. Этим участком контролируется запуск и остановка ветроколеса, а также корректируется скорость его вращения. Так, с помощью поворотных лопастей ветроколесо занимает флюгерное положение при больших скоростях ветра. На рис. 13.5 показана зависимость выходной мощности ветротурбины от скорости набегающего ветрового потока. Заметим, что пуск данной машины осуществляется при скорости ветра 3,9 м/с, а при скорости 6,3 м/с машина выходит на частоту 17,5 об/мин, при которой генератор начинает работать синхронно с электрической сетью.

Вырабатываемая мощность повышается при увеличении скорости ветра до 12,5 м/с, а затем она остается постоянной при дальнейшем росте скорости до 26,8 м/с.

При превышении этой скорости лопасти машины выводятся во флюгерное положение и она полностью останавливается во избежание поломки. В таком положении она может выдерживать скорости до 56 м/с. Ветроустановка вырабатывает 2,5 МВт электроэнергии при скоростях ветра в диапазоне от 12,5 до 25 м/с, хотя при скорости 25 м/с она могла бы вырабатывать в 8 раз большую

¹⁾ **Прим. ред.** Использование искусственных концентраторов ветрового потока является не вполне очевидным техническим решением, однозначно приводящим к повышению эффективности преобразования ветровой энергии пропорционально коэффициенту геометрической концентрации, поскольку в дозвуковом ветровом потоке стоящий перед ветроколесом концентратор вызовет перестройку воздушного течения и за его границами. Очевидно, что всю геометрически захватываемую концентратором массу воздушного потока не удастся направить на ветроколесо, представляющее собой для потока значительное гидравлическое сопротивление, значительная часть этой воздушной массы станет обтекать сам концентратор.



мощность, чем при 12,5 м/с. Ограничение вырабатываемой мощности, впрочем, как и полный останов турбины при больших скоростях, обусловлены прочностными ограничениями.

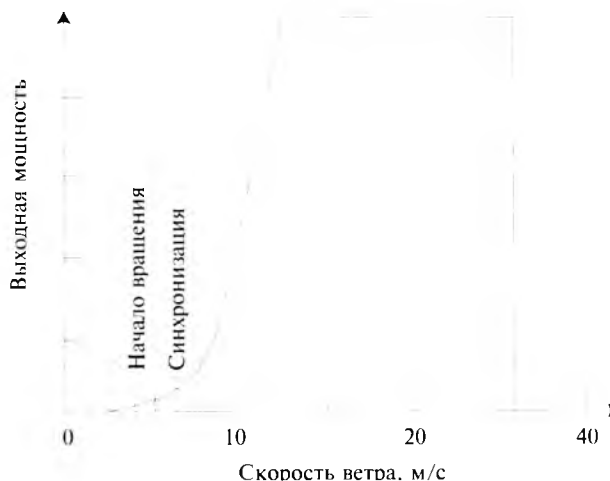


Рис. 13.5. Зависимость выходной мощности ветротурбины Boeing Model 2 от скорости ветра

Ветротурбины зачастую работают совместно с электрической сетью. При этом частота вырабатываемой ветростанцией электроэнергии синхронизируется с частотой электрической сети.

13.6. ПРИНЦИПЫ АЭРОДИНАМИКИ

В этой главе прописной буквой P будут обозначаться мощность и плотность мощности ветрового потока, в зависимости от контекста, в том числе:

$P_w = \frac{1}{2} \rho v^3$ — плотность мощности ветрового потока. Это количество энергии, проходящее через единицу площади за единицу времени.

$P_A = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho v^3$ — располагаемая плотность мощности. Это теоретически максимальное количество энергии, которое можно получить из ветрового потока.

$P_D = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho v^3 A \eta$ — полученная мощность. Это мощность, полученная ветроколесом из ветрового потока.

Строчной буквой p будет обозначаться давление.



13.6.1. Поток

Поток жидкости определяется количеством молекул, пересекающих перпендикулярную потоку единичную поверхность за единицу времени. Если n — это концентрация молекул в единице объема, а v — скорость потока жидкости, тогда поток ϕ можно определить следующим образом ($\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$)

$$\phi = nv. \quad (4)$$

Полный поток, проходящий через площадь A , соответственно равен (с^{-1}):

$$\Phi = \phi A. \quad (5)$$

13.6.2. Мощность ветрового потока

Если средняя масса молекул газа равна m , то кинетическая энергия дрейфового потока молекул можно определить как $1/2 mv^2$. Количество энергии, переносимой потоком через единицу площади в единицу времени или плотность мощности ветрового потока ($\text{Вт}/\text{м}^2$)

$$P_w = \frac{1}{2} mv^2 \phi = \frac{1}{2} mnv^3 = \frac{1}{2} \rho v^3. \quad (6)$$

Обратим внимание на то, что плотность энергии ветра пропорциональна скорости ветра в кубе. Величина ρ — это плотность газа ($\text{кг}/\text{м}^3$).

$$\rho = mn. \quad (7)$$

Плотности при стандартной температуре и стандартном давлении (273 К и 1 атм)

$$\rho = \frac{0,2 \cdot 32 + 0,8 \cdot 28}{22,4} = 1,29 \text{ кг}/\text{м}^3. \quad (8)$$

Удельный объем идеального газа при стандартных условиях

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8314 \cdot 273,3}{1,013 \cdot 10^5} = 22,4 \text{ м}^3. \quad (9)$$

13.6.3. Динамическое давление

Предположим, что 1 м^3 газа содержит в себе n молекул. Кинетическая энергия каждой молекулы (Дж) $1/2 mv^2$. Тогда полная плотность энергии газа в расчете на единицу объема ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ или Н)

$$W_d = \frac{1}{2} nmv^2 = \frac{1}{2} \rho v^2. \quad (10)$$

Количество энергии, содержащееся в единице объема, имеет ту же размерность, что и отношение силы к единице площади. Таким образом,



плотность энергии W_d представляет собой не что иное, как **динамическое давление**.

13.6.4. Давление ветра

Поток ветра создает давление на поверхности, встречающейся на его пути. Рассмотрим некоторое течение, схематически представленное на рис. 13.6. Предположим, что молекулы газа налетают на некую поверхность, соударяются с ней и летят обратно, не пересекаясь по пути с молекулами, движущимися по направлению к поверхности.

В этом случае изменение импульса каждой частицы, отражающейся от поверхности, составляет $2mv$, поскольку изменение скорости составляет $2v$ (до соударения с поверхностью частицы двигались со скоростью v , а после него они приобрели скорость $-v$). Таким образом, изменение импульса потока газа mv , создает давление на единицу площади поверхности $2mvv = 2\rho v^2$. Но в действительности такая ситуация может иметь место только в случае очень разреженного газа, концентрация молекул в котором крайне мала. Только в таком случае поток частиц, отраженный от поверхности, может не пересекаться с набегающим потоком.



Рис. 13.6. Упрощенная картина натекания потока на поверхность



Рис. 13.7. Реальная картина натекания потока на поверхность

В реальности поток частиц, отраженный от преграды, начнет сталкиваться с потоком, набегающим на препятствие, при этом будет иметь место обтекание частицами газа препятствия. Картина такого течения представлена на рис. 13.7. Давление, оказываемое частицами на поверхность в этом случае, будет меньше, чем в ранее рассмотренной идеальной ситуации. При этом давление на поверхность будет зависеть от её формы. В аэродинамике реальное давление газа на поверхность считают равным его динамическому давлению, умноженному на экспериментально определяемый коэффициент C_D , называемый аэродинамическим **коэффициентом сопротивления** поверхности:

$$p = \frac{1}{2} \rho v^2 C_D. \quad (11)$$

Аэродинамический коэффициент сопротивления зависит от формы поверхности, ее размера и скорости потока. Из этого следует, что давление на поверхность не строго пропорционально квадрату скорости натекающего потока, как это можно было бы предположить из соотношения (11).

Аэродинамический коэффициент сопротивления C_D большой пластины, расположенной перпендикулярно натекающему с дозвуковой скоростью потоку, считают приближенно равным 1.28.

13.6.5. Располагаемая мощность

Из основ электротехники известно, что максимальная мощность, которую можно получить от источника ЭДС, имеющего выходное напряжение V и обладающего внутренним сопротивлением R_s , составляет $V^2/(4R_s)$. Это возможно, когда сопротивление нагрузки R_l равно внутреннему сопротивлению источника ЭДС R_s (рис. 13.8).

Аналогичная ситуация имеет место и при преобразовании энергии ветра. Если ветер натекает на неподвижное ветроколесо, генерируемая мощность равна нулю. При отсутствии внешней нагрузки на ротор ветроколеса полезная мощность также будет равняться нулю, так как в этом случае ветроколесо не оказывает силового сопротивления ветровому потоку.

Плотность мощности P , вырабатываемой ветроколесом, есть произведение давления p , на скорость движения лопасти w . Давление ветра

$$p = \frac{1}{2} \rho C_D (v - w)^2, \quad (12)$$

отсюда

$$P = pw = \frac{1}{2} \rho C_D (v - w)^2 w. \quad (13)$$

Для того чтобы определить экстремальное значение плотности мощности P , приравняем производную dP/dw нулю. Видно, что максимум P (Вт/м²) будет иметь место при $w = v/3$ независимо от значения коэффициента C_D . Таким образом,

$$P_{\max} = \frac{2}{27} \rho C_D v^3. \quad (14)$$



Рис. 13.8. Электрическая схема соединения ЭДС и нагрузки



Отношение максимального значения плотности мощности, которое может получить от ветрового потока ветроколесо, к плотности мощности ветрового потока

$$\frac{P_{\max}}{P_w} = \frac{\frac{2}{27} \rho C_D v^3}{\frac{1}{2} \rho v^3} = \frac{4}{27} C_D. \quad (15)$$

Наибольшее значение коэффициента сопротивления C_D соответствует ситуации, когда на поверхность действует давление $p = 2\rho v^2$. Эта ситуация, как уже было сказано выше, возможна, когда поток частиц, набегающий на препятствие, отражается от него и при этом не сталкивается на обратном пути с частицами, движущимися по направлению к препятствию. Тогда $C_D = 4$. Поэтому, подставив это значение C_D в выражение (15), получим, что в рассмотренном предельном случае из ветрового потока максимально можно отобрать только 16/27, или 59,3 % его мощности. Отсюда **располагаемая плотность мощности** ветрового потока

$$P_A = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho v^3. \quad (16)$$

13.6.6. Эффективность ветротурбины

Эффективность ветротурбины определяется как отношение мощности P_D , отбираемой на нагрузку, к располагаемой мощности ветрового потока (в некоторых случаях P_D относят к полной мощности ветрового потока ($1/2\rho v^3$)). Отсюда эффективность ветротурбины

$$\eta = \frac{P_D}{P_A}. \quad (17)$$

В хорошо спроектированных ветротурбинах эффективность достигает значения 0,7.

13.7. АЭРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОФИЛИ

Крылья самолета, лопасти вертолета, поверхности хвостового оперения ракет, лопасти пропеллера — все это примеры **аэродинамических профилей**. Аэродинамические профили должны обладать большой подъемной силой и небольшим коэффициентом сопротивления.

На рис. 13.10 показано сечение аэродинамического профиля. Линия AA' называется **хордой профиля**. Видно, что на рисунке участок профиля над хор-



дой отличается от участка под ней. Такие профили называются **несимметричными**. В **симметричных** профилях через хорду проходит секущая плоскость, разделяющая профиль на два симметричных участка над ней и под ней. При обтекании профиля потоком на него действует аэродинамическая сила, которую можно разделить на две составляющие: подъемную силу и силу сопротивления. **Подъемная сила** действует на профиль перпендикулярно направлению скорости натекания потока v . **Сила сопротивления** совпадает с направлением вектора скорости натекающего потока. Эти силы обычно обозначаются p_L и p_D соответственно. Угол между направлением скорости натекающего потока и хордой профиля α называется **углом атаки**.

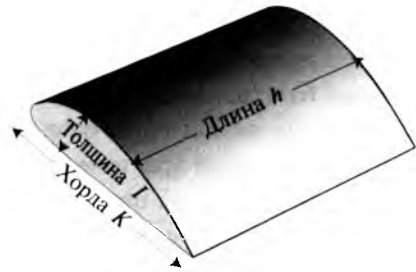


Рис. 13.9. Основные размеры аэродинамического профиля

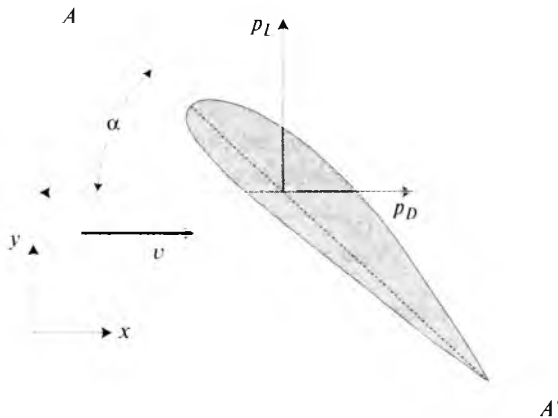


Рис. 13.10. Действие давления на аэродинамический профиль

Для каждого профиля значения сил p_L и p_D определяются экспериментально при продувке в аэродинамических трубах. Рассматриваемые давления соотносятся со значением динамического давления $(1/2\rho v^2)$, поэтому можно выделить коэффициенты пропорциональности C_L (**коэффициент подъемной силы**) и C_D (**коэффициент сопротивления**):

$$p_L = \frac{1}{2} \rho v^2 C_L, \quad (18)$$

$$p_D = \frac{1}{2} \rho v^2 C_D. \quad (19)$$



Эти коэффициенты зависят от угла атаки¹⁾, и для каждого профиля существуют соответствующие таблицы, устанавливающие их зависимости от угла атаки. В США создана база данных характеристик профилей NASA (предшественник NASA). В Германии аналогичная база разработана для профилей Göttingen. Для самолетов наибольший практический интерес представляют значения аэродинамических коэффициентов при малых углах атаки. Однако для некоторых профилей табличные данные составлены для полного диапазона углов атаки (от нуля до 360°). На рис. 13.11 представлена зависимость аэродинамических коэффициентов C_L и C_D от угла атаки для профиля Göttingen 420.

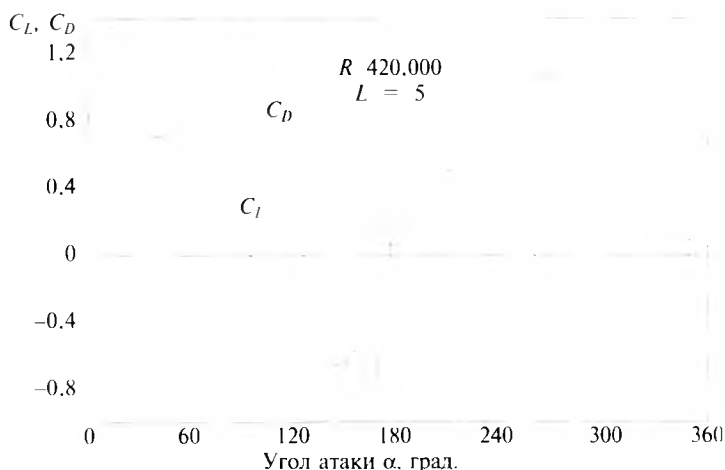


Рис. 13.11. Коэффициенты подъемной силы и силы сопротивления для профиля Göttingen 420

Заметим, что у данного профиля подъемная сила возникает даже при небольших отрицательных углах атаки. При нулевом угле атаки подъемная сила этого профиля в 16 раз больше силы сопротивления. Максимальное значение коэффициента подъемной силы имеет место при угле около 15° . При дальнейшем увеличении угла атаки подъемная составляющая действующей силы уменьшается, а сила сопротивления, наоборот, увеличивается. Причиной появления подъемной силы является уменьшение давления на спинке профиля и его увеличение под ним.

Зависимость аэродинамических коэффициентов от скорости натекающего на профиль потока и его свойств определяется **числом Рейнольдса**.

¹⁾ В действительности эти коэффициенты зависят еще от числа Рейнольдса Re и от относительного удлинения AR , которое будет определено позже.

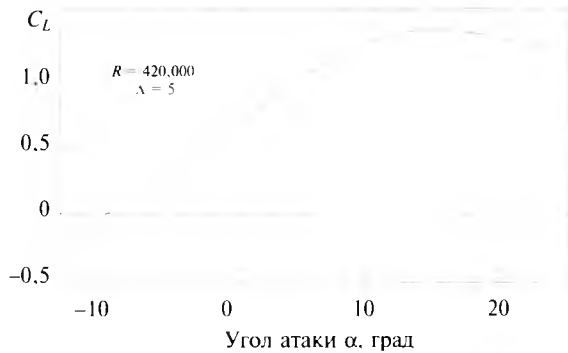


Рис. 13.12. Коэффициент подъемной силы для профиля Göttingen 420

13.8. ЧИСЛО РЕЙНОЛЬДСА

Для аэродинамических испытаний самолетов в аэродинамических трубах, как правило, используются их уменьшенные модели. Размеры всех основных компонентов этих моделей пропорциональны размерам реальных объектов. Однако при этом существует одна вещь, которую нельзя подвергнуть масштабированию — это размеры молекул воздуха. В результате силы, измеренные при испытаниях уменьшенных копий, не будут пропорциональны действительным нагрузкам, возникающим в реальном самолете, при тех же условиях обтекания их воздухом.

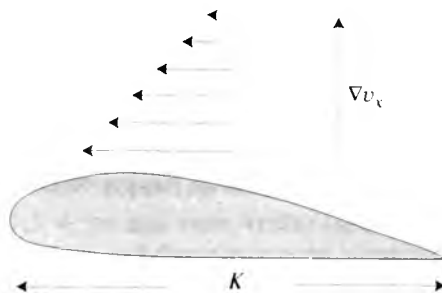


Рис. 13.13. Изменение скорости около крыла

Рассмотрим профиль, который движется в потоке воздуха в направлении оси x . Молекулы воздуха контактируют с поверхностью тела, при этом возникает трение и в потоке воздуха появляется градиент скорости ∇v_x вдоль оси y .

Возникающая сила трения F_t пропорциональна площади профиля A , градиенту скорости dv_x/dy , а также вязкости жидкости μ , внутри которой движется профиль:



$$F_v = \mu \frac{\partial v_x}{\partial y} A. \quad (20)$$

Поэтому для правильного масштабирования моделей необходимо правильно учитывать изменение влияния вязких сил. Определим величину Re , называемую числом Рейнольдса, как

$$Re \sim \frac{F_d}{F_v} = \frac{\frac{1}{2} \rho v_x^2 A}{\mu \frac{\partial v_x}{\partial y} A} \sim \frac{\rho}{\mu} \frac{v_x^2}{\partial v_x / \partial y}. \quad (21)$$

Из этого выражения определить число Рейнольдса довольно сложно, поэтому сделаем два небольших допущения:

- 1) градиент $\partial v_x / \partial y$ не изменяется вдоль оси y .
- 2) возмущения потока жидкости имеют место только около профиля крыла на расстоянии K от него, где K — это **длина его хорды**.

Отсюда следует

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{v}{K} \quad (22)$$

и

$$Re = \frac{\rho v^2}{\mu v / K} = \frac{\rho}{\mu} v K. \quad (23)$$

Для воздуха значение $\mu = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ кг/(м} \cdot \text{с)}$, и оно не зависит от его давления и плотности (см. ниже). Однако отношение μ/ρ , называемое **кинематической вязкостью**, растет при уменьшении давления. При низких давлениях жидкости имеют большую кинематическую вязкость. Этим объясняется, почему вакуумные насосы нуждаются в трубах большого диаметра. При стандартных условиях кинематическая вязкость воздуха $\nu = 1/70\,000 \text{ м}^2/\text{с}$ ($\rho = 1,29 \text{ кг/м}^3$).

Таким образом, аэродинамические коэффициенты C_L и C_D являются функциями числа Рейнольдса. Измерения, которые проводятся на масштабированных моделях, не могут экстраполироваться без учета числа Рейнольдса. На рис. 13.14 приведены зависимости аэродинамических коэффициентов C_L и C_D от числа Рейнольдса для симметричного профиля NACA 0012. Здесь $C_{L \max}$ — это наибольшее значение C_L , которое оно может принимать во всем диапазоне углов атаки.

Следует отметить, что при проведении предварительных расчетов влияние числа Рейнольдса на аэродинамические коэффициенты можно не учитывать. Однако на последующих этапах анализа учет этих зависимостей необходим. По-

сколько скорость потока ветра зависит от высоты то, например, в крупных вертикально-осевых ветротурбинах скорость натекающего потока и соответственно число Рейнольдса изменяются по высоте лопасти.

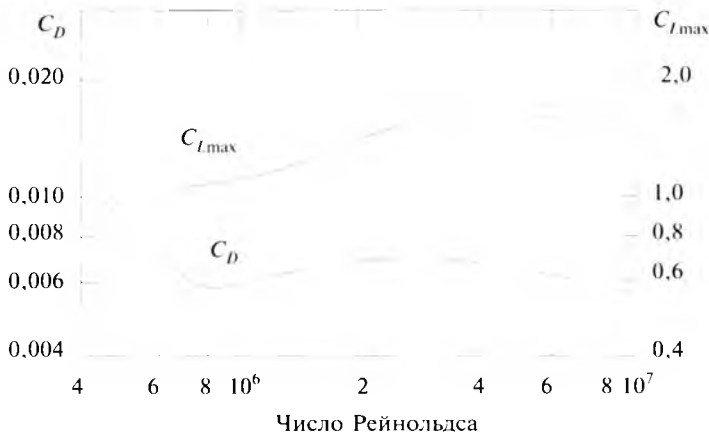


Рис. 13.14. Зависимость значений аэродинамических коэффициентов от числа Рейнольдса

Как правило, чем больше число Рейнольдса, тем больше отношение подъемной силы к силе сопротивления. Из этого следует, что ветротурбины большого размера потенциально более эффективны, чем малые ветротурбины.

Профиль с хордой 3 м, движущийся со скоростью 360 км/ч, имеет число Рейнольдса

$$Re = 7 \cdot 10^4 \cdot 100 \cdot 3 = 21 \cdot 10^6. \quad (24)$$

Если для измерения характеристик этого профиля использовать модель, имеющую хорду всего 0,3 м, то для того чтобы получить то же значение числа Рейнольдса, профиль надо будет продувать потоком воздуха со скоростью 3600 км/ч. Однако это значение скорости относится к сверхзвуковому течению, при котором результаты экспериментов не могут быть распространены на дозвуковые течения.

Существует ряд аэродинамических труб, в которых можно изменять плотность рабочего тела. Увеличение плотности обеспечивается за счет повышения статического давления. В таких трубах можно регулировать Re , изменяя плотность потока ρ , но нельзя изменять μ рабочего тела. Такое решение позволяет получать большие числа Рейнольдса на малых моделях при умеренных скоростях потока.



Пример.

Рассмотрим, почему μ газа не зависит от его давления и плотности.

После того, как произошло столкновение частиц изотропного газа, следующее столкновение произойдет на расстоянии l , равном длине свободного пробега молекулы. Таким образом, точка следующего столкновения будет располагаться на поверхности сферы радиусом l с центром в точке предыдущего столкновения. Площадь поверхности этой сферы пропорциональна l^2 . Поэтому можно предположить, что

$$\mu \sim vnl^2, \quad (25)$$

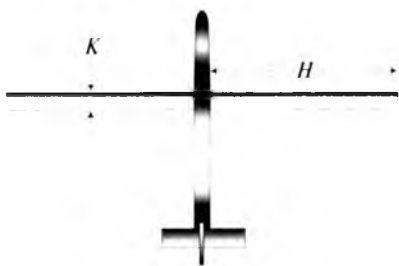
где v — частота столкновений молекул, а n — их концентрация. Однако длина свободного пробега l обратно пропорциональна концентрации, а частота столкновений пропорционально растет с ростом концентрации. Отсюда

$$\mu \sim n \times n. \quad (26)$$

т. е. μ не зависит от концентрации газа.

13.9. ОТНОСИТЕЛЬНОЕ УДЛИНЕНИЕ

Рассмотрим крыло прямоугольной формы. Отношение длины крыла H к его хорде K называется относительным удлинением AR .



$$AR \equiv \frac{H}{K} = \frac{H^2}{KL} = \frac{H^2}{A}. \quad (27)$$

Здесь A — это площадь поверхности крыла.

Следовательно, относительное удлинение может быть определено как отношение квадрата длины крыла к площади его поверхности. Это же определение может быть использовано и при рассмотрении профилированных (непрямоугольных) крыльев, размер хорды которых изменяется по длине лопасти.

Соппротивление, которое испытывает тело, движущееся в потоке жидкости, возникает из-за действия различных факторов. Идеально гладкое и бесконечно длинное крыло будет испытывать только **давление сопротивления**. Однако поверхность реального крыла не является идеально гладкой, поэтому вязкостные силы будут создавать **поверхностное сопротивление трения**.

Подъемная сила возникает из-за разности давлений, действующих на верхнюю и нижнюю сторону профиля. На свободном конце крыла возникает возможность перетекания потока из зоны высокого давления на нижней части профиля в зону низкого давления в верхней части профиля. Из-за этого на конце крыла обра-



зуется вихрь. При этом на создание вихря затрачивается часть энергии потока, натекающего на лопасть. Существование этого вихря создает дополнительное **индуцированное сопротивление**, действующее на профиль. Влияние индуцированного сопротивления можно уменьшить, если

- 1) увеличить число крыльев;
- 2) увеличить относительное удлинение крыла;
- 3) спрофилировать крыло так, чтобы хорда профиля около свободного конца крыла была достаточно короткой;
- 4) расположить на свободном конце крыла дополнительное сопротивление для перетекания потока из зоны высокого в зону низкого давления. Роль такого сопротивления могут играть дополнительные топливные баки, размещенные на концах крыльев.

На конце каждого крыла генерируется собственный вихрь. Энергетически более выгодно иметь много малых сходящих вихрей вместо одного большого, поскольку потери от вихреобразования пропорциональны площади, занимаемой вихрем. Легко заметить, что суммарная площадь нескольких малых вихрей меньше, чем площадь, занимаемая одним большим вихрем. Поэтому бипланы имеют меньшее индуцированное сопротивление, чем монопланы. Парящие птицы уменьшают индуцированное сопротивление, распуская перья во время полета, таким образом, на крыльях образуется большее количество выходных кромок.

Очевидно, что чем меньше хорда свободного конца крыла, тем меньше индуцированное сопротивление. У прямоугольных крыльев увеличивают длину H и уменьшают хорду K . Такие крылья имеют большее относительное удлинение и, следовательно, меньшее индуцированное сопротивление.

Профилированное крыло может иметь меньшую хорду профиля у свободного конца крыла, чем прямоугольное крыло такой же площади, а следовательно, оно будет иметь меньшее индуцированное сопротивление.

Планеры имеют длинные тонкие крылья для получения большого значения относительного удлинения. Индуцированные потери у таких крыльев меньше. У высокоскоростных самолетов **паразитное сопротивление**, связанное с сопротивлением узлов и агрегатов самолета, существенно превышает индуцированное сопротивление, поэтому стремиться к его снижению не имеет большого смысла, и для таких самолетов можно использовать крылья с малым относительным удлинением.

При продувке крыла производят измерение полной силы сопротивления, действующей на него. Измеренная сила включает в себя и индуцированную составляющую. Поэтому при обработке экспериментальных данных важно знать относительное удлинение крыла, на котором проводился эксперимент.



13.10. АНАЛИЗ ВЕТРОТУРБИН

Рассмотрим вертикально-осевую ветротурбину. При этом неважно, будет ли она типа Дарье или «Гиромилл». Введем правую ортогональную декартову систему координат, ось z которой будет сонаправлена с осью вращения машины, а ось x — со скоростью натекающего потока V .

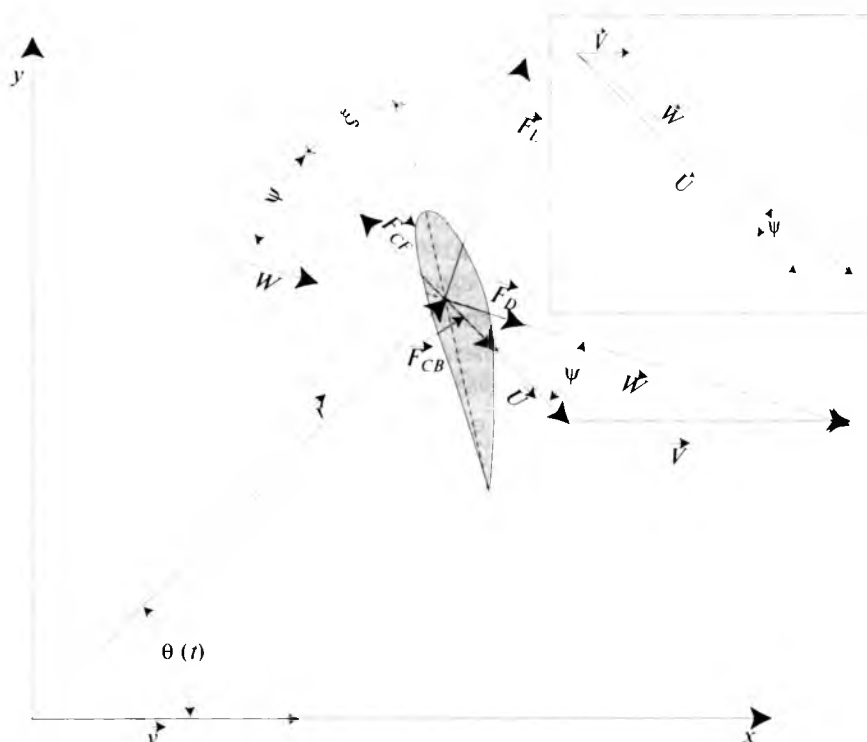


Рис. 13.15. Силы, действующие на крыло. Обычно скорость U гораздо больше, чем скорость V , но на данном рисунке для большей ясности картины мы принимаем их одинаковыми

Пусть сечение аэродинамического профиля находится в плоскости xy , а угол между хордой профиля и перпендикуляром к радиусу-вектору, проведенному к центру хорды от оси вращения ветроколеса, составляет ξ . Этот угол называется **углом установки профиля**. Он задается конструктором при проектировании ветроколеса. Угол установки может оставаться постоянным, а может изменять свое значение при вращении ветроколеса. В рассматриваемом случае примем его постоянным.

Угол поворота лопасти ветроколеса $\theta(t)$ — это угол между осью x и радиусом-вектором центра хорды лопасти. На рис. 13.15 наглядно изображены эти углы. В результате сложения векторов скорости натекающего потока V и окружной скорости лопасти U мы получим **относительную скорость** потока W . Таким образом, при отсутствии ветра относительная скорость потока, натекающего на лопасть, будет равна её окружной скорости U .

Угол атаки $\alpha = \psi + \xi$.

$$\vec{\omega} = \vec{k} \omega, \quad (28)$$

$$\vec{r} = r(\vec{i} \cos\theta + \vec{j} \sin\theta), \quad (29)$$

$$\vec{U} = -\vec{\omega} \times \vec{r} = - \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 0 & 0 & \omega \\ r \cos\theta & r \sin\theta & 0 \end{pmatrix} = U(\vec{i} \sin\theta - \vec{j} \cos\theta), \quad (30)$$

$$\vec{W} = \vec{U} + \vec{V} = \vec{i}(V + U \sin\theta) - \vec{j}U \cos\theta, \quad (31)$$

$$W = \sqrt{V^2 + U^2 \sin^2\theta + 2UV \sin\theta + U^2 \cos^2\theta} = \sqrt{V^2 + U^2 + 2UV \sin\theta} \equiv \Gamma V, \quad (32)$$

где

$$\Gamma \equiv \sqrt{1 + \frac{U^2}{V^2} + 2 \frac{U}{V} \sin\theta}, \quad (33)$$

$$\vec{U} \vec{W} = (U \sin\theta)(V + U \sin\theta) + U^2 \cos^2\theta = U^2 + UV \sin\theta = UV \cos\psi, \quad (34)$$

откуда

$$\cos\psi = \frac{U^2 + UV \sin\theta}{UW} = \frac{U + V \sin\theta}{\sqrt{V^2 + U^2 + UV \sin\theta}} = \frac{U}{V} \frac{V + \sin\theta}{\Gamma}. \quad (35)$$

Для заданной скорости ветра V и угловой скорости ветроколеса ω , отношение U/V будет постоянным. Величина Γ и угол ψ зависят от угла поворота лопасти θ . Следовательно, угол атаки постоянно изменяется, кроме того случая, когда скорость натекающего потока равна нулю.

Таким образом, если мы зададимся отношением U/V и примем, что скорость натекающего потока равна V , то для каждого положения лопасти θ можно определить угол атаки α и относительную скорость потока W . Подставляя полученные значения W и α в формулы (36) и (37), найдем значения сил, действующих на лопасть.



Подъемная сила

$$F_L = \frac{1}{2} \rho W^2 A_p C_L. \quad (36)$$

Сила сопротивления

$$F_D = \frac{1}{2} \rho W^2 A_p C_D. \quad (37)$$

Здесь A_p — площадь лопасти ветроколеса.

Заметим, что подъемная сила F_L перпендикулярна относительной скорости потока W в плоскости xu , а сила сопротивления F_D параллельна W . Проецируя подъемную силу F_L на нормаль к радиусу-вектору, мы получаем её составляющую F_{LC} . Эта составляющая создаёт крутящий момент на ветроколесе. Аналогичная проекция силы сопротивления F_D создает момент сопротивления, действующий в обратном направлении.

Суммарный момент, действующий на ветроколесо

$$\Upsilon = r (F_{CF} - F_{CB}); \quad (38)$$

$$F_{CF} - F_{CB} = F_L \sin \psi - F_D \cos \psi = \frac{1}{2} \rho W^2 A_p (C_L \sin \psi - C_D \cos \psi). \quad (39)$$

Отсюда

$$\Upsilon = \frac{1}{2} \rho W^2 A_p (C_L \sin \psi - C_D \cos \psi) = \frac{1}{2} \rho W^2 A_p [\Gamma^2 (C_L \sin \psi - C_D \cos \psi)]. \quad (40)$$

Среднее значение крутящего момента, действующего на ветроколесо, за один оборот

$$\langle \Upsilon \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \Upsilon(\theta) d\theta. \quad (41)$$

В выражении для определения Υ от угла поворота лопасти θ зависят только его составляющие, находящиеся в скобках. Зададимся величиной D следующим образом:

$$D \equiv \Gamma^2 (C_L \sin \psi - C_D \cos \psi), \quad (42)$$

$$\langle D \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} D d\theta, \quad (43)$$

$$\langle \Upsilon \rangle = \frac{1}{2} \rho V^2 A_p r \langle D \rangle. \quad (44)$$

Отсюда мощность, снимаемая с ротора ветроколеса,

$$P_D = \omega \langle \Upsilon \rangle N. \quad (45)$$

Здесь N — число лопастей ветроколеса. Ометаемая площадь ветроколеса (см. рис. 13.16)

$$A_t = 2rH, \quad (46)$$

площадь лопасти

$$A_p = KH, \quad (47)$$

где H — длина лопасти, а K — её хорда.

Компактность ветротурбины

$$S = \frac{NA_p}{A_t} = N \frac{K}{2r}, \quad (48)$$

Располагаемая мощность ветрового потока

$$P_A = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho V^3 A_t. \quad (49)$$

Его эффективность

$$\eta = \frac{P_D}{P_A} = \frac{\frac{1}{2} \rho V^2 A_p r \omega \langle D \rangle}{\frac{1}{2} \rho V^3 A_t \frac{16}{27}} = \frac{27}{16} \frac{U}{V} \langle D \rangle S. \quad (50)$$

Данная формула для определения эффективности ветроколеса верна только в первом приближении. Она не учитывает паразитные потери в результате трения, а также потери, связанные с вихреобразованием. Кроме того, она не учитывает взаимного влияния лопастей. Уравнение (50) позволяет утверждать только то, что при увеличении компактности ветроколеса S его эффективность растет.

Заметим, что произведение $U/V \langle D \rangle$ есть функция от отношения U/V .

Значения $\langle D \rangle$ могут быть получены численными методами для различных углов атаки, если мы располагаем информацией об аэродинамических коэффициентах профиля C_L и C_D .

Попробуем графически проанализировать зависимость произведения $U/V \langle D \rangle$ от отношения U/V . Рассмотрим ситуацию, когда скорость $U = 0$. Видно, что вне зависимости от значений $\langle D \rangle$ (кроме бесконечности) это произведение должно быть равно нулю.

Когда $U = 0$, $\Gamma = 1$. Из уравнения (35) $\cos \psi = \sin \theta$ и $\sin \psi = \cos \theta$. Отсюда

$$D = C_L \cos \theta - C_D \sin \theta \quad (51)$$

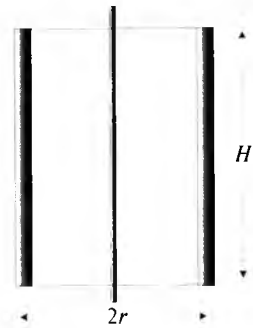


Рис. 13.16. Относительное удлинение лопастей ветротурбины



Следовательно, если считать C_D и C_L постоянными,

$$\langle D \rangle = 0, \quad (52)$$

потому что средние значения $\cos \theta$ и $\sin \theta$ равны нулю. Таким образом, поскольку крутящий момент пропорционален $\langle D \rangle$, то он равен нулю. То есть у данного типа ветроколеса отсутствует стартовый момент и, для того чтобы такое ветроколесо заработало, необходимо предварительно придать ему вращение. Чтобы запустить такое ветроколесо, на одном валу с ним можно установить небольшой ротор Савониуса. В действительности значения коэффициентов C_D и C_L зависят от угла установки лопасти θ , и поэтому уравнение (51) мы можем рассматривать только в качестве первого приближения.

Когда $U \rightarrow \infty$, тогда $W \rightarrow U$ и $\psi \rightarrow 0$. Из уравнения (42) определяем

$$D = \Gamma^2 (C_L \sin \psi - C_D \cos \psi) - \Gamma^2 C_D,$$

т. е. для больших значений отношения U/V величина $D < 0$ и, следовательно, $U/V \langle D \rangle < 0$.

Это значит, что при большой частоте вращения такое ветроколесо будет иметь отрицательный крутящий момент, т. е. оно будет тормозиться. Отсюда следует, что эффективность ветроколеса имеет максимум в интервале $0 < U/V < \infty$.

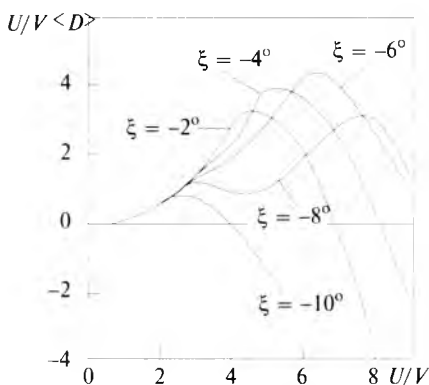


Рис. 13.17. Характеристики профиля Göttingen 420

На рис. 13.17 представлена расчетная зависимость произведения $U/V \langle D \rangle$ от U/V при различных углах установки профиля ξ . Для расчетов использовался профиль Göttingen 420. Можно видеть, что оптимальный угол установки, при котором имеет место максимальное значение произведения $U/V \langle D \rangle$, равен -6° . Симметричные профили имеют лучшие параметры при угле установки $\xi = 0$.

Для $\xi = -6^\circ$ произведение $U/V \langle D \rangle$ равно 4,38 при $U/V = 6,5$. В данном случае эффективность ветроколеса

$$\eta_{\max} = 7,39S. \quad (53)$$

Нетрудно обратить внимание на то, что при компактности S больше 0,135 эффективность ветроколеса превышает единицу. Из этого определенно следует, что существует ограничение по значению компактности S , при превышении которого выражение (53) не работает. На рис. 13.18 представлены реальные расчетные зависимости эффективности ветроколеса от компактности S . Последняя получена на основе более сложной аэродинамической модели. Линейная зависимость по уравнению (53) представлена на рисунке штриховой линией. Видно, что линейная зависимость эффективности справедлива лишь в интервале S 0–0,1.



Рис. 13.18. Зависимость эффективности ветроколеса от компактности S

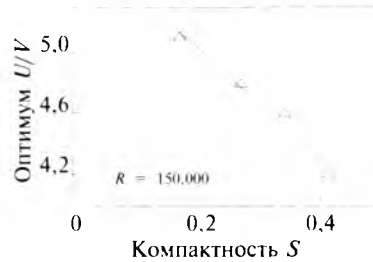


Рис. 13.19. Зависимость оптимума U/V от компактности (экспериментальные данные, полученные для ротора Дарье диаметром 2 м)

На рис. 13.18 треугольниками показаны экспериментальные данные, полученные на уменьшенной модели ветроколеса. Значения эффективности, полученные экспериментально, оказались примерно в 2 раза меньше теоретических. Это можно объяснить тем, что теоретическая модель не учитывала аэродинамического влияния лопастей одной на другую. Так, при увеличении компактности ветроколеса S возрастает вероятность того, что лопасть ветроколеса может попасть в аэродинамический след от другой лопасти. Следовательно, оптимальное значение U/V уменьшается при увеличении компактности.

На рис. 13.19 показаны результаты экспериментальных исследований зависимости оптимума U/V от компактности. Если провести линейную экстраполяцию данных до $S = 1$, получим оптимальное значение $U/V \approx 0,7$.

Анализируя зависимость U/V от S можно сказать, что при увеличении компактности S частота вращения ветроколеса будет снижаться, а действующий момент будет увеличиваться. При этом эффективность изменяется слабо. Увеличение



С иногда называют включением «понижающей передачи» на ветроколесе. Если считать, что стоимость ветротурбины пропорциональна её массе, а следовательно, и её компактности, то можно прийти к выводу о предпочтительном использовании ветроколеса с небольшими значениями компактности.

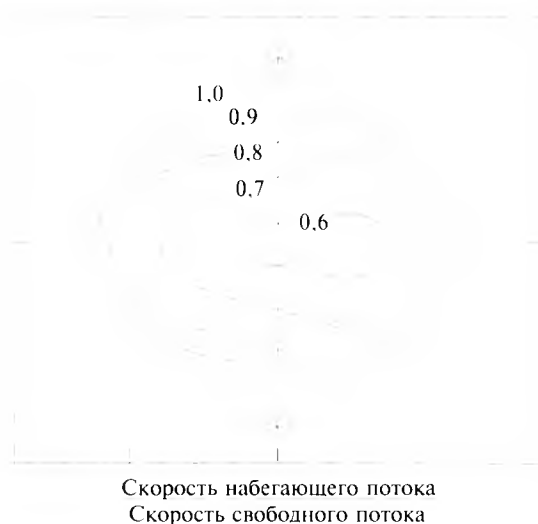


Рис. 13.20. Изменение скорости потока в роторе Дарье диаметром 2 м

Хотя выведенные уравнения и дают нам представление о том, что происходит при работе ветроколеса, но они все-таки достаточно далеки от точного описания происходящих процессов. Среди не рассмотренных выше факторов, которые необходимо учитывать при выводе точных уравнений для расчета параметров ветроколеса, можно назвать:

- 1) потери на трение в подшипниках;
- 2) затраты энергии на образование вихрей, сходящих с конца лопасти;
- 3) уменьшение скорости потока, так как часть его энергии передается машине. Таким образом, средняя скорость ветрового потока, натекающего на лопасти, меньше скорости свободного потока. Соответственно меньше, чем «предсказывают» приведенные выше формулы, должна быть и вырабатываемая ветроустановкой мощность.

Однотрубчатые модели учитывают уменьшение средней скорости потока при протекании его через ветроколесо. Однако эти модели не учитывают изменение скорости потока поперек ветроколеса. Более детально особенности ветрового потока рассматриваются в **многотрубчатых** моделях.



На рис. 13.20 показано экспериментально измеренное распределение отношения скорости набегающего потока к скорости свободного потока в плоскости сечения ротора Дарье диаметром 2 м. Использование многотрубчатых моделей приводит к результатам расчета, близким к реальным. Об этом свидетельствуют расчетные и экспериментальные данные (рис. 13.21). Однако и многотрубчатые модели не являются идеальными и нуждаются в дальнейшем совершенствовании;

- 4) точность расчетов возрастает, если учитывать влияние числа Рейнольдса. На рис. 13.22 показано влияние числа Рейнольдса на эффективность ветроколеса. Эксперименты показывают, что, чем больше число Рейнольдса, тем эффективнее работает ветроколесо.

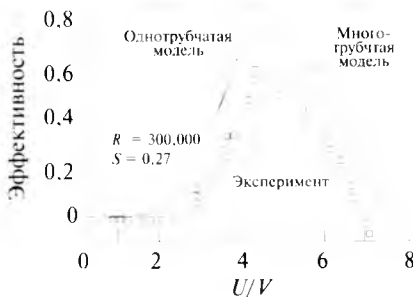


Рис. 13.21. Эффективности полученная расчетным путем, экспериментальные данные.

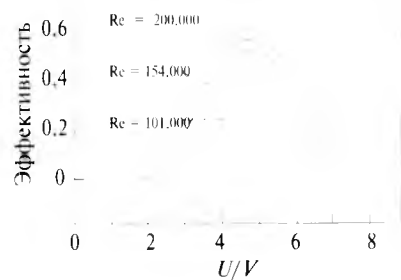


Рис. 13.22. Влияние числа Рейнольдса на эффективность ветроколеса

13.11. ОТНОСИТЕЛЬНОЕ УДЛИНЕНИЕ ЛОПАСТЕЙ ВЕТРОКОЛЕСА

В предыдущем параграфе относительное удлинение лопастей ветроколеса типа «Гиромилл», AR_{turb} было определено следующим образом (см. рис. 13.16):

$$AR_{\text{turb}} = \frac{H}{2r} = \frac{A_r}{4r^2} = \frac{H^2}{A_r}, \quad (54)$$

Оно, конечно, отличается от относительного удлинения крыла самолета, которое определялось как

$$AR_w = \frac{H}{K}, \quad (55)$$

где K — хорда крыла. Поскольку компактность $S = NK/2r$, то относительное удлинение крыла самолета можно записать как $AR_w = HN/(2rS)$. Однако относительное удлинение лопастей ветроколеса $AR_{\text{turb}} = H/2r$, следовательно,



$$AR_{\text{turb}} = \frac{S}{N} AR_w. \quad (56)$$

Таким образом, при постоянных значениях N и S относительное удлинение лопастей ветроколеса пропорционально относительному удлинению крыла. Как мы уже знаем, концевые аэродинамические потери крыла самолета уменьшаются при увеличении его относительного удлинения, следовательно, эффективность ветроколеса также будет расти при увеличении относительного удлинения его лопастей AR_{turb} .

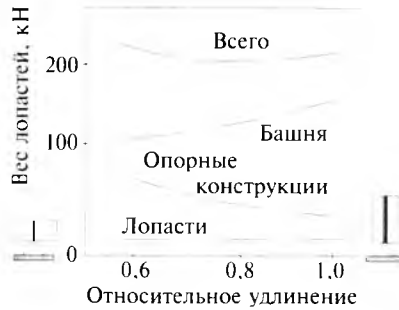


Рис. 13.23. Влияние относительного удлинения на вес ветротурбины. Измерения на ветротурбине мощностью 120 кВт типа «Гиромилл»

Но для того чтобы обеспечить большее относительное удлинение, необходимо иметь более длинные лопасти, а значит, нужно делать более высокую башню. Из соотношения (48) следует, что если ометаемая площадь A_v (мощность) и компактность S (эффективность) сохраняются постоянными, то в первом приближении масса лопастей остается неизменной, поскольку A_p постоянна. Масса башни растет непропорционально её высоте, поскольку для устойчивости конструкции нижнее сечение башни требуется делать больше, чем верхнее. С другой стороны, опоры, которые поддерживают лопасти, становятся короче при увеличении относительного удлинения лопастей ветроколеса AR_{turb} . В результате суммарный вес ветроустановки в широком диапазоне значений относительного удлинения лопастей практически не изменяется (рис. 13.23).

13.12. ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ СИЛЫ

Рассмотрим некоторое сечение лопасти, масса которой равна M . Вес лопасти Mg (g — ускорение свободного падения). Центробежная сила, действующая на сечение при вращении ветроколеса,

$$F_c = \frac{MU^2}{r} = M\omega^2 r. \quad (57)$$

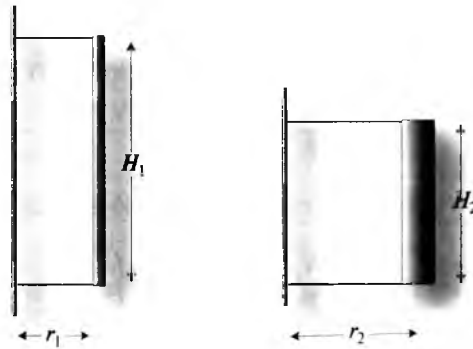


Рис. 13.24. Две ветротурбины, имеющие одинаковую ометаемую площадь и разные значения относительного удлинения лопастей

Отношение центробежной силы к весу

$$\frac{F_c}{W} = \frac{\omega^2 r}{g}. \quad (58)$$

В ветроколесе, вращающемся с частотой 100 об/мин ($\omega = 10,5$ рад/с), на сечение лопасти действует центробежная сила, которая в 55 раз больше его веса, что нельзя не учитывать при проектировании ветротурбин. Встает вопрос, как влияет относительное удлинение лопастей на центробежные силы? Сравним две ветротурбины с одинаковыми ометаемыми площадями. В том случае, если они имеют одинаковую компактность и в их лопастях используются одинаковые профили, эти ветроколеса при одинаковом отношении U/V будут вырабатывать одинаковую мощность. Если они имеют разное относительное удлинение, то должно выполняться соотношение

$$r_1 H_1 = r_2 H_2. \quad (59)$$

Центробежная сила на единицу длины лопасти

$$F_c = \frac{MU^2}{r}, \quad (60)$$

где M — удельная масса лопасти (кг/м). Отношение центробежных сил этих ветроколес

$$\frac{F_{c1}}{F_{c2}} = \frac{M_1 r_2}{M_2 r_1}. \quad (61)$$

Если считать лопасти ветроколес сплошными (без внутренних полостей), то удельную массу лопасти (приведенную к единице длины) можно считать пропорциональной квадрату хорды лопасти K . В более общем случае



$$M = bK^a, \quad (62)$$

где a — показатель степени, зависящий от конструкции ветроколеса. Отсюда

$$K = \left(\frac{M}{b} \right)^{1/a}. \quad (63)$$

Так как ветротурбины имеют одинаковую компактность $NK/2r$, то

$$\frac{N_1}{2r_1} \left(\frac{M_1}{b} \right)^{1/a} = \frac{N_2}{2r_2} \left(\frac{M_2}{b} \right)^{1/a}, \quad (64)$$

$$\frac{M_1}{M_2} = \left(\frac{N_2 r_1}{N_1 r_2} \right)^a, \quad (65)$$

$$\frac{F_{c1}}{F_{c2}} = \left(\frac{N_2}{N_1} \right)^a \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{a-1}, \quad (66)$$

и если ветротурбины имеют одинаковое число лопастей, то

$$\frac{F_{c1}}{F_{c2}} = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{a-1}. \quad (67)$$

Из приведенных формул следует, что при любом $a > 1$, чем больше радиус, тем больше центробежная сила, действующая на лопасть. В реальных конструкциях уменьшить значение показателя a сложно, в связи с чем предпочтение отдается увеличению относительного удлинения.

Наличие больших центробежных сил в ветроколесе типа «Гиромилл» является большой проблемой при его проектировании. Однако этих проблем в вертикально-осевых машинах можно избежать, если использовать ротор типа Дарье яйцеобразной формы (см. п. 13.2.2).

13.13. РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЕТРОТУРБИНЫ

Рассмотрим вертикально-осевую ветротурбину с характеристиками, описанными ниже.

Будем считать, что приведенные в табл. 13.1 характеристики ветроколеса соответствуют рабочим числам Рейнольдса, а момент на роторе ветроколеса подчиняется соотношению

$$\gamma_L = 2000\omega. \quad (68)$$

Момент зависит от угловой скорости ветроколеса, поэтому значение угловой скорости мы можем варьировать. Скорость ветра также является изменяющимся параметром. Примем скорость натекающего потока $V = 10$ м/с.

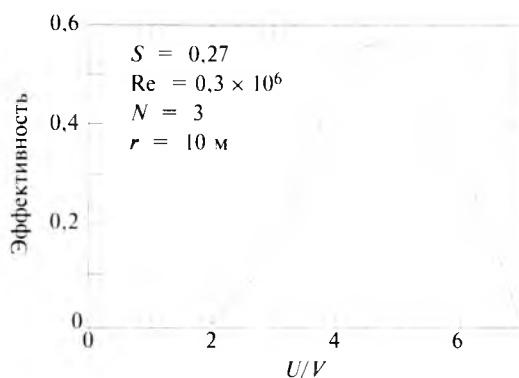
Таблица 13.1. Характеристики ветротурбины

Число лопастей N	3
Высота лопасти H	16
Радиус r	10 м
Компактность S	0,27
Расположение	На уровне моря
Характеристики ветроколеса	См. рис. 13.25 и табл. 13.2

Рассмотрим следующие вопросы:

1. Какова рабочая частота вращения ветроколеса?
2. Какая мощность передается на ротор?
3. В каком диапазоне чисел Рейнольдса работает ветроколесо?
4. Какова эффективность ветротурбины?

Построим график зависимости эффективности ветроколеса от отношения U/V (рис. 13.25). При построении этого графика использовались данные из табл. 13.2.

Рис. 13.25. График зависимости эффективности ветроколеса от отношения U/V

Теперь можно построить зависимость крутящего момента от угловой скорости

$$\varpi = \frac{U}{r} = \frac{U}{V} \frac{V}{r} = \frac{U}{V}. \quad (69)$$

Рассмотрим это на наглядном примере, когда отношение $V/r = 1$. Определим следующие величины

$$A_v = 2rH = 320 \text{ м}^2, \quad (70)$$



$$\rho = 1.29 \text{ кг} \cdot \text{м}^3, \quad (71)$$

$$P_D = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho V^3 A_t \eta = 122\,000 \eta, \quad (72)$$

$$\Upsilon = \frac{P_D}{\omega} = 122\,000 \frac{\eta}{U V}. \quad (73)$$

Заметим, что Υ — это полный момент на роторе ветроколеса, а не, как в предыдущей главе, момент силы, действующей на участок лопасти.

Таблица 13.2. Зависимость
эффективности ветроколеса
от отношения U/V

U/V	Эффективность
2,0	0,00
2,2	0,02
2,4	0,05
2,6	0,08
2,8	0,12
3,0	0,15
3,5	0,33
4,0	0,49
4,5	0,56
5,0	0,53
5,5	0,44
6,0	0,33
6,5	0,17
7,0	0,00

Используя представленные в табл. 15.2 данные, легко рассчитать η для любого отношения U/V (или для любой частоты ω). Графическая зависимость Υ от ω показана на рис. 13.26. На том же графике показана зависимость нагрузки на ротор Υ_l от его частоты вращения. Эти графики имеют пересечение в точках A и B . Точка A является неустойчивой, поскольку при небольшом увеличении скорости момент на роторе будет превышать момент от нагрузки и ветроколесо начнет разгоняться. В то же время при небольшом уменьшении скорости момент нагрузки будет больше крутящего момента и ветроколесо будет тормозиться. Точка B соответствует устойчивой работе ветроколеса: при увеличении скорости ветроколесо будет затормаживаться, а при её уменьшении, наоборот, разгоняться за счет разности моментов.

В устойчивой точке B угловая скорость равна 5,4 рад/с, что эквивалентно 0,56 об/с или 52 об/мин. Генерируемая мощность

$$P = \Upsilon \omega = 2000 \omega^2 = 58\,300 \text{ Вт}. \quad (74)$$

Эффективность ветроколеса при угловой скорости $\omega = 5,4$ рад/с равна 0,46. Компактность

$$S = \frac{NK}{2r}; \quad K = \frac{2rS}{N} = 1,8 \text{ м}. \quad (75)$$

Число Рейнольдса

$$\text{Re} = 70\,000 WK \approx 70\,000 UK = 6,8 \cdot 10^6. \quad (76)$$

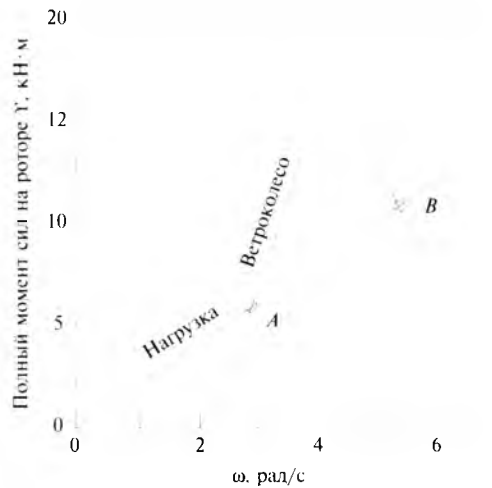


Рис. 13.26. Зависимость Y от угловой скорости ветроколеса ω

13.14. ЭФФЕКТ МАГНУСА

В водной части к данной главе уже говорилось, что в ветроэнергетике может использоваться **эффект Магнуса**, состоящий в возникновении подъемной силы при обтекании движущимся потоком вращающихся цилиндров. Аналогичная сила действует и на летящий вращающийся мяч. Это легко заметить во время футбольного матча, когда закрученный мяч движется по искривленной траектории.

Рассмотрим обтекание потоком воздуха вращающегося цилиндра.

На некотором расстоянии от цилиндра поток невозмущен и его скорость равна скорости ветра. Однако в точке a на поверхности цилиндра (рис. 13.27) скорость потока направлена противоположно скорости невозмущенного потока. Это имеет место потому, что скорость потока в точках контакта с поверхностью цилиндра равна скорости самого цилиндра в этих точках.

На противоположной стороне цилиндра, в точке b , скорость потока имеет то же направление, что и скорость невозмущенного потока, но больше её по абсолютному значению.

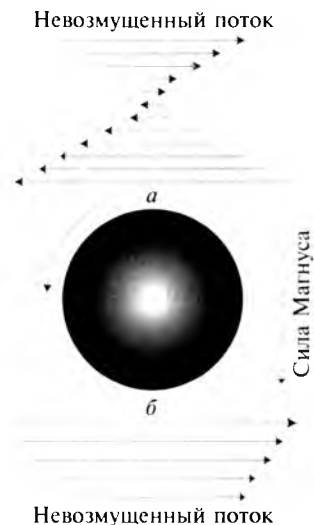


Рис. 13.27. Возникновение боковой силы в результате образования градиента скоростей при обтекании потоком ветра вращающегося цилиндра



Отсюда видно, что средняя скорость натекающего на цилиндр потока на стороне b будет больше, чем на стороне a . Тогда по закону Бернулли на стороне b , где будет большая скорость, давление окажется меньше, чем на стороне a . Следовательно, по направлению от a к b на цилиндр будет действовать сила. Возникновение аэродинамической силы при обтекании вращающегося тела потоком воздуха, называется эффектом Магнуса. Эта сила пропорциональна векторному произведению $\vec{\Omega} \times \vec{V}$, где $\vec{\Omega}$ — угловая скорость цилиндра, а $\vec{V}$ — скорость натекающего потока.

ЗАДАЧИ

13.1. Для некоторого места, расположенного на уровне моря, на основе анемометрических измерений в течение года на высоте 10 м были получены следующие статистические данные по скоростям ветра:

Число часов	Скорость, м/с
90	25
600	20
1600	15
2200	10
2700	5
Оставшееся время	0

Для упрощения можно считать, что внутри указанных промежутков времени скорость ветра постоянна. Хотя изменение скорости и зависит от отношения высот в степени $1/7$, в данном случае примем, что скорость во всех точках ветроколеса равна скорости на его оси.

Характеристики ветроколеса:

эффективность — 70%,
стоимость — 150 долл./м²,
удельная масса — 100 кг/м².

Удельные показатели приведены к площади ометаемой ветроколесом поверхности.

Если h — высота башни, а M — масса ветроколеса, установленного на ней, то стоимость башни C_T определяется по формуле

$$C_T = 0,05hM.$$

В условиях поставленной задачи необходимо определить следующее. Какова должна быть ометаемая площадь ветроколеса, для того чтобы среднее значение



снимаемой мощности было равно 10 кВт? Какой при этом будет пиковая мощность, снимаемая с генератора? Какой должна быть высота башни, исходя из условий наибольшей экономичности конструкции?

Пренебрегая эксплуатационными затратами и предполагая размер банковского процента за кредит равным 18 % годовых, рассчитайте стоимость 1 МВт·ч полученной энергии?

Оцените, как изменится мощность установки, если ее расположить в районе г. Ла Паз (Боливия) на высоте 4000 м над уровнем моря (распределение скоростей ветра принять тем же, что в таблице). При этом учтите изменение атмосферного давления, которое экспоненциально уменьшается до нуля при увеличении высоты. Верхнюю границу атмосферы принять равной 8000 м над уровнем моря.

13.2. На гидроэлектростанции используются электрогенераторы общей мощностью 1 ГВт. Коэффициент использования установленной мощности гидроэлектростанции принять равным 50 % (за год вырабатывается лишь половина той энергии, которую теоретически можно было бы получить). Напор гидроэлектростанции равен 80 м, а суммарная эффективность установленных на ней турбин и генераторов равна 97 %.

Каким должен быть средний расход реки ($\text{м}^3/\text{с}$), чтобы обеспечить заданную мощность 1 ГВт?

В связи с промышленным развитием региона желательно увеличить КИУМ гидроэлектростанции до 51 %, однако оказалось, что для этого не имеется достаточного количества воды. Тогда было принято решение об использовании водоподъемных ветротурбин для закачки дополнительной воды в напорный водоем с нижнего бьефа (на высоту 80 м).

Результаты исследования ветрового режима данной местности представлено ниже:

$\langle v \rangle$, м/с	Θ
5	0,15
7	0,45
10	0,3
12	0,1

Здесь $\langle v \rangle$ — средняя скорость ветра в третьей степени, а Θ — доля общего времени. Номинальный режим работы относится к скорости $\langle v \rangle = 12$ м/с.

Предположите, что стоимость ветроустановки в расчете на 1 м^2 ометаемой площади ветроколеса составляет 10 долл. Удельная стоимость генератора 0,05 долл./Вт. Эффективность ветротурбины на номинальном режиме работы равна 0,7, эффективность генератора при этом 0,95.



Какую ометаемую площадь должно иметь ветроколесо, для того чтобы возможно было увеличить фактор использования гидростанции до 51 % (эффективность насосов 95 %)? Какова стоимость 1 МВт · ч электроэнергии генерируемой ветроколесом? Ветроустановка работает на уровне моря.

13.3. Рассмотрим ветротурбину, установленную на уровне моря, где местность характеризуется следующим статистическим распределением скорости ветра:

V , м/с	Доля времени, %
0	30
3	30
9	30
12	8
15	2

Для упрощения задачи примите, что в указанные периоды времени ветер дует с постоянной скоростью.

Характеристики ветроколеса:

эффективность (включая генератор) — 0,8,

стоимость ветроколеса — 200 долл./м² ометаемой площади,

удельная стоимость генератора — 200 долл./кВт.

Система долж на быть спроектирована таким образом, чтобы генератор выходил на номинальный режим при скорости ветра 15 м/с. Рассмотрите также вариант выхода генератора на номинальный режим при скорости 12 м/с. В последнем случае, когда скорость будет превышать установленный предел 12 м/с, установка должна выходить во флюгерный режим и полностью останавливаться. Такие же расчеты должны быть выполнены для номинальной скорости 9 м/с и т. д.

Номинальная мощность ветроустановки 1 МВт. При проектировании ветроколеса должна быть проведена его оптимизация по номинальной скорости ветра с целью получения минимальной цены вырабатываемой за год электроэнергии.

Какой должна быть ометаемая площадь ветроколеса? Какова стоимость вырабатываемой электроэнергии?

13.4. Для решения этой задачи нужно иметь программируемый калькулятор или компьютер. Рассмотрим аэродинамический профиль, имеющий следующие характеристики:

$$C_l = 0,15\alpha,$$

$$C_D = 0,015 + 0,015|\alpha|.$$



где α — угол атаки. Допустимый диапазон изменения угла атаки $-15^\circ < \alpha < 15^\circ$. В данной задаче будем рассматривать ветроустановку с вертикальной осью вращения, радиус расположения лопастей 10 м. Угол установки лопастей ветроколеса нулевой.

Рассчитайте и изобразите на рисунке зависимость угла атаки α и силы сопротивления D от угла поворота ветроколеса θ . Примите значение быстроходности ветроколеса $U/V = 6$. Сведите полученные данные по углам атаки в таблицу. Диапазон изменения угла поворота θ от 0 до 360° с шагом 30° (т. е. таблица должна быть построена для 12 значений угла θ). Будьте внимательны при определении знака угла атаки. Зачастую ошибки в вычислениях связаны именно с этим. Определите среднее значение силы аэродинамического сопротивления $\langle D \rangle$.

13.5. В районе Азолия на о. Анемос ветры ведут себя своеобразно. Каждый день в этой местности ровно в 6:00 по местному времени абсолютно нет ветра. По этому временному затишью местные жители даже могут сверять часы. Затем с течением времени наблюдается линейное увеличение его скорости, которая достигает максимального значения 8 м/с ровно в 22:00. После этого скорость линейно уменьшается до наступления утреннего затишья.

В этой местности установлена вертикально-осевая ветротурбина. Высота лопастей ветроколеса 30 м. Относительное удлинение ветротурбины 0,8, а её эффективность с учетом эффективности генератора равна 0,5.

Чему равно среднее значение электрической мощности, вырабатываемой ветроустановкой?

Какова пиковая мощность?

Ветроустановка снабжена системой аккумулирования электроэнергии, эффективность которой условно будем считать равной 100 %. Какое количество энергии должно быть изначально запасено в аккумуляторах, если запуск ветроколеса будет произведен в 6:00 по местному времени, а электрическая нагрузка со стороны потребителей постоянна и равна средней мощности ветроустановки? Сколько часов в день будет происходить зарядка аккумуляторов, т. е. мощность, вырабатываемая ветроустановкой, будет больше потребляемой мощности?

Заметим, что в данном случае нагрузка подключена непосредственно к системе аккумулирования. Это один из наиболее простых способов решения данной проблемы. На практике лучшим был бы вариант, когда нагрузка была бы подключена к ветроустановке напрямую, а излишек генерируемой мощности поступал бы на аккумулятор.

13.6. Рассмотрим вертикально-осевую ветротурбину. Ометаемая площадь ветроколеса ветротурбин такого типа имеет прямоугольную форму. Эффективность ветротурбины зависит от отношения U/V следующим образом:



$$\eta = 0,5 - (1/18) (U/V - 5)^2.$$

Ометаемая площадь ветроколеса 10 м^2 . Относительное удлинение лопастей равно 0,8. Скорость натекающего ветра 40 км/ч .

Чему равен максимальный момент, который можно получить на роторе этого ветроколеса?

Какая при этом будет частота вращения ротора и мощность, передаваемая на нагрузку?

Чему равен радиус ветроколеса и высота его лопастей?

Определите мощность ветроколеса в случае, когда момент на роторе γ_L ($\text{Н} \cdot \text{м}$) имеет следующую зависимость от частоты вращения ω :

$$\gamma_L = 1200/\omega.$$

Чему равна частота вращения ветроколеса?

13.7. Фирме, занимающейся проектированием ветроустановок, было дано задание изучить возможности использования ветрового потенциала местности на северо-востоке Бразилии. На первом этапе требуется быстрая приближенная оценка всех параметров. Для расчета эффективности воспользуйтесь уравнением (48). Расчет провести для оптимального отношения U/D . Для аэродинамического профиля рассматриваемого ветроколеса это отношение будет равно 4,38.

В рассматриваемой местности ветры дуют практически с постоянной скоростью, которая равна 14 узлам . Это значение было получено при измерениях, произведенных с помощью анемометра, расположенного на высоте 3 м .

Планируется создать ветроферму из ветроустановок, имеющих единичную мощность 1 МВт .

Исходные данные:

- а) должны быть использованы трехлопастные ветроустановки с ротором типа «Гиромилл»;
- б) эффективность ветротурбин 80% ;
- в) при профилировании лопастей используется профиль Göttingen 420 (см. рисунок). Для расчета эффективности воспользуйтесь простейшей формулой, приведенной в этой главе;
- г) относительное удлинение лопастей ветротурбины $0,8$;
- д) ветроколесо имеет полые алюминиевые лопасти. Их масса составляет 25% массы, которую они имели бы, если бы были сплошными (в действительности алюминий редко используют в качестве конструкционного материала лопастей ветроколеса из-за его относительно невысокой усталостной прочности. Чаще всего для конструирования лопастей ветроколеса применяют композитные материалы);



- е) принять, что общая масса всей ветроустановки в 3 раза больше, чем суммарная масса её лопастей.
ж) удельную стоимость ветротурбины принять 1 долл./кг.

Требуется определить:

- 1) ометаемую площадь ветроколеса;
- 2) длину хорды лопасти;
- 3) массу лопасти;
- 4) число Рейнольдса при оптимальном значении отношения U/V ;
- 5) частоту вращения ветроколеса при оптимальном значении U/V ;
- 6) момент на роторе ветроколеса при данных условиях;
- 7) напряжение в опорах лопастей ветроколеса; каждая лопасть имеет две горизонтальные опоры;
- 8) удельную стоимость установки (долл./кВт) и стоимость 1 кВт·ч генерируемой электроэнергии.



13.8. На плывущую яхту действует сила вязкого сопротивления воды (H)

$$F = \alpha W^2,$$

где W — скорость яхты, а $\alpha = 80$ кг/м.

На яхте развернут парус площадью 10 м^2 , коэффициент сопротивления которого равен 1,2 при попутном ветре.

Скорость ветра равна 40 км/ч .

Какую скорость будет иметь яхта при движении по ветру? Чему равна мощность, которую ветер затрачивает на движение яхты? Чему равен коэффициент использования доступной энергии ветра для этого паруса?

13.9. Вертикально-осевая ветротурбина с ротором типа «Гиромилл» имеет коэффициент использования доступной энергии ветра 50 %. Длина лопастей ветроколеса $H = 100 \text{ м}$, относительное удлинение лопастей ветротурбины 0,8.

Расстояние от земли до нижней кромки лопасти 10 м . На этой высоте ветер имеет скорость 15 м/с . Известно, что скорость ветра увеличивается с ростом высоты в степени $1/7$.

Приняв, что ветроустановка установлена на высоте уровня моря, необходимо определить её мощность.



13.10. Прежде чем приступать к этой задаче, ответьте на такой вопрос: может ли парусная лодка двигаться против ветра? Ответ обоснуйте.

Рассмотрим лодку, которая движется относительно воды со скоростью W . На неё действует сила вязкого сопротивления F_w , которую можно определить по формуле $F_w = 10W^2$.

На лодке установлено ветроколесо, ометаемая площадь которого равна 100 м^2 . Эффективность ветроколеса 50% . Электроэнергия, генерируемая этим ветроколесом, идет на вращение винта, который приводит лодку в движение. Эффективность винта равна 80% .

Лодка все время движется по ветру. При расчете ветроколеса нужно учитывать относительную скорость ветра $V - W$.

Кроме того, при воздействии ветра на ветроколесо возникает сила сопротивления F_{wD} , которая дает свой вклад в движение лодки. Коэффициент сопротивления ометаемой площади ветроколеса $C_D = 1,1$. Скорость ветра $V = 10 \text{ м/с}$.

Чему равна скорость лодки W ? Постройте зависимость скорости лодки W от угла ориентировки ветроколеса на ветер (угол между направлением ветра и осью ветроколеса), изменяющегося от нуля (попутный ветер) до 180° (встречный ветер). Лодка имеет большой киль, поэтому поперечным смещением можно пренебречь.

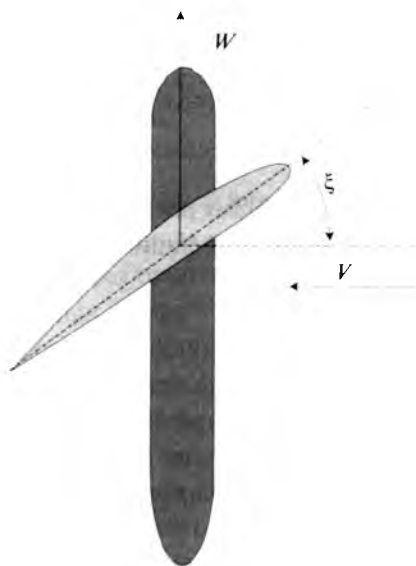
13.11. Некоторое транспортное средство устанавливается на рельсы таким образом, чтобы оно могло двигаться только в одном направлении w . При движении на него действует сила аэродинамического сопротивления в направлении, противоположном его движению. Сила сопротивления

$$F_w = 100W + 10W^2,$$

где W — скорость движения транспортного средства по рельсам.

Заметим, что эта сила аэродинамического сопротивления не учитывает сопротивление паруса, установленного на транспортном средстве. Поэтому силу сопротивления паруса нужно учитывать отдельно.

На транспортное средство дует ветер со скоростью $V = 10 \text{ м/с}$ в направлении,



Вид сверху



перпендикулярном его движению (см. рисунок). Площадь паруса равна $10,34 \text{ м}^2$. Парус установлен вертикально, т. е., хорда паруса параллельна земле. Хорда профиля образует угол ξ с направлением скорости ветра V .

Аэродинамические характеристики паруса:

$$C_L = 0,15\alpha,$$

$$C_D = 0,015 + 0,015|\alpha|.$$

Здесь α — угол атаки. Формулы верны для диапазона углов атаки $-15^\circ < \alpha < 15^\circ$. Рассчитайте скорость движения транспортного средства W в зависимости от угла установки паруса ξ . Изобразите эту зависимость графически.

13.12. На выходном валу мультипликатора ветротурбины установлен электрогенератор. При частоте вращения ротора 300 об/мин генератор вырабатывает мощность 360 кВт с КПД 98,7 %. Снимаемая с генератора мощность пропорциональна частоте вращения его вала в квадрате. На валу ветроколеса при частоте вращения 200 об/мин образуется момент 18 000 Н·м. Момент на валу отсутствует при частоте его вращения меньше 20 и больше 300 об/мин (поток воздуха свободно проходит через ветроколесо, не совершая никакой работы). Примите, что момент на валу ветроколеса линейно растет при увеличении частоты вращения от 20 до 200 об/мин и линейно уменьшается при увеличении частоты от 200 до 300 об/мин.

Чему равна мощность на валу электрогенератора при работе ветроустановки?

13.13. На автомобиле установлен электромотор. Максимальная механическая мощность, которую мотор может передавать на колесную ось, равна 10 кВт. Сила трения качения, действующая на автомобиль при его движении, равна 50 Н и не зависит от его скорости. Фронтальная площадь автомобиля 2 м², коэффициент сопротивления $C_D = 0,3$.

Какую скорость развивает автомобиль, когда двигатель работает на полную мощность?

Какую скорость будет иметь автомобиль при попутном ветре 70 км/ч и выключенном двигателе, если коэффициент сопротивления автомобиля $C_D = 1$?

13.14. Здание имеет высоту 300 м и ширину 50 м. Коэффициент сопротивления здания $C_D = 1$.

С какой силой ветер действует на здание, если его скорость на высоте 5 м равна 10 м/с (скорость ветра пропорциональна высоте в степени 1/7)?

13.15. Момент на валу ветроколеса зависит от частоты его вращения. Эта зависимость может быть описана двумя прямыми линиями, проходящими через следующие точки:



50 об/мин, момент равен нулю;

100 об/мин, момент равен $1200 \text{ Н} \cdot \text{м}$;

300 об/мин, момент равен нулю.

1. Чему равна мощность ветроколеса, если имеет место зависимость от частоты вращения $P = 1000\omega$? Чему при этом равны момент на валу ветроколеса и частота его вращения?
2. Чему равна максимальная мощность, которую можно снять с этого ветроколеса, и какая при этом будет частота вращения?

13.16. Ветроколесо, ометаемая площадь которого равна 1000 м^2 , при нормальных условиях работает с эффективностью 56 %.

В местности, где установлено ветроколесо, во временном интервале от 18:00 до 6:00 ветра никогда не бывает. Начиная с 6:00, скорость ветра с течением времени увеличивается линейно. В 18:00 ветер резко стихает. Средняя скорость ветра за день равна 20 м/с .

Какое максимальное количество электроэнергии может выработать ветроколесо за год?

13.17. Суммарная мощность ветрофермы равна 2 МВт. КИУМ ветрофермы равен 15 %.

1. Примем, что стоимость электроэнергии равна $0,05 \text{ долл./кВт} \cdot \text{ч}$. Годовые эксплуатационные расходы составляют 15 % полной стоимости фермы. Ежегодные платежи банку 12 % суммы займа.

Чему равна стоимость ветрофермы? Какова стоимость 1 кВт установленной мощности? Сравните полученную стоимость установленной мощности ветроустановок со стоимостью установленной мощности гидроэлектростанций и электростанций на ископаемом топливе, для которых она равна примерно 1000 долл./кВт .

2. Какими должны быть ежегодные выплаты банку, если стоимость установленной мощности ветротурбины будет равна 1000 долл./кВт ?

13.18. В плавании широко известны стили кроль и баттерфляй. При плавании этими стилями руки совершают аналогичные движения. Однако в стиле баттерфляй руки работают абсолютно синхронно, а в кроле руки последовательно входят и выходят из воды. Общее количество совершаемых руками движений одинаково. Однако кроль более быстрый стиль плавания, чем баттерфляй.

С помощью информации, усвоенной Вами из этого курса, дайте объяснение этому факту.

13.19. Крыло с постоянной хордой установлено вертикально на основании железнодорожной вагонетки так, что оно может двигаться по рельсам только в одном заданном направлении. Ситуация аналогична задаче 13.11.



На систему не действуют силы трения. Рассмотрите влияние только аэродинамических сил.

Угол установки крыла — это угол между нормалью к направлению движения крыла и плоскостью крыла. Другими словами, если рельсы проложены с севера на юг, то угол установки будет равен нулю, если хорда крыла направлена с востока на запад.

Рассмотрте случай, когда угол установки крыла равен нулю и ветер натекает на него с востока. При этом крыло начнет двигаться, поскольку возникнет подъемная сила.

Площадь крыла 10 м^2 . Скорость натекающего ветра 10 м/с .

Аэродинамические коэффициенты:

$$C_L = 0,6 + 0,066\alpha - 0,001\alpha^2,$$

$$C_D = 1,2 - 1,1 \cos\alpha.$$

13.20. Рассмотрим некоторую вертикальную плоскость. Отношение её длины к ширине равно $0,5$. Нижняя кромка этой плоскости находится на высоте 20 м от поверхности земли, а верхняя на высоте 200 м . Сквозь эту плоскость протекает поток ветра. Скорость ветра на высоте 10 м равна 20 м/с , и она пропорциональна высоте в степени $1/7$.

Требуется вычислить:

- 1) среднюю скорость ветра, протекающего через эту плоскость;
- 2) среднее значение скорости ветра в третьей степени;
- 3) среднюю располагаемую плотность мощности, проходящую через эту плоскость;

Приняв, что плоскость имеет коэффициент аэродинамического сопротивления $C_D = 1,5$, определите:

- 1) среднее динамическое давление, действующее на плоскость;
- 2) момент, действующий на основание, в котором жестко закреплена данная плоскость.

13.21. Сила аэродинамического сопротивления F_D , действующая на автомобиль, может быть представлена следующим образом:

$$F_D = a_0 + a_1 V + a_2 V^2.$$

Для простоты вычислений примем, что $a_1 = 0$.

Тестируется новый электромобиль. Во время тестовых испытаний, проводящихся на идеально ровной горизонтальной поверхности при отсутствии ветра, электромобиль движется с постоянной скоростью. В ходе тестов скорость движения автомобиля варьируется, а количество энергии, которое затрачивает электромобиль на движение, в каждом случае постоянно и равно $15 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$.



При скорости движения электромобиля 100 км/ч пройденная им дистанция была 200 км. При скорости 60 км/ч пройденное расстояние увеличилось до 362,5 км.

Чему равен аэродинамический коэффициент сопротивления электромобиля C_D , если площадь его фронтального сечения равна 2 м²?

13.22. Требуется создать дешевый моноплан, на который должна монтироваться разведывательная видеокамера. Этот моноплан должен висеть на высоте от 200 до 300 м для сбора камерой информации. Приемлемым решением задачи является использование воздушного змея, крыло которого имеет профиль Göttingen 420, площадь крыла 10 м². Воздушный змей удерживается с помощью тонкого прочного и практически невесомого кабеля длиной 300 м.

В местности, где планируется использовать моноплан, измерена скорость ветра. На высоте 12 м скорость, измеренная анемометром, равна 15 м/с. Направление ветра 67,5°. Скорость ветра пропорциональна высоте в степени 1/7. Ветровая нагрузка, действующая на воздушный змей, равна 14,9 кгс/м². Аэродинамические характеристики профиля:

$$C_l = 0,5 + 0,056\alpha,$$

$$C_D = 0,05 + 0,012|\alpha|,$$

где α — угол атаки профиля.

Данные формулы верны для диапазона углов атаки $-15^\circ < \alpha < 15^\circ$. Аэродинамический профиль имеет подъемную силу даже при нулевом угле атаки и регулирующий механизм выдерживает этот угол.

Учитывая, что моноплан будет висеть над морской поверхностью, требуется определить:

1. Какой будет высота зависания моноплана, если предположить, что его подъем на эту высоту осуществляется специальным устройством?
2. Какие изменения должны быть внесены в конструкцию, чтобы возможно было запускать моноплан с поверхности земли (12 м)? Здесь требуются минимальные вычисления и в основном только качественная оценка данного вопроса.

13.23. Автомобиль массой 1000 кг имеет эффективную площадь фронтального сечения 2 м². В абсолютно безветренный день автомобиль выкатили на плоский горизонтальный трек и разогнали до скорости 120 км/ч. Затем на автомобиле включили нейтральную передачу, отсоединив тем самым вал двигателя от привода колес. После этого за 6,7 с скорость автомобиля снизилась до 100 км/ч.



Располагая этими данными, оцените значение коэффициента аэродинамического сопротивления автомобиля. Какие предположения или допущения необходимо сделать, чтобы определить его? Будет ли полученное приближенное значение C_p оценкой сверху или снизу и как оно соотносится с реальным его значением?

13.24. На первых самолетах скорость полета измерялась с помощью прикрепленной на шарнире к корпусу самолета пластины, обтекаемой потоком воздуха. На корпусе пластина крепится через подшипник с возможностью поворота вокруг оси (см. рисунок). Там же установлена пружина, один конец которой крепится к корпусу, а другой — к пластине. Пружина препятствует прижатию пластины к корпусу набегающим потоком воздуха. Момент, создаваемый пружиной, действует на пластину в точке крепления и зависит от угла её поворота θ . Угол $\theta = 90^\circ$ соответствует нулевой скорости натекающего потока. Следует учитывать, что при изменении угла поворота пластины за счет изменения площади её фронтального сечения изменяется сила аэродинамического сопротивления, действующая на неё. Угол поворота пластины θ является индикатором скорости полета.



Пластина имеет длину $L = 10$ см и ширину $D = 10$ см. Зависимость момента, создаваемого пружиной ($\text{Н} \cdot \text{м}$), от угла поворота пластины

$$\gamma_{\text{пруж}} = 0,1/\sin\theta.$$

Коэффициент сопротивления пластины 1,28. Плотность воздуха $1,29 \text{ кг/м}^3$. Определите угол поворота пластины θ , соответствующий скорости потока $V = 0, 10, 20$, и 50 м/с .

13.25. Электромобиль (ЭМ) проходит тестовые испытания на абсолютно ровном горизонтальном треке. В ходе каждого испытания измеряется мощность P , затрачиваемая двигателем при движении. При каждом испытании расстояние, пройденное электромобилем, составляет 2 км. Его скорость V во время движения остается неизменной. Скорость ветра W варьируется при каждом запуске.

Результаты тестовых испытаний:



Номер испытания	Направление ветра	Скорость ветра W , м/с	Скорость ЭМ V , м/с	Мощность P , кВт
1	—	0	90	17,3
2	Встречный	10	90	26,6
3	Встречный	20	90	39,1
4	—	0	36	2,1
5	Попутный	35	90	4,3

Какую мощность должен вырабатывать двигатель электромотоцикла при скорости движения 72 км/ч и скорости встречного потока ветра 30 м/с?

13.26. Данные, необходимые для решения задачи:

Величина	Земля	Марс	Единицы измерения
Радиус	6 366 000	3 374 000	м
Плотность	5517	4577	кг/м ³
Давление на поверхности	1,00	0,008	атм
Состав воздуха	20 % O ₂ , 80 % N ₂	100 % CO ₂	—
Гравитационная постоянная	6,672 · 10 ⁻¹¹		Н · кг ⁻² /м ²

Паращют для спуска на поверхность Марса полезного груза общей массой 105 кг был протестирован на земле при температуре окружающего воздуха 298 К и давлении 1 атм. Было определено, что после спуска скорость груза перед ударом о землю будет равна 10 м/с.

Пренебрежем массой самого парашюта. Примем, что его коэффициент аэродинамического сопротивления не зависит от давления, плотности и температуры воздуха.

Как мы должны изменить площадь купола парашюта при доставке эквивалентной массы груза на поверхность Марса? Сравните с площадью парашюта, который использовали для тестовых испытаний на земле.

13.27. Электромотоцикл при движении по ровной поверхности на уровне моря с некоторой скоростью испытывает аэродинамическое сопротивление 320 Н. Температура окружающего воздуха 30 °С, давление 1 атм.

Как изменится сила сопротивления, если этот электромотоцикл будет двигаться с такой же скоростью в районе города Ла Пас в Боливии? Высота 4000 м от уровня моря, давление воздуха 0,6 атм, температура -15°С.

13.28. На катамаране установлена мачта, на которой развернуты паруса. Поверхность парусов расположена перпендикулярно направлению ветра. Катамаран находится в 25 км севернее берега. За какое время катамаран доплывет до берега, если с севера будет дуть ветер со скоростью $V = 36$ км/ч? При расчете необходимо учитывать только силу аэродинамического сопротивления и силу сопротивления воды.

Аэродинамические характеристики:

площадь паруса $A = 10$ м²;

аэродинамический коэффициент сопротивления $C_D = 1,28$;

плотность воздуха $\rho = 1,2$ кг/м³;

сила вязкого трения, действующая на катамаран со стороны воды

$$F = 0,5 W^2,$$

где W — скорость движения катамарана.

13.29. Две одинаковые ветротурбины установлены в разных регионах. Ветровые характеристики регионов следующие:

Регион 1

Доля времени, %	Скорость ветра, м/с
50	10
30	20
20	25

Регион 2

Доля времени, %	Скорость ветра, м/с
50	15
50	21

Какая ветротурбина имеет большую годовую выработку электроэнергии? Чему равно отношение годовой выработки электроэнергии этих турбин?

13.30. Чему будет равна плотность планеты из задачи 1.22, если температура равна 450 °С, а атмосферное давление 0,2 МПа?

13.31. Рассмотрим маленький четырехместный самолет Cessna 172. Его общая масса равна 1200 кг, общая площадь крыльев 14,5 м². Чему во время горизонтального полета на уровне моря должна быть равна средняя разность давлений под его крыльями и над ними?

13.32. Автомобиль имеет следующие характеристики:

масса $m = 1200$ кг;

площадь фронтального сечения $A = 2,2$ м²;

коэффициент сопротивления $CD = 0,33$.

Автомобиль скатывается с наклонной рампы, расположенной под углом $\theta = 1,7^\circ$, с постоянной скоростью 1 м/с.



Если угол наклона рампы увеличить до 2,2, то максимальная набранная им скорость окажется равной 3 м/с.

После разгона автомобиля до 110 км/ч включается нейтральная передача. За некоторый малый промежуток времени Δt скорость автомобиля стала равна 104,4 км/ч.

Чему равно значение Δt ?

13.33. Получена следующая зависимость эффективности ветроколеса типа «Гиромилл» от его быстроходности:

$\eta = 0$	$U/V \leq 2$
$\eta = 0,28(U/V - 2)$	$2 \leq U/V \leq 5$
$\eta = -0,42U/V + 2,94$	$U/V > 5$

Ветроколесо имеет две лопасти длиной 30 м. Радиус ветроколеса 9 м. Скорость натекающего ветра $V = 15$ м/с.

Чему равна мощность, передаваемая на ротор ветроколеса, если момент на нем не зависит от частоты вращения ротора и всегда равен $50 \text{ кН} \cdot \text{м}$? Чему равна частота вращения ротора?

13.34. Обычный баскетбольный мяч имеет радиус 120 мм и массу 560 г. Коэффициент его аэродинамического сопротивления $C_D = 0,3$ и не зависит от скорости. Такой мяч сбросили на землю с самолета, медленно летящего на высоте 12 км.

Чему равна скорость мяча в момент касания земли?

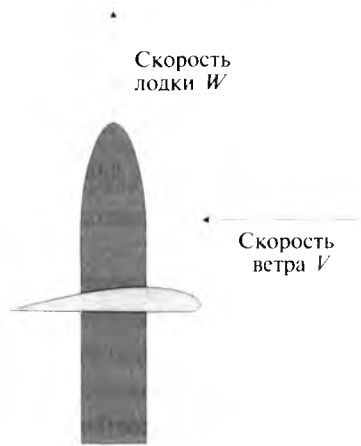
13.35. При отсутствии ветра лодка движется с помощью винтовой тяги. Мощность двигателя $P_{\text{дв}} = 20\,680$ Вт, при этом лодка развивает скорость 15 узлов

(1 узел = 1,852 км/ч). Эффективность работы винтов 80 %. Примем, что сила вязкого трения о воду пропорциональна скорости движения в квадрате.

Отметим, что при тех же условиях для обеспечения движения лодки со скоростью 1 м/с необходимо затрачивать всего 45 Вт.

Представим теперь, что на эту лодку будет установлен аэродинамический профиль так, как это показано на рисунке. Площадь профиля 10 м^2 . Коэффициент подъемной силы профиля:

$$C_l = (0,05\alpha + 0,5).$$





Эта зависимость имеет место для диапазона углов атаки $-10^\circ < \alpha < 10^\circ$.

Пусть на лодку натекает поток ветра со скоростью 15 узлов в направлении, перпендикулярном оси лодки. При этом на аэродинамическом профиле возникнет подъемная сила, которая будет действовать в направлении оси лодки.

Чему будет равна скорость лодки, если двигатели выключены, коэффициент сопротивления профиля не учитывается?

13.36. Безмоторный планер (дельтаплан) плавно спускается на землю с высоты 500 м. В окружающей атмосфере отсутствуют какие-либо возмущения (нет ветра и восходящих потоков). Температура воздуха 0°C , его давление 1 атм. Площадь крыла планера 20 м^2 , коэффициент подъемной силы $C_l = 0,5$, коэффициент сопротивления $C_D = 0,05$. Масса всей конструкции 600 кг. При полете планера имеет место постоянное уменьшение высоты полета. Это необходимо для того, чтобы уравновесить силу тяжести аэродинамическими силами.

Планерность определяется как отношение горизонтальной дистанции полета к уменьшению его высоты.

1. Чему равна планерность конструкции в этом случае?
2. Чему равна скорость планера?
3. Чему равна мощность действующих на планер сил? Объясните энергетический баланс, который будет иметь место в данном случае?

13.37. Сила аэродинамического сопротивления, действующая на автомобиль при его движении со скоростью V , описывается соотношением:

$$F_D = a_0 + a_1 V + a_2 V^2.$$

Для простоты примем значение $a_0 = 0$. Автомобиль проехал 50 км по горизонтальной поверхности, находящейся на уровне моря, с постоянной скоростью 60 км/ч. При этом двигатель затратил 11 900 кДж энергии. Следующие 50 км автомобиль двигался со скоростью 120 км/ч. В этом случае израсходовали 31 000 кДж энергии. Площадь фронтального сечения автомобиля 2 м^2 .

Чему равен коэффициент сопротивления C_D ?

13.38. В таблице ниже даны годовые статистические данные по ветру в некоторой местности.

При скорости ветра 15 м/с ветротурбина вырабатывает мощность 750 кВт. Примем, что её эффективность слабо зависит от скорости ветра. Чему равна годовая выработка электроэнергии данной ветротурбины?



Доля времени, %	Скорость ветра, м/с
10	0
20	5
40	10
30	15

13.39. Рассмотрим турбину с семью лопастями. Все лопасти имеют симметричные профили NACA W1. Плоскость симметрии профилей перпендикулярна оси вращения турбины. Хорда лопасти $K = 32$ см, длина лопасти $H = 52$ см. Периферийный диаметр турбины D равен 2,6 м. Частота вращения турбины 1050 об/мин.

Аэродинамические коэффициенты данного профиля:

для $|\alpha| < 11^\circ$

$$C_l = 0,08\alpha - 0,0001\alpha^3,$$

$$C_D = 0,0062 \exp(0,2|\alpha|)$$

для $11 < |\alpha| < 21^\circ$

$$CD = -0,415 + 0,0564 |\alpha| - 0,001 |\alpha|^2,$$



На турбину натекает поток сжатого воздуха плотностью в 3 раза больше, чем он имеет при нормальных условиях. Скорость потока 28,6 м/с. Поток движется параллельно оси вращения турбины.

Какую мощность вырабатывает эта турбина?

14.1. ВВЕДЕНИЕ

В гл. 4 мы обсуждали использование тепловой энергии океана. Однако с океаном связаны и другие формы энергии, в частности, механическая энергия волн, течений, приливов и химическая энергия, обусловленная наличием градиента солености.

14.2. ЭНЕРГИЯ ВОЛН

Преобразователи тепловой энергии океана (ОТЕС — Ocean Thermal Energy Converters) используют океан как огромный коллектор и тепловой аккумулятор солнечной энергии. Таким образом, океан является стабильным источником низкотемпературного теплового потока. Но океан также аккумулирует энергию, связанную с его взаимодействием с ветровыми потоками, которые инициируют образование волн. Волнение океана является более устойчивым и стабильным природным процессом, чем сами воздушные потоки, которые их вызывают. По оценкам Всемирного энергетического совета (World Energy Council), суммарная мощность волновых процессов в океанской среде оценивается в 2 ТВт, и она частично может быть преобразована в полезные виды энергии.

14.2.1. Океанические волны

Для обсуждения проблем использования морских (поверхностных) волн воспользуемся следующей специальной терминологией и символикой:

длительность — интервал времени, в течение которого дует ветер;

длина разгона волны (или разгон) — расстояние, на котором дует ветер;



глубина воды d ;

ускорение свободного падения $g = 9,8 \text{ м/с}^2$;

высота волны h , т. е. вертикальное расстояние между подошвой и гребнем волны;

период T , т. е. временной интервал между моментами прохождения гребнем волны фиксированной точки;

фазовая скорость волны, т. е. отношение длины волны к периоду;

групповая скорость волны v_g , т. е. скорость распространения энергии волны;

длина волны λ , т. е. горизонтальное расстояние между последовательными гребнями волны, измеренное вдоль направления их распространения.

14.2.1.1. Скорость морских волн

Поверхностные морские волны характеризуются лишь незначительным горизонтальным перемещением воды. Плавающий объект дрейфует в направлении распространения волны со скоростью, составляющей примерно 1 % скорости распространения волны. Выделенный объем воды движется преимущественно в вертикальной плоскости по кругу так, что вблизи гребня волны он совершает короткое движение вперед и отступает назад практически на то же расстояние вблизи ее подошвы. Вблизи поверхности диаметр этого круга равен длине волны. С ростом глубины водоема он уменьшается, так что горизонтальное перемещение становится пренебрежимо малым уже при глубине, превышающей длину волны. В результате на глубокой воде ($d \gg \lambda$) волны практически не взаимодействуют с дном и их поведение не зависит от глубины. Поэтому фазовая скорость волны является функцией только длины волны. На глубокой воде ($d \gg \lambda$)

$$v = \sqrt{g \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^{1/2}}. \quad (1)$$

Любая система, в которой скорость волны зависит от ее длины, называется **дисперсной**. Следовательно, глубокий океан является типичной дисперсной системой. Однако если глубина водоема невелика, то круговое движение отдельных объемов воды нарушается влиянием дна и волна теряет часть своей энергии. При $\lambda \gg d$ скорость волны становится независимой от λ (система перестает быть дисперсной). Но при этом она становится зависимой от глубины d . На мелкой воде ($\lambda \gg d$)

$$v = \sqrt{gd}^{1/2}. \quad (2)$$

Для промежуточных глубин имеет место переходный режим волновой скорости. На очень мелкой воде (при $d \approx \lambda/7$) скорость движения гребня волны намного превышает скорость подошвы и волна обрушается.

Очевидно, что на мелкой воде скорость волны падает по мере уменьшения глубины. По этой причине волны имеют тенденцию выстраиваться параллель-



но берегу при подходе к нему. Если волна подходит к берегу под острым углом, движение ее части, которая ближе к побережью, замедляется, что позволяет более отдаленным частям волны нагнать ее.

При движении над береговым склоном волны, находящиеся дальше от берега, движутся быстрее, чем более близкие к берегу, поэтому длина волны уменьшается при приближении ее к побережью. Период волны, однако, при этом не изменяется.

Все перечисленное выше относится к фазовой скорости волны. Групповая скорость, т. е. скорость распространения энергии, отличается от фазовой скорости в дисперсной среде. Для двух предельных случаев (глубокая и мелкая вода) верны следующие соотношения:

на глубокой воде ($d \gg \lambda$)

$$v_g = \frac{v}{2}; \quad (3)$$

на мелкой воде ($\lambda \gg d$)

$$v_g = v. \quad (4)$$

14.2.1.2. Высота волны

Высота волны зависит как от ее разгона, так и от продолжительности действия ветра при различных его скоростях. На рис. 14.1 показаны эмпирические зависимости высоты волны от этих параметров. Предполагается, что ветер дует в течение длительного времени (в зависимостях от разгона) и ветровое воздействие распространяется на достаточно обширную область (в зависимостях от продолжительности ветра). Для обоих наборов кривых, как видно, существуют некоторые значения скоростей ветра, к которым эти кривые асимптотически приближаются.

Максимальная зафиксированная высота волны¹⁾ равнялась 34 м; длина ее составляла 342 м, период — 14,8 с. Она имела фазовую скорость 23,1 м/с и групповую скорость около 11,5 м/с.

14.2.1.3. Энергия и мощность

Плотность энергии морских волн (Дж/м²) примерно равна:

$$W = g\rho \left(\frac{h}{2} \right)^2, \quad (5)$$

где ρ — плотность воды (примерно 1000 кг/м³). Мощность волны (Вт/м):

$$P = v_g W. \quad (6)$$

Рассмотрим энергию упомянутой выше наиболее мощной волны

$$W = 9,8 \cdot 1000 \left(\frac{34}{2} \right)^2 = 2,8 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^2. \quad (7)$$

¹⁾ Цунами могут быть гораздо крупнее штормовых волн. Так, волна цунами, достигшая побережья Аляски (Lituya Bay) 9 июля 1958 г. имела высоту 524 м.



Поскольку групповая скорость этой волны была равна 11,5 м/с, то характерная плотность энергии $11,5 \cdot 2,8 \cdot 10^6 \text{ Вт/м} = 32,5 \text{ МВт/м}$.

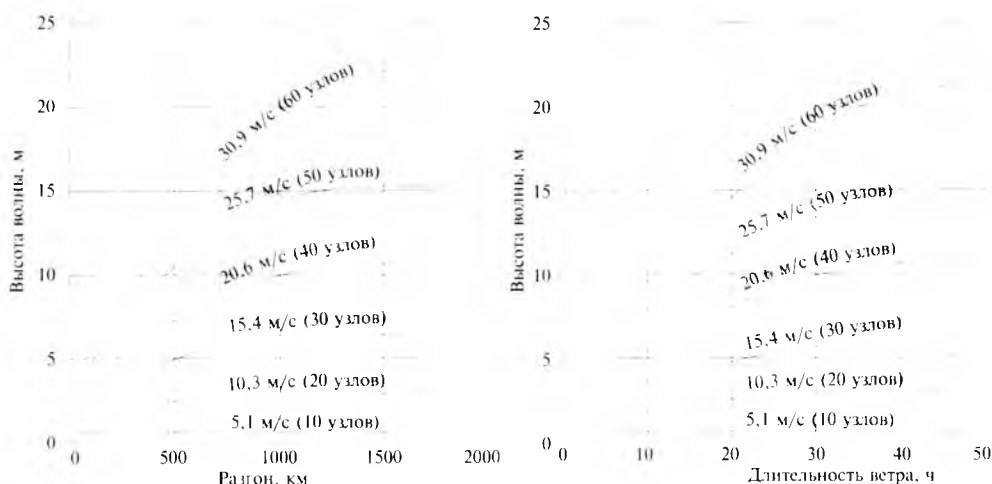


Рис. 14.1. Длина волны как функция разгона (слева) и длительности ветрового воздействия (справа). Наблюдаемые значения аппроксимированы квадратичными зависимостями

14.2.2. Преобразователи энергии волн

Основной проблемой при создании преобразователей энергии волн является значительный диапазон изменения удельной энергии морских волн. При относительно спокойном море волны характеризуются средней удельной мощностью около 50 кВт/м, в то время как сильный шторм может генерировать волны с удельной мощностью в десятки мегаватт на метр. Технически очень сложно создать эффективно и надежно работающее во всем столь широком диапазоне изменения удельной мощности (200:1) энергетическое устройство. Механизмы, ориентированные на эффективную работу при мощности морской волны 50 кВт/м, могут быть легко разрушены при сильном шторме.

Как уже отмечалось, существенными недостатками большинства видов возобновляемых источники энергии являются непостоянство (нестабильность) энергетических потоков (изменчивость скорости ветра, вариации солнечной радиации, изменения состояния поверхности моря и т.д.) и невысокая их удельная мощность. В наиболее благоприятных по ветровым условиям местах мощность воздушного потока составляет всего около 400 Вт в расчете на 1 м² ветрового колеса. Среднегодовой поток солнечного излучения даже в самых солнечных местах земного шара с учетом дня и ночи и погодных условий редко превышает



250 Вт/м². По параметру удельной плотности энергии морские волны занимают одно из лидирующих положений среди возобновляемых источников энергии. Имеется большое число мест в мире, где океанические волны характеризуются удельной мощностью в расчете на единицу длины волны свыше 50 кВт/м. Если энергоустановка имеет, например, 10 метровую протяженность в направлении, перпендикулярном фронту волны, то она будет характеризоваться удельной мощностью (в расчете на 1 м² занимаемой ею площади) около 5 кВт/м², что на порядок больше, чем для ветровых и солнечных установок. Данная оценка является приближенной, но дает ясные основания для аргументации преимуществ использования энергии морских волн.

Другим преимуществом волновых энергетических систем является возможность встраивать их в прибрежные сооружения, такие как волноломы, пристани, молы, призванные противодействовать разрушающему действию моря. Такая интеграция может быть экономически эффективной. Однако преобразователи волновой энергии не обязательно должны сооружаться на береговой линии — они могут размещаться и на некотором расстоянии от берега, хотя это связано с проблемами швартовки и постановки конструкций на якорь.

14.2.2.1. Оффшорные волновые преобразователи

Обычно выделяют следующие категории преобразователей энергии морских волн, располагающихся в открытом море:

- 1) всплывающие буи;
- 2) шарнирные контуры;
- 3) переливные механизмы;
- 4) осциллирующие водные столбы. Последняя категория волновых преобразователей может быть использована как в открытом море, так и на берегу. Такие устройства будут описаны при рассмотрении береговых механизмов.

14.2.2.1.1. Всплывающие буйковые преобразователи

Хотя описанный ниже механизм преобразования энергии волн в электрическую энергию вряд ли сможет найти широкое практическое применение, мы остановимся на нем, чтобы дать представление об основных принципах, на которых построена работа более сложных устройств. В принципе понятно, что вертикальное колебание воды можно преобразовать в полезную механическую энергию с помощью поплавков, связанных рычагами с поршнями энергоустановки, однако такое устройство оказывается слишком сложным и подверженным разрушительному воздействию при шторме. Более простые схемы могут оказаться более практичными. Рассмотрим волновой насос, состоящий из буйа с длинной вертикальной трубой, снабженной на нижнем конце обратным клапаном (рис. 14.2).



Когда волна поднимает это устройство, вода, заполняющая трубу, поскольку она не может вытечь через обратный клапан, с ускорением перемещается вверх. Когда уровень воды спадает, труба вместе с буйом начинает перемещаться вниз против движения воды, заключенной внутри нее, в результате чего на верхнем конце создается значительное гидравлическое давление. Вода выплеснется через верхнее отверстие в трубе, и ее энергию можно использовать для вращения некоей турбины. При этом новая порция воды попадает в трубу через обратный клапан. С каждым циклом подъема и опускания волны процесс повторяется.



Рис. 14.2. Волновой насос

Пусть A — площадь поперечного сечения трубы, L — ее длина, δ — плотность воды и γ — максимальное ускорение трубы. Тогда масса воды в трубе $M = \delta AL$, и действующая сила $F = \gamma \delta AL$. Развиваемое при этом гидравлическое давление может быть оценено как $p = \gamma \delta L$. Если $L = 100$ м, $\gamma = 5$ м/с², то давление равно 0,5 МПа (5 атм).

Известно устройство AquaBuOY, предложенное фирмой AquaEnergy, которое является примером буйкового всплывающего устройства. В нем вертикально колеблющийся столб воды воздействует на поршень, который в свою очередь накачивает воду под давлением в накопитель, играющий роль низкочастотного фильтра. Из накопителя вода поступает на турбину электрогенератора. Модель этого устройства, прошедшая тестовые испытания, имела поплавков диаметром 6 м и трубу, погружаемую на глубину до 30 м. При типичной высоте волн расчетная мощность устройства составляет около 250 кВт. Для надежной работы



предложенного устройства в широком диапазоне интенсивности волн требуется глубина не менее 50 м.

Другая подобная модель волновой энергоустановки Seadog имела плавков диаметром 5,7 м и накачивала воду в резервуар на берегу. Вода из резервуара направлялась в стандартную гидротурбину. Установка рассчитана на использование при глубинах водоема не менее 20 м.

Приведенные примеры показывают, что рассмотренные волновые установки могут быть установлены лишь, как правило, в местах с достаточно большими глубинами, причем их мощность пропорциональна длине и площади сечения трубы.

14.2.2.1.2. Шарнирные контурные преобразователи

Рассмотренные выше поплавковые устройства Seadog и AquaBuOY являются точечными абсорберами, поскольку взаимодействуют с относительно небольшой площадью поверхности моря (океана). Для выработки большей мощности необходимо использовать одновременно несколько подобных устройств. Решение, предложенное шотландской фирмой Pelamis Wave Power (ранее Ocean Power Delivery), хотя и использует, как и вышеупомянутые устройства, поплавковую систему, но обеспечивает возможность съема энергии с достаточно большой площади водной поверхности.



Рис. 14.3. Шарнирный контурный преобразователь Pelamis

Волновая энергоустановка Pelamis номинальной мощностью 750 кВт, созданная и находящаяся на испытаниях в Европейском центре морской энергетики (European Marine Energy Centre) в Оркни (графство Шотландии)¹⁾, состоит из четырех плавающих на поверхности стальных цилиндрических сосудов диаметром 4,63 м, последовательно соединенных шарнирами. Общая длина системы, похожей на змею, составляет 150 м. Сила, действующая на соединяющие сосуды шарниры при их относительном перемещении на волне, передается на поршни силовых цилиндров, сжимающие масло в буферной емкости-аккумуляторе, которое из нее направляется в гидромоторы, соединенные с шестью электрогенераторами мощностью по 125 кВт. Система закорена в трех точках так, что установка Pelamis может самостоятельно выстраиваться перпендикулярно движущемуся волновому фронту и двигаться в резонансе с волной.

¹⁾ Острова Оркни образуют архипелаг примерно в 50 км к северу от северной оконечности Шотландии



В штормовых условиях система автоматически перестраивается так, чтобы обеспечить минимальное силовое воздействие на конструкции, предотвращая их разрушение. В целом испытания показали, что Pelamis демонстрирует уникальную живучесть при шторме¹⁾.

14.2.2.1.3. Переливные преобразователи

Установка датской компании Wave Dragon ApS (рис. 14.4) является примером реализации простейшего принципа преобразования волновой энергии. Она состоит из большого плавающего резервуара или бассейна, приподнятого на несколько метров над уровнем моря. Волны, концентрируемые двумя отражающими экранами, накатываются на наклонную плоскость, и вода переливается в бассейн. Из бассейна она через несколько осевых поворотно-лопастных водяных турбин Каплана сливается в море, обеспечивая выработку электроэнергии. Одним из достоинств такой волновой энергоустановки является отсутствие движущихся частей, кроме турбин и генераторов.



Рис. 14.4. Установка Wave Dragon (вид сверху)

Создатели уверены, что установка будет выдерживать большие напоры ветра (благодаря ее низкой посадке в воде) и большие волны, которые просто будут проходить над сооружением. Прототип такой установки шириной 57 м с расчетной мощностью 20 кВт работает с марта 2003 г.

Разработчики вполне оптимистичны относительно эксплуатационных показателей этой установки. Однако у нее существует один очевидный недостаток — высокая материалоемкость, т.е. отношение массы установки к установленной

¹⁾ **Прим. ред.** Pelamis, по утверждению разработчиков, является одним из первых коммерческих прототипов волновых энергоустановок. Производитель рекомендует размещение таких преобразователей в море в нескольких километрах от берега, где глубина воды составляет 50–70 м. Передача вырабатываемой электроэнергии на берег осуществляется с помощью кабеля, прокладываемого по дну. Более подробную информацию об установке можно найти на сайте www.pelamiswave.com.



мощности. Установка, рассчитанная на электрическую мощность 4 МВт, ориентировочно должна иметь ширину 300 м и весить более 30 000 т!

Признано, что среди перечисленных выше установок наилучшие технико-экономические показатели обещает установка Pelamis, а Wave Dragon нуждается в некоторых доработках. Все другие проекты находятся еще в стадии научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

14.2.2.2. Береговые волновые преобразователи

Известны береговые преобразователи энергии волн двух типов:

- 1) клиновидный канал (tapered channel — tapchan);
- 2) осциллирующий водный столб (oscillating water column — OWC), или «колеблющиеся столбы».

В принципе «колеблющиеся столбы» могут устанавливаться как на берегу, так и на глубокой воде в отдалении от берега. Клиновидные каналы могут, очевидно, строиться только на берегу.

14.2.2.2.1. Клиновидные каналные системы¹⁾

Как отмечалось выше в п. 14.2.1.1, надводные устройства могут фокусировать относительно большие волновые фронты в гораздо меньшую по размерам апертуру энергопреобразователя.

Оригинальная волновая энергоустановка была разработана норвежской компанией Norwave. Система была продемонстрирована в фиорде Тофтесталлен близ Бергена (Норвегия). Схема установки приведена на рис. 14.5. Узкий наклонный клиновидный бетонный канал с высокими стенками соединяет океан с заливом, отделенным от моря плотиной. Волны, проникая в канал, движутся по нему с нарастанием по высоте; достигая конца канала вода выливается в образовавшийся водный резервуар. Уровень воды в резервуаре по отношению к уровню воды в море повышается. Разность уровней воды используется в гидротурбине, генерирующей электрическую энергию.

Основная техническая задача — заставить волну идти в канал, который должен быть построен так, чтобы выдерживать значительные штормы. Генерирующим оборудованием в установке является обычная низконапорная гидротурбина, которая должна надежно работать на соленой морской воде. Норвежский прототип обладает скромными размерами: электрогенератор имеет мощность 350 кВт, площадь по-

¹⁾ В 1877 г. Джованни Скиапарелли (Giovanni Schiaparelli), используя положение противостояния Марса, нарисовал детальную карту этой планеты и описал то, что он видел как «каналы». Скиапарелли назвал обнаруженные линии итальянским словом «canali» («каналы»), которое может переводиться на английский как «channels» или «canals». При переводе его работ использовалось слово «canals», которое употребляется для каналов искусственного происхождения. Такой перевод привёл к ряду сообщений о том, что Скиапарелли якобы заявил об открытии им искусственных сооружений на Марсе и, следовательно, об обитаемости Марса.



верхности отделенного от моря резервуара $5\,500\text{ м}^2$, расчетный уровень воды в нем всего на 3 м выше, чем в море. Построенная плотина имеет ширину 60 м, а ширина бетонного канала со стороны моря 3 м, а на противоположном конце 20 см. Длина канала 80 м, его глубина — 7 м. Система рассчитана на средний расход воды $14\text{ м}^3/\text{с}$. Соответствующая располагаемая гидравлическая мощность составляет немногим более 400 кВт, что достаточно для работы турбины мощностью 350 кВт.



Рис. 14.5. Волновая установка Norwave

Существенным недостатком рассмотренной системы является то, что количество благоприятных мест со стабильным волновым режимом и возможностью создания отдельных береговых водных резервуаров с малой подземной фильтрацией воды весьма ограничено. Высота морского прилива в таких местах должна быть небольшой (до 1 м).

14.2.2.2. Система Wavegen (OWC)

Другая интересная схема использования энергии морских волн была реализована шотландской компанией Wavegen и подготовлена к испытаниям в ноябре 2000 г. Она носит название LIMPET (Land Island Marine Powered Energy Transformed) и является не коммерческим проектом, а только объектом опытно-конструкторских и исследовательских работ. Эта установка — результат масштабирования прототипа мощностью 75 кВт, который работал с 1991 по 1999 г. LIMPET установлена на о. Айлей (Шотландия)¹⁾ и имеет мощность 500 кВт. Эта мощность вырабатывается колеблющимся под действием волн столбом воды.

¹⁾ Этот остров входит в архипелаг Гебриды к западу от Глазго и к северу от Северной Ирландии.

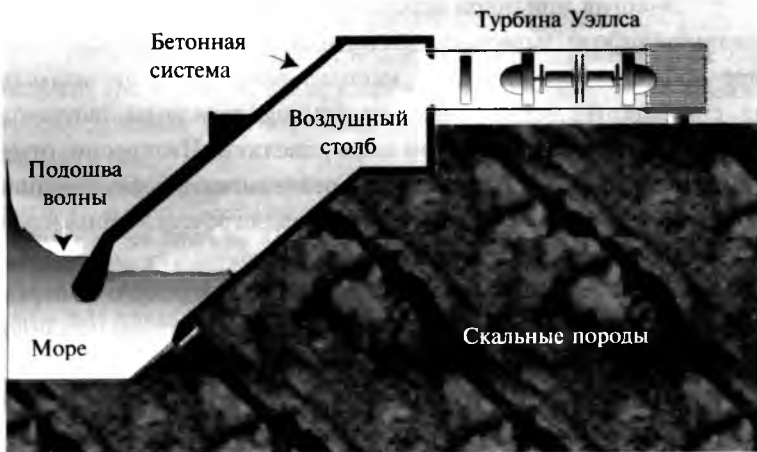
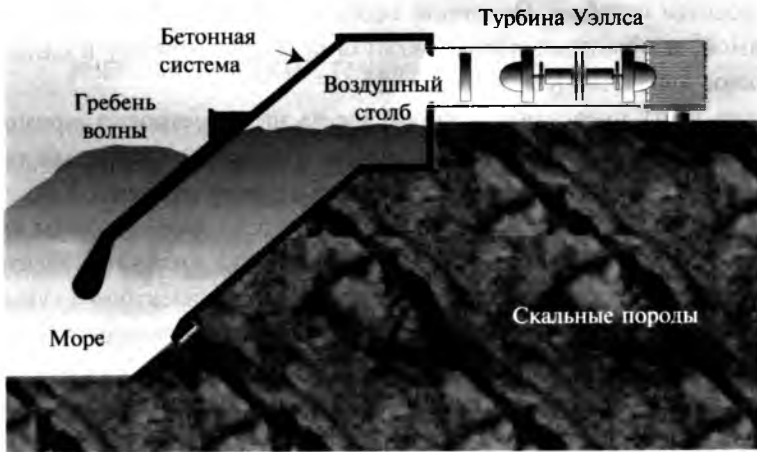


Рис. 14.6. Гребень волны (верхний рисунок) соответствует максимальному давлению на входе в турбину Уэллса, в то время как подошва волны (нижний рисунок) соответствует максимальному разрежению. Благодаря резонансу водного столба в устройстве амплитуда колебаний в системе превосходит амплитуду собственных колебаний волн. Турбина вырабатывает электроэнергию вне зависимости от направления движения воздуха



Один конец наклонной бетонной конструкции, имеющей вид трубы, открыт в море. Волны приводят к подъему воды в трубе и изменению давления воздуха внутри трубы. В результате движущийся в разных направлениях поток воздуха приводит в движение воздушную турбину Уэллса, расположенную над осциллирующим водным столбом. Основной особенностью этой турбины является то, что и прямой, и обратный потоки воздуха приводят турбину в одностороннее вращательное движение (см. задачу 13.39).

Вход для воды представляет собой шесть шестиметровых прямоугольных каналов, противоположные концы которых соединены с входным отверстием турбины (рис. 14.6). Установка имеет две воздушные турбины Уэллса диаметром 2.6 м каждая. В зависимости от интенсивности волн турбины вращаются с частотой от 700 до 1500 об/мин. Энергоустановка снабжена электрическим преобразователем, обеспечивающим выдачу в местную электрическую сеть электроэнергии со стабильными напряжением и частотой независимо от частоты вращения турбин.

Наряду с другими достоинствами LIMPET оказывает минимальное воздействие как на ландшафт, так и на фауну и флору. Разработчики системы ведут проектирование туннеля в береговом откосе на Фарерских островах с целью создания энергоустановки проектной мощностью 100 МВт.

14.3. ЭНЕРГИЯ ПРИЛИВОВ

Энергия приливов может быть преобразована в электроэнергию с использованием либо вызываемых ими водных течений, либо колебаний уровня моря. Более эффективным способом использования энергии этого природного явления, связанного с вертикальным перемещением воды, считается второй. Средние высоты приливов в открытом море невелики. Интересно, отметить, что из-за относительно небольших размеров Средиземного моря приливная волна в нем практически не наблюдается, так что древнегреческие философы фактически не были знакомы с этим явлением.

Местные географические условия и особенности морского побережья могут способствовать весьма существенному увеличению амплитуды приливов, и в некоторых точках побережья колебания уровня моря достигают 16 м.

Проблема утилизации энергии приливов путем создания водохранилища заключается в том, чтобы не «сбить резонанс системы», как это произошло на самой крупной приливной станции в мире во Франции на р. Ранс. Создание станции привело к уменьшению на 20 % энергии потока в эстуарии (расширяющееся в сторону моря устье) реки. Тем не менее система обеспечивает производство в среднем 160 МВт электрической энергии (в пике до 240 МВт). Она состоит из 24 реверсивных турбин и плотины, перекрывающей часть эстуария. Генерация энергии осуществляется в период как прилива, так и отлива. Средняя высота



подъема воды составляет 8,5 м. Здесь установлены турбины Каплана диаметром 5,35 м. Станция на р. Ранс работает с 1970-х годов. Одной из серьезных проблем является борьба с коррозией оборудования, возникающей при контакте с солеными морскими водами¹⁾.

14.4. ЭНЕРГИЯ МОРСКИХ ТЕЧЕНИЙ

Океанические и морские течения являются примером огромных запасов энергии океана, которые, к сожалению, имеют весьма низкую энергетическую плотность. Как и в случае использования ветра и солнечного излучения, это обстоятельство, а также непостоянство энергопотока ограничивает практическую значимость энергии течений. Но, в отличие от ветра и солнца, доступная энергия которых изменяется случайным образом, океанические течения более предсказуемы, особенно если они вызваны приливами. Воды морей, омывающих европейский континент, характеризуются суммарной мощностью течений на уровне 12 ГВт. При коэффициенте использования установленной мощности равном 45 %, установленные в море гидротурбины в среднем могли бы генерировать около 5,5 ГВт электроэнергии. Некоторые эксперты оценивают КИУМ таких энергоустановок в интервале 35–40 %. В любом случае это выше 20 %, характерных для ветровых установок наземного размещения. Оффшорные ветротурбины могут работать при КИУМ на уровне 30 %. Напомним, что атомные электростанции имеют КИУМ 85–88 %.

Океанические течения возникают и определяются действием ряда факторов (сил): ветром, градиентами солёности и температуры, вращением Земли вокруг оси и приливами. Период приливов, как известно, согласуется с фазами Луны. Происходит два прилива в сутки; один — подлунный, когда Луна проходит

¹⁾ **Прим. ред.** Суммарный мировой энергетический потенциал приливов оценивается в 3 ТВт. Однако мест на земной поверхности с высокими приливами немного. Наибольшие приливы (более 10 м) наблюдаются лишь на побережье Великобритании, Канады и Франции. Весьма благоприятные места для использования энергии приливов имеют место на побережье Аргентины, Западной Австралии и Кореи. На территории России наиболее подходящими местами для создания приливных электростанций являются некоторые участки побережий Белого, Баренцева и Охотского морей, где приливы превышают 5 м. Россия находится в числе стран-лидеров по разработке приливных энергоустановок. В 1968 г. в СССР введена в строй экспериментальная Кислогубская ПЭС с двумя агрегатами общей мощностью 400 кВт на Кольском полуострове (годовая выработка около 1,2 млн кВт·ч электроэнергии). Впервые в мировой практике гидротехнического строительства станция была возведена наплавным способом, позволяющим примерно на треть снизить капитальные затраты. В 2005 г. осуществлена реконструкция этой станции. В последние годы разработаны проектные предложения по строительству шести приливных электростанций, среди которых Тугурская ПЭС на Охотском море предполагаемой мощностью 8 ГВт и производительностью до 19,5 млрд кВт·ч электроэнергии в год. Эта станция могла бы стать одним из важнейших источников относительно дешевой и экологически чистой энергии на Дальнем Востоке с возможностью экспорта части вырабатываемой электроэнергии в Японию, Китай и Южную Корею, что существенно улучшает ее инвестиционную привлекательность



точно над данным пунктом, и второй — когда она находится над противоположной стороной Земли. Луна обращается вокруг Земли за 27,32 сут, при этом происходит изменение фаз: от полной Луны до новой и обратно до полной. В среднем две полные Луны наблюдаются с интервалом 29,53 сут. Этот период называется лунным месяцем.



Рис. 14.7. Прототип приливной турбины, установленный вблизи побережья Англии (Девон). Турбина показана в процессе установки. Источник: Marine Current Turbine, Ltd

Метеорологические и топографические факторы делают невозможным создание точной теории предсказания амплитуды и частоты приливов. Кроме того, приливное течение часто является турбулентным, что делает затруднительным пересчет значений скоростей в значения извлекаемой мощности.



Тем не менее, используя соотношения главы 13, можно оценить доступную плотность энергетического потока, связанного с течением воды, следующим образом:

$$P_A = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho v^3 A_1. \quad (8)$$

Наиболее мощные морские течения характеризуются скоростью около 3 м/с. Первые в мире подводные стационарные турбины, установленные в Северной Норвегии за Полярным кругом и принадлежащие фирме Hammerfest Stroem, работают на морском потоке со скоростью 2 м/с. В некоторых точках океана скорости водных потоков достигают 5 м/с. По сравнению с ветром это достаточно скромные скорости, однако высокая плотность воды¹⁾ (1000 кг/м³, почти в 800 раз больше плотности воздуха) приводит к тому, что даже такие малые скорости обеспечивают достаточно высокую плотность энергетических потоков. В наиболее подходящих местах (там, где вследствие местных топографических условий водный поток ускоряется) плотность энергетического потока может достигать 10 кВт/м², что на порядок больше, чем для наиболее интенсивных ветровых потоков.

Первые проекты использования энергии морских течений казались совершенно неосуществимыми. Одним из таких проектов была попытка использования устройства, похожего на парашют, приводимый в движение потоком воды. При этом разматывается длинный канат, который, в свою очередь, раскручивает вал генератора. Когда весь кабель раскрутится (возможно, на длину несколько километров), «парашют» складывается и возвращается вращающимся генератором. Более практичными являются схемы, которые включают в себя находящиеся под водой турбины, похожие на ветротурбину.

14.4.1. Турбинные системы на морских течениях

Одна из известных компаний, занимающаяся проблемой энергетического использования океанических течений с помощью подводных турбин, Marine Current Turbine, Ltd. (МСТ), продемонстрировала прототип энергоустановки (названный «Морской поток») мощностью 300 кВт, способной вырабатывать в среднем 100 кВт. Установка имеет ротор диаметром 11 м. Проектируется энергоустановка мощностью 1 МВт, предназначенная для работы на электрическую сеть.

При всем подобии системы, работающие на энергии течений, существенно отличаются от ветротурбин.

14.4.1.1. Нагрузки в горизонтальной плоскости

Мощность, генерируемая ветровой турбиной,

¹⁾ Воды Мирового океана, будучи солеными, имеют большую плотность — 1027 кг/м³.



$$P_{\text{wind}} = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho_{\text{air}} v_{\text{air}}^3 A_{\text{wind}} \eta_{\text{wind}} . \quad (9)$$

Мощность, генерируемая водяной турбиной,

$$P_{\text{water}} = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho_{\text{water}} v_{\text{water}}^3 A_{\text{water}} \eta_{\text{water}} . \quad (10)$$

Предположим, что турбины обоих типов имеют одинаковый КПД. Если две турбины имеют одинаковую мощность, то

$$P_{\text{air}} v_{\text{air}}^3 A_{\text{air}} = \rho_{\text{water}} v_{\text{water}}^3 A_{\text{water}} , \quad (11)$$

$$\frac{A_{\text{wind}}}{A_{\text{water}}} = \frac{\rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{air}}} \left(\frac{v_{\text{water}}}{v_{\text{air}}} \right)^3 . \quad (12)$$

Горизонтальные силы, действующие на турбины, пропорциональны $\rho v^2 A$, поэтому

$$\frac{F_{\text{water}}}{F_{\text{air}}} = \frac{\rho_{\text{water}} v_{\text{water}}^2 A_{\text{water}}}{\rho_{\text{air}} v_{\text{air}}^2 A_{\text{wind}}} = \frac{v_{\text{air}}}{v_{\text{water}}} . \quad (13)$$

Если, например, скорость ветра составляет 15 м/с, а скорость воды 3 м/с, то силы, действующие на водяную турбину, будут в 5 раз больше, чем соответствующие силы, действующие на ветровую турбину той же мощности. Плотность вещества не играет роли в вышеприведенной формуле, поскольку для заданной мощности и заданной скорости потока произведение ρA должно быть постоянным. Если плотность увеличивается, то требуемая рабочая площадь в расчете на ту же мощность соответственно уменьшается.

Таким образом, на оборудование, установленное в море, будут действовать значительные силы. Океанические турбины мегаваттного класса могут подвергаться действию горизонтальных нагрузок в сотни тонн. В результате требуется создание более прочных, массивных конструкций (масса «Морского потока» составляет 130 т) и надежной якорной системы.

14.4.1.2. Якорные системы

Из предыдущих рассуждений следует, что якорные системы гидротурбин, установленных в море, должны выдерживать экстремально большие нагрузки. При средних глубинах турбины могут быть притоплены соответствующим балластом, однако технически более эффективным решением оказывается использование свай, вбитых в дно. На больших глубинах, возможно, потребуются создание плавучих платформ, соединенных фалом со сваями. При этом дополнительные сложности возникают в связи с тем, что направление течения может изменяться (что характерно для приливных течений). Поэтому положение плавучей платформы будет изменяться, вызывая различные проблемы, особенно с линиями электропередачи.



К счастью, создателями морских буровых установок накоплен колоссальный опыт строительства подводных систем и якорных крепежей для них.

14.4.1.3. Коррозия и обрастание

Океан представляет собой агрессивную среду, требующую чрезвычайно тщательного выбора материалов и пассивации подводных частей установки для предотвращения коррозии и обрастания конструкций ракушками и водорослями.

14.4.1.4. Кавитация

Как отмечалось в гл. 13, турбины подъемного (лифтового) типа работают за счет перепада давления между противоположными сторонами воздушного или подводного крыла. Давление на одной стороне профиля может стать настолько низким, что вода вскипает с образованием пузырьков пара, которые, перемещаясь, достигают областей высокого давления и схлопываются. Если процесс образования и роста паровых полостей происходит относительно медленно, то схлопывание протекает очень быстро, со сверхзвуковой скоростью, порождая ударную волну. При схлопывании пузырьков давление локально резко возрастает, достигая десятков и даже сотен тысяч атмосфер. Такие «микровзрывы» могут вызвать повреждения вращающихся лопастей гидравлических машин. Описанное явление называется **кавитацией**. Ясно, что увеличение глубины вследствие роста давления будет сдерживать кавитацию. Она преимущественно может проявляться на концах лопастей ротора в зонах, где статическое давление минимально. С учетом возможности возникновения кавитации верхний предел частоты вращения ротора должен быть ограничен. Этот предел зависит помимо прочих факторов от глубины размещения турбины. На мелководье кавитация может развиться уже при линейной скорости элементов турбины более 15 м/с. Приближенная зависимость предельной частоты вращения концов ротора v_{tip} при которой происходит образование кавитации в типичных условиях океана, от глубины d имеет вид:

$$v_{\text{tip}} \approx 7 + 0,31d - 0,0022d^2. \quad (14)$$

По сообщениям фирмы Wavegen, в ее устройствах кавитация не вызывает особых проблем в плане разрушающего воздействия, однако сказывается на потере КПД гидротурбины.

14.4.1.5. Большой крутящий момент

Вследствие высокой плотности среды турбины, работающие на морских течениях, вращаются с относительно малой частотой. Поэтому для обеспечения заданной мощности должен развиваться повышенный крутящий момент. В связи с этим требуется уделять специальное внимание подбору по этой характеристике электрических генераторов, большинство из которых обычно проектируется для высоких частот вращения и низких крутящих моментов. С другой стороны, воз-



возможность получения больших крутящих моментов на морских турбинах может рассматриваться как их преимущество при практическом использовании.

В связи с ограничением частоты вращения ротора из-за кавитации при увеличении мощности гидротурбины крутящий момент возрастает пропорционально генерируемой мощности в степени $3/2$, т. е. крутящий момент растет быстрее, чем мощность, что вызывает некоторые дополнительные проблемы при проектировании оборудования.

14.4.1.6. Обслуживание

Эксплуатационные затраты являются важной составляющей стоимости генерируемой энергии. Поэтому конструкция турбины должна быть такой, чтобы частота обслуживания оборудования была минимальной. Для повышения экономичности установок следует стремиться к обеспечению полной автономности и использовать дистанционные методы управления и контроля характеристик.

14.4.1.7. Передача энергии

Поскольку энергоустановки, работающие на морских течениях, должны размещаться, как правило, вдали от берега, требуется создание протяженных подводных линий электропередачи.

14.4.1.8. Морские фермы

Морские турбины при одной и той же генерируемой мощности являются более компактными, чем ветровые турбины, поэтому они могут быть установлены по акватории с меньшим шагом. Кроме того, при создании ветровых ферм должно учитываться возможное изменение направления ветра и возможное затенение одной установки другой. Направление течений в море более стабильное, поэтому морские турбинные установки могут располагаться в непосредственной близости одна от другой. Оценки показывают, что для морских энергоустановок возможно достижение генерации на уровне 100 МВт/км^2 , что на порядок больше, чем для их ветровых собратьев. Соответственно сокращаются протяженность кабельных линий и затраты на системы сбора и передачи энергии.

14.4.1.9. Вопросы экологической безопасности

Доказанным является факт, что такие «притопленные» системы в океане представляют собой своего рода искусственные рифы, благоприятно влияющие на обитание местной флоры и фауны.

14.4.1.10. Модульность

Модульность систем, работающих на морских течениях, является еще одним фактором, способным уменьшить стоимость эксплуатации энергоустановок.



14.5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАДИЕНТА СОЛЕННОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ

Оценки показывают, что большой энергетический потенциал океана связан с разностью соленостей пресной и морской воды и может быть использован в районах впадения рек в море. Осмотическое давление¹⁾ пресной воды по отношению к морской воде превышает 2 МПа, так что водный поток с расходом 1 м³/с несет потенциальную мощность

$$P = p\dot{V} = 2 \cdot 10^6 \cdot 1 = 2 \text{ МВт.} \quad (15)$$

Для выработки той же мощности в расчете на тот же расход воды потребовалось бы создание гидроэлектростанции с плотиной высотой 200 м.

Устройства для извлечения этой энергии базируются на использовании полупроницаемых мембран. Это могут быть устройства, использующие осмотическое давление, или установки электродиализа, основанные на разности электропотенциалов, возникающей на мембране, которая проницаема для катионов и непроницаема для анионов (или наоборот).

Проблема состоит в том, что известные мембраны дороги и пока имеют малый срок службы. Одной из наиболее продвинутых в разработке мембранных технологий использования энергии градиента солености является норвежская компания Statkraft.

Известно также оригинальное устройство, в котором мембраны не используются. Пока созданы лишь лабораторные установки, успешно работающие в условиях использования пресной воды и рассола (насыщенный раствор хлорида натрия). Вероятно, такие установки смогут работать также и на настоящей морской воде.

Известно, что морская вода вскипает при более высокой температуре, чем пресная. Это значит, что при одинаковой температуре давление водяных паров над соленой водой меньше, чем над пресной. На рис. 14.8 показана зависимость давления пара пресной воды от температуры. На нем также изображена разность давлений пара для пресной воды и рассола.

Предлагаемая установка схематически представлена на рис. 14.9. Камера *A* содержит рассол, *B* — пресную воду. Если жидкости находятся при одинаковой температуре, давление пара в камере *A* ниже, чем в *B*. В результате в трубе, соединяющей камеры *B* и *A*, возникает движение водяного пара, приводящее во вращение турбину. При испарении пресной воды она охлаждается, что приводит к понижению давления, в то время как разбавление рассола в камере *A* приво-

¹⁾ **Прим. ред.** Осмотическое давление — сила, действующая на полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора с разной концентрацией растворенных веществ и направленная от более разбавленного к более концентрированному раствору.



дит к росту температуры (и давления). С течением времени система достигнет равновесного состояния и турбина прекратит вращение.

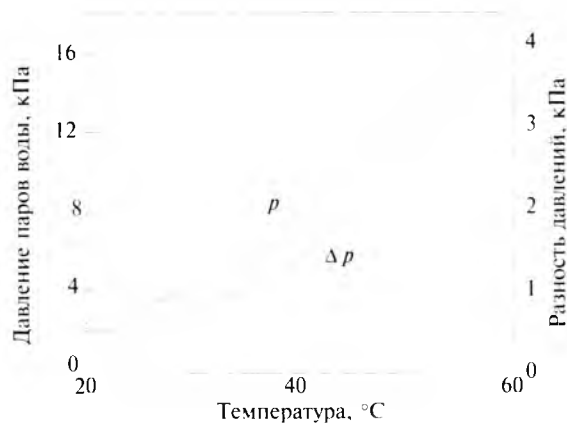


Рис. 14.8. Давление пара пресной воды p и разность давлений Δp между давлением пара над пресной водой и над концентрированным рассолом

Этого можно избежать, если тепло конденсации направить обратно из камеры B в камеру A . Если все тепло возвращается, изменений температуры не происходит, и, в конце концов, процесс закончится лишь тогда, когда вся пресная вода переместится в камеру с рассолом. Для обеспечения теплообмена необходимо, чтобы камеры A и B были разделены лишь тонкой стенкой с хорошими теплопроводящими свойствами.

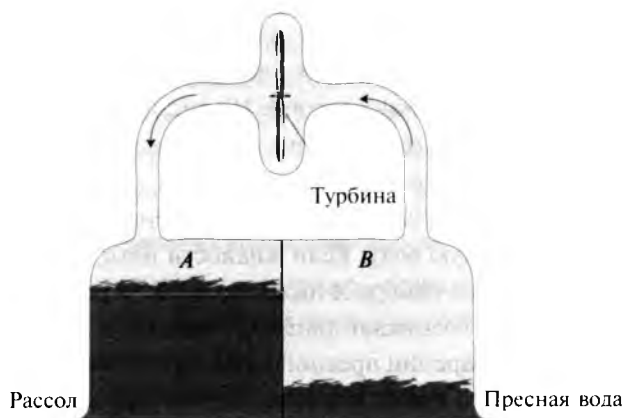


Рис. 14.9. Безмембранная энергоустановка



На практике в качестве рассола может использоваться морская вода, а в качестве пресной воды — речная вода. Оценим, сколько энергии можно извлечь в расчете на 1 кмоль пресной воды. Пусть p_{FR} — давление пара над пресной водой, p_{BR} — давление пара в контейнере с рассолом. Пусть V_{FR} — объем пара, проходящего через турбину со стороны пресной воды, и V_{BR} — объем пара, выходящего из турбины на стороне камеры с рассолом. Все величины относятся к заданному промежутку времени.

Водяной пар, проходящий через турбину, совершает работу

$$W = \int_{p_{FR}}^{p_{BR}} dp V \quad (16)$$

и, поскольку расширение происходит адиабатически,

$$p_{FR} V_{FR}^\gamma = p_{BR} V_{BR}^\gamma. \quad (17)$$

Тогда интеграл будет равен:

$$W = \frac{p_{FR} V_{FR}}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_{FR}}{p_{BR}} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right]. \quad (18)$$

Для 1 кмоль идеального газа $pV = RT$. Предположим, что система находится при постоянной температуре 25 °С (298 К), тогда произведение $p_{FR} V_{FR}$ будет равно $8314 \cdot 298 = 2,49 \cdot 10^6$ Дж. Для воды $\gamma = 1,29$.

Тогда работа, совершенная в расчете на 1 кмоль,

$$W = 8,54 \cdot 10^6 \left[1 - \left(\frac{p_{FR}}{p_{BR}} \right)^{-0,225} \right]. \quad (19)$$

При 25 °С давление пара $p_{FR} = 3,1$ кПа и разность давлений между камерами с пресной водой и рассолом составляет 0,59 кПа (см. рис. 14.8). Это означает, что $p_{BR} = 2,51$ кПа. Подставив это значение в уравнение (19), получим, что каждый киломоль водяного пара, который проходит через турбину, теоретически может обеспечить выработку 396 кДж механической энергии.

Сравним полученную выше величину с энергией, которую могла бы произвести установка ОТЕС, работающая в диапазоне температур между 25 и 5 °С ($\Delta T = 20$ К). Положим, что половина этой ΔT срабатывается турбиной. Тогда КПД цикла Карно для указанных температур составит около 0,033. Если теплая вода при передаче тепла циклу охлаждается на $1/4 \Delta T$, располагаемая тепловая энергия в расчете на 1 кмоль теплой воды составит около 10 МДж и механическая энергия, вырабатываемая турбиной, может составить около 330 Дж. Эта



величина имеет тот же порядок — 396 Дж/кмоль, полученные для устройства, работающего на разности соленостей. Следует отметить, что на лабораторных моделях установок достигнуты энергетические показатели на уровне 40 % теоретических.

Одной из серьезных проблем практической реализации описанного устройства, работающего в условиях сильного разрежения, является проблема дегазации воды, необходимой для того, чтобы давление в камерах определялось только водяным паром. Если вместо искусственно приготовленных рассолов использовать морскую воду, энергетический выход системы существенно понизится.

14.6. ОСМОТИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ

Если описанные в предыдущем параграфе системы можно рассматривать как вполне жизнеспособные энергетические преобразователи, то осмотические энергоустановки, рассматриваемые ниже, вероятно, никогда не выйдут за рамки чисто академического интереса. Тем не менее изучение таких систем является интересной научной задачей.

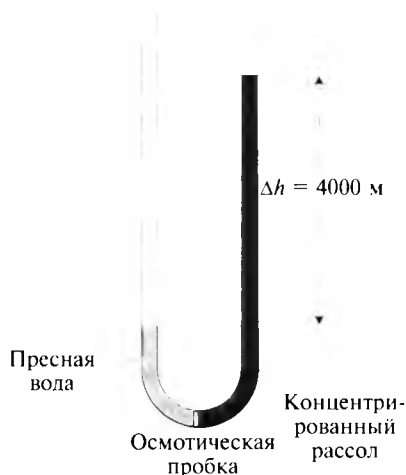


Рис. 14.10. Аппарат для измерения осмотического давления

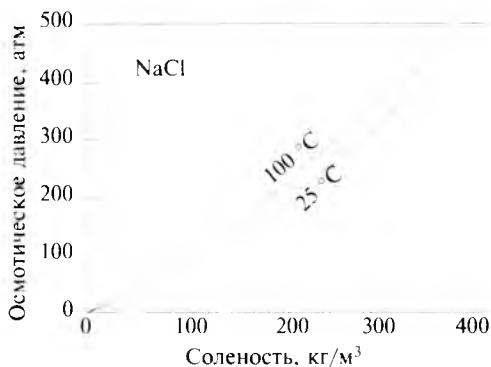


Рис. 14.11. Осмотическое давление соленой воды при различных температурах

Осмоз с точки зрения количественных показателей является удивительным явлением. Если два раствора с различной концентрацией солей разделены **осмотической мембраной**, проницаемой для растворителя, но не для растворенного вещества, может возникнуть поток растворителя из более слабого раствора в более концентрированный. Этот поток возникает, если давление в более концентрированной среде достаточно высокое.



Осмотическое давление можно измерить с помощью U-образной трубки с осмотической мембраной, расположенной в ее нижней части, как показано на рис. 14.10. В условиях равновесия, т. е. когда давление с двух сторон мембраны одинаково, столб концентрированного раствора оказывается выше, чем столб слабого раствора. Гидростатическое давление рассола в этом случае равно сумме гидростатического давления пресной воды и осмотического давления. Абсолютно неожиданной может показаться оценка значения осмотического давления.

Для концентрированного водного раствора NaCl, находящегося при комнатной температуре, максимальная разность высот двух столбов жидкости будет составлять 4000 м! Осмотическое давление для этого случая составляет 400 атм, или 40 МПа.

Осмотическое давление зависит от концентрации и температуры и как функция солёности при двух различных значениях температуры воды показано на рис. 14.11.

Для рассмотрения работы осмотической энергоустановки представим столб воды с площадью основания A и глубиной h . Если плотность воды равна δ , то ее масса

$$M = A\delta d \quad (20)$$

и вес

$$W = gA\delta d, \quad (21)$$

где g — ускорение свободного падения. Тогда давление на основание

$$p = g\delta d. \quad (22)$$

Рассмотрим трубу, погруженную вертикально в море так, что ее вершина находится точно на поверхности воды, а дно закрыто осмотической пробкой. Пусть трубка заполнена пресной водой на высоту столба d_F . Пусть далее p_S — давление морской воды (во внешней области) на глубине размещения осмотической пробки и p_F — давление пресной воды на том же уровне.

Давления p_F и осмотическое давление p_o действуют в одном направлении, противоположном p_S . В равновесии

$$p_S = p_F + p_o. \quad (23)$$

Плотность пресной воды 1000 кг/м^3 , морской — 1025 кг/м^3 . Тогда

$$1025gd_S = 1000gd_F + p_o, \quad (24)$$

откуда

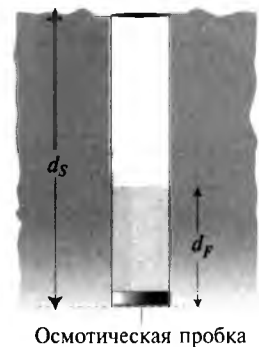


Рис. 14.12. Труба с осмотической пробкой в море



$$d_F = 1,025d_S - \frac{p_o}{1000g} . \quad (25)$$

Осмотическое давление составляет 2,4 МПа. Принимая $g = 10 \text{ м/с}^2$, для условия равновесия получим

$$d_F = 1,025d_S - 240 . \quad (26)$$

Полученное уравнение показывает, что вплоть до глубины d_S , равной почти 240 м, $d_F < 0$, т. е. осмотического давления достаточно, чтобы не допустить проникновение морской воды в трубу. Если же трубу опустить ниже, опресненная вода из соленого океана начнет через осмотическую пробку поступать в трубу. И когда, например, труба опустится на глубину 1000 м, столб пресной воды поднимется до высоты 785 м, не доходя до поверхности 215 м. При какой же глубине уровень воды в трубе достигнет уровня океана? Для этого случая

$$d_F = d_S \equiv d = 1,025d - 240 , \quad (27)$$

или

$$d = 9600 \text{ м} . \quad (28)$$

Если трубу опустить еще глубже, пресная вода начнет фонтаном изливаться из трубы над морской поверхностью, и энергию этого потока можно использовать для получения полезной энергии.

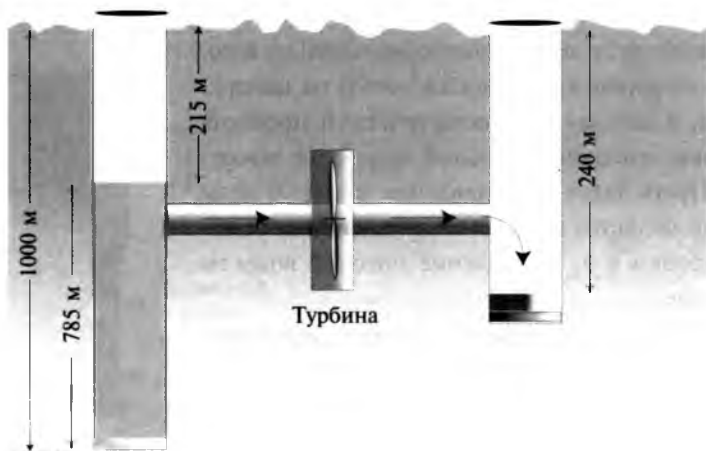


Рис. 14.13. Вариант конфигурации осмотической энергоустановки

Возможная конструкция осмотической энергетической установки изображена на рис 14.13.



ЗАДАЧИ

14.1. Обратный осмос используется для опреснения морской воды. Зная, что осмотическое давление пресной воды по отношению к морской воде составляет 2.4 МПа, оцените, каковы минимальные энергозатраты для производства 1 м³ пресной воды.

Стоимость оборудования составляет 200 долл./кВт, стоимость электроэнергии — 50 долл./(МВт · ч). Какова в этом случае стоимость 1 м³ пресной воды, если нет эксплуатационных расходов и если проценты по кредиту равны 20 % в год?

Насколько реалистичен полученный результат? Обоснуйте причину недооценки стоимости.

14.2. Посмотрите на рисунок. Первоначально запирающий клапан закрыт и поршень находится на высоте 50 м. Давление воды в главном канале $3 \cdot 10^5$ Па. На какую высоту поднимется поршень, когда откроется клапан? Учтите, что осмотическое давление в системе вода — рассол составляет 2 МПа.



Рис. 14.14. К задаче 14.2

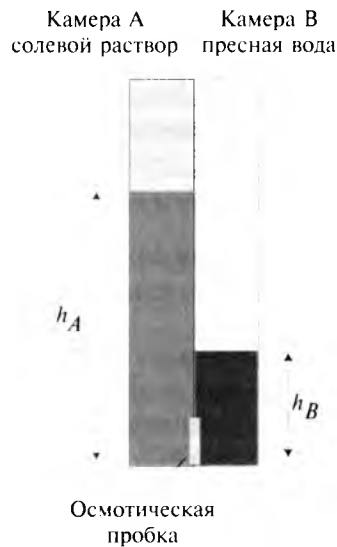


Рис. 14.15. К задаче 14.3

14.3. При 25 °С осмотическое давление NaCl (относительно пресной воды) описывается эмпирическим выражением:

$$p = 0,485 + 0,673\sigma + 1,407 \cdot 10^{-3}\sigma^2,$$

где p — давление атмосферы; σ — соленость, кг/м³.



Две трубки с размерами поперечного сечения $A = 18,6 \cdot 18,6$ мм соединены через осмотическую перегородку. В одну камеру (А) системы налит водный раствор NaCl объемом 10 мл, содержащий 2 г соли. Первоначально в камере В жидкости нет. Для простоты примем, что объем раствора равен объему растворителя (воды).

Какой окажется высота столба соленой воды в камере А и высота столба пресной воды в камере В?

Сколько дистиллированной воды должно быть залито в камеру В при условии, что после установления равновесия столб пресной воды будет иметь высоту 5 см? Снова для простоты можно считать, что рассол любой концентрации имеет плотность дистиллированной воды.

14.4. Представьте, что Вы находитесь в океане и с некоторой платформы наблюдаете океанические волны. Пусть наблюдаемая средняя высота между вершиной и подошвой волны составляет 2,6 м, а волны следуют одна за другой с интервалом 8,2 с. На каком расстоянии одна от другой находятся волны? Предположите, что глубина воды намного больше, чем длина волны.

14.5. Приливы в океане вызываются действием как Луны, так и Солнца.

1. Величина какого прилива — солнечного или лунного — больше?
2. Рассчитайте гравитационное ускорение на Земле, вызванное Солнцем и Луной.
3. Если вы рассчитали правильно, то вы обнаружите, что гравитационное поле Солнца на Земле гораздо больше, чем лунное. Тогда можно сделать вывод, что приливы не пропорциональны гравитационным силам.

Какова природа явления, вызывающего приливы? Рассчитайте отношение лунного и солнечного воздействия.

14.6. Предположим, что орбиты Земли вокруг Солнца и Луны вокруг Земли круговые. Первая совершает свой оборот за $3,1558157 \cdot 10^7$ с, а последняя — за $2,36055 \cdot 10^6$ с, или за 27,32 дня.

Полнолуние наступает, когда Солнце, Земля и Луна находятся приблизительно на одной прямой.

Рассчитайте число дней между последовательными полными лунами.

14.7. Вследствие кавитации частота вращения конца лопасти v_{tip} ротора турбины в системе, использующей энергию морского течения, не может превышать определенного значения $v_{\text{tip max}}$, которое зависит помимо прочего от глубины. Покажите, что для постоянной частоты вращения конца лопасти вращающий момент Γ пропорционален $P_g^{3/2}$, где P_g — генерируемая мощность.

ЛИТЕРАТУРА НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ, РЕКОМЕНДОВАННАЯ РЕДАКТОРАМИ ПЕРЕВОДА

1. Автономные ветровые энергоустановки с аккумуляторами тепла / О. С. Попель, С. Е. Фрид, Д. В. Ефимов, А. М. Анисимов // Альтернативная энергетика и экология. — 2008. — № 11. — С. 78–85.
2. *Ахасов А. Б.* Геотермальная энергетика. — М.: Физматлит, 2008.
3. *Андреев В. М., Грилихес В. А., Румянцев В. Д.* Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения / под ред. Ж. И. Алферова. — Л.: Наука, 1989.
4. *Васильев Ю. С.* Экология использования возобновляемых источников энергии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1991.
5. *Вершинский Н. В.* Энергия океана. — М.: Наука, 1986.
6. *Виссарионов В. И., Золотов Л. А.* Экологические аспекты возобновляемых источников энергии. — М.: Изд-во МЭИ, 1996.
7. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: справочник / под ред. Д. Ю. Гамбурга и Н. Ф. Дубовкина / М.: Химия, 1989.
8. Геотермальные энергетические проекты в России / Г. В. Томаров, А. И. Никольский, В. Н. Семенов, А. А. Шипков // Новое в российской электроэнергетике. — 2009. — № 3.
9. *Даффи Дж., Бекман У. А.* Тепловые процессы с использованием солнечной энергии. — М.: Мир, 1977.
10. *Дэвид Росс.* Энергия волн. — Л.: Гидрометеиздат, 1981.
11. *Коровин Н. В.* Топливные элементы и электрохимические установки. — М.: Изд-во МЭИ, 2005.
12. *Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е.* Техническая термодинамика. — М.: Энергия, 1968.
13. *Мак-Вейн Д.* Применение солнечной энергии. — М.: Энергия, 1982.
14. *Малышенко С. П.* Водород как аккумулятор энергии в электроэнергетике // Российский химический журнал. — 1997. — Т. XII. — С. 112–120.
15. *Малышенко С. П., Пригожин В. И., Рачук В. С.* Водородо-кислородные парогенераторы // Современное машиностроение. — 2009. — № 2–3(8–9). — С. 54–59.
16. Основы современной энергетики // А. Д. Трухний, М. А. Изюмов, О. А. Поваров, С. П. Малышенко / Т. 1. Современная теплоэнергетика. Гл. 20. Введение в водородные технологии для энергетики: учебн. для вузов / М.: Изд. дом МЭИ, 2008.
17. *Попель О. С.* Возобновляемые источники энергии: роль и место в современной и перспективной энергетике. // Российский химический журнал. Т. XII. — 2008. — № 6. — С. 95–106.
18. Приливные электростанции / Л. Б. Берштейн, В. Н. Силаков, С. П. Гуильфер и др. — М., 1987.
19. Развитие российских геотермальных энергетических технологий / Г. В. Томаров, А. И. Никольский, В. Н. Семенов, А. А. Шипков // Теплоэнергетика. — 2009. — № 11.
20. *Стырикович М. А., Шпильрайн Э. Э.* Энергетика. Проблемы и перспективы. — М.: Энергия, 1981.
21. *Твайделл Джю, Уэйр А.* Возобновляемые источники энергии. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
22. *Фортон В. Е., Шпильрайн Э. Э.* Энергия и энергетика. — М.: БОКОС, 2004.
23. *Шефтер Я. И.* Использование энергии ветра. — М.: Энергия, 1983.
24. *Шпильрайн Э. Э., Малышенко С. П., Кулешов Г. Г.* Введение в водородную энергетику. М.: Энергоатомиздат, 1984.

Учебное издание

Заявки на книги присылайте по адресам:

publish@mpei-publishers.ru

solo@id-intellect.ru

тел. (495) 361-63-60

тел. (495) 579-96-45

В заявке обязательно указывайте
свои реквизиты (для организаций) и почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайтах

www.mpei-publishers.ru

www.id-intellect.ru

Альдо В. да Роза

**ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ**

Компьютерная верстка — Т.В. Андреева

Вычитка и корректура — Р.М. Ваничкина

Художник — С.Ю. Биричев

Ответственный за выпуск — Л.Ф. Соловейчик

Формат 70 х 100/16. Печать офсетная.

Гарнитура Ньютон.

Печ. л. 44. Зак. № 13

Бумага офсетная №1, плотность 80 г/м²

Издательский Дом «Интеллект»

141700 Московская обл., г. Долгопрудный,

Промышленный пр-д, д. 14,

тел. (495) 617-41-85

Издательский Дом МЭИ

111250 Москва,

Красноказарменная ул, дом 14,

тел. (495) 361-63-60

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр-т И. Яковлева, д. 15