

План лекции:

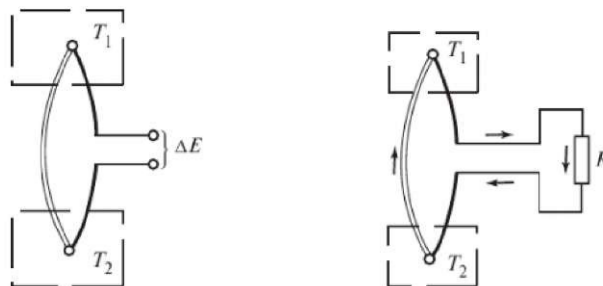
1. Новые способы преобразования энергии. Цикл термоэлектрической силовой установки
2. Цикл термоэлектрической холодильной установки
3. Вопросы для дистанционного освоения лекции

**1. НОВЫЕ СПОСОБЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ.
ЦИКЛ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ УСТАНОВКИ**

Установки, в которых **преобразование теплоты в электроэнергию происходит без промежуточных стадий** превращения теплоты в кинетическую энергию (потока рабочего тела, ротора турбины, ротора электрогенератора) называют **установками прямого преобразования теплоты в электроэнергию**. К ним относятся термоэлектрические установки и термоэлектронные преобразователи, установки с магнетогидродинамическими генераторами.

К установкам прямого преобразования энергии относятся и так называемые **топливные элементы**, в которых непосредственно в электроэнергию превращается химическая энергия топлива (минуя стадию превращения в теплоту), а также **фотоэлектрические преобразователи**.

Эффекты Зеебека и Пельтье. В 1821 году немецкий физик Зеебек обнаружил эффект, существо которого состоит в следующем: в электрической цепи, составленной из двух разнородных проводников, возникает разность электрических потенциалов, если точки спаев этих двух проводников помещены в среды с разными температурами.



Эта разность потенциалов носит название **термоэлектродвижущей силы** (термоЭДС). Электрическую цепь, в которой возникает термоЭДС, называют **термоэлектрической цепью**, а материалы, из которых составлена термоэлектрическая цепь, - **термоэлектродами**.

Разность потенциалов оказывается пропорциональной разности температур спаев термоэлектрической цепи:

$$dE = \alpha dT,$$

$$E_1 - E_2 = \alpha(T_1 - T_2), \text{ при } \alpha \neq f(T), \tag{1}$$

где: E - термоЭДС; α - коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (1) следует, что α – **термоэлектрический коэффициент** – численно равен термоЭДС, возникающей в цепи при разности температур спаев, равной одному градусу. α обычно измеряется в вольтах на градус (или милливольт на градус).

Индексы 1 и 2 относятся соответственно к горячему и холодному спаям термоэлектрической цепи.

Понятно, что если замкнуть эту цепь через какое-либо внешнее электрическое сопротивление (обмотку электродвигателя, электронагреватель и т.д.), то в термоэлектрической цепи возникнет ток.

Эффект Зеебека используется в измерительной технике; широко распространенные простые приборы для измерения разности температур - **термопары** - представляют собой термоэлектрическую цепь, в которой возникает термоЭДС, если спаи находятся при разных температурах. Измерив термоЭДС и зная температуру одного из спаев термопары, можно определить температуру среды, в которую помещен другой спай (разумеется, для этого надо знать значение α , которое определяется предварительной тарировкой).

Термоэлектрический эффект может быть использован и для производства электроэнергии. Впервые вопрос о создании термоэлектрического генератора, основанного на использовании эффекта Зеебека, был поставлен еще в 1885 году английским физиком Рэлеем. Однако долгое время эта идея не была реализована вследствие того, что известные в то время термоэлектродные материалы позволяли сооружать термоэлектрические генераторы лишь с очень малым термическим КПД. В 1929 году советский физик Иоффе указал на большую перспективность использования в термоэлектродгенераторах **полупроводниковых термоэлектродов**. Дальнейшие работы Иоффе и его сотрудников, а также работы зарубежных ученых полностью подтвердили этот вывод. **В настоящее время полупроводниковые термоэлектрические генераторы получают все более широкое распространение.**

Остановимся еще на одном физическом эффекте, неразрывно связанном с эффектом Зеебека. Речь идет об эффекте, открытом в 1834 году французским физиком Пельтье. Сущность **эффекта Пельтье** состоит в следующем. Если через цепь, составленную из двух разнородных проводников, пропускать ток от внешнего источника электроэнергии, то один из спаев цепи поглощает, а другой выделяет теплоту. При изменении направления тока в спае, который поглощал теплоту, будет происходить выделение теплоты, а другой спай, в котором ранее теплота выделялась, будет поглощать теплоту. При этом теплота, поглощаемая или выделяемая в спае, оказывается пропорциональной силе тока:

$$Q = \Pi \cdot I, \quad (2)$$

коэффициент пропорциональности Π носит название **коэффициента Пельтье**. Коэффициент Пельтье связан с термоэлектрическим коэффициентом α следующим соотношением:

$$\Pi = \alpha \cdot T. \quad (3)$$

С учетом этого соотношения уравнение (2) может быть записано в виде:

$$Q = \alpha \cdot T \cdot I. \quad (4)$$

Интересно заметить, что **эффекты Зеебека и Пельтье тесно связаны между собой**. Как только в соответствии с законом Зеебека в замкнутой термоэлектрической цепи начинает циркулировать ток, так тотчас же «вступает в действие» закон Пельтье: под действием этого тока горячий спай начинает поглощать теплоту из окружающей среды (обозначим эту теплоту Q_1^{Π}), а холодный спай выделять теплоту (Q_2^{Π}) в окружающую среду.

Приступим теперь к анализу процессов, происходящих в термоэлектродгенераторе. **Как и всякая тепловая машина, термоэлектродгенератор может превращать теплоту в работу только в том случае, если имеются источники теплоты с разными температурами.**

Как обычно, среду с более высокой температурой T_1 , в которой размещен горячий спай термоэлектрической цепи, будем называть горячим источником, а среду с меньшей температурой T_2 , (в ней находится холодный спай) — холодным источником.

ТермоЭДС, возникающая в цепи, в соответствии с уравнением (1) равна:

$$\Delta E = \alpha(T_1 - T_2). \quad (5)$$

Если эта цепь замкнута на какое-либо внешнее сопротивление, то в цепи течет ток I . При этом в соответствии с уравнением (4) горячий спай поглощает из горячего источника теплоту

$$Q_1^{\Pi} = \alpha \cdot T_1 \cdot I, \quad (6)$$

а холодный спай выделяет и передает холодному источнику теплоту

$$Q_2^{\Pi} = \alpha \cdot T_2 \cdot I. \quad (7)$$

Известно, что если в цепи, в которой имеется разность потенциалов, циркулирует электрический ток, то работа L , совершаемая этим током, равна произведению силы тока на разность потенциалов:

$$L = \alpha(T_1 - T_2) \cdot I. \quad (8)$$

Как правило, термоэлектроды имеют собственное электрическое сопротивление r . При прохождении тока через собственное сопротивление электродов выделяется Джоулево тепло $Q_{дж}$ и полезная работа, отданная потребителю, уменьшается на эту величину:

$$L_{ц} = \alpha(T_1 - T_2) \cdot I - Q_{дж}. \quad (9)$$

Рассмотрим тепловой баланс более подробно.

С достаточной степенью точности можно считать, что половина Джоулевой теплоты, выделяющейся в электродах термоэлектродгенератора, поступает к горячему спаю (т.е. в горячий источник), а другая половина - к холодному спаю (т.е. в холодный источник).

Вследствие того что температура горячего спаия выше температуры холодного спаия, некоторая теплота (обозначим её Q_{λ}) будет переходить от горячего источника к холодному непосредственно путем теплопроводности по термоэлектродам.

Итак, в процессе работы термоэлектродгенератора из горячего источника отбираются теплота Пельтье Q_1^{Π} и теплота Q_{λ} , отводимая путем теплопроводности. В то же время горячему источнику «возвращается» примерно половина теплоты, выделяющейся в виде Джоулевых потерь в термоэлектродах $1/2 Q_{дж}$. Следовательно, теплота, отбираемая из горячего источника, равна:

$$Q_1 = Q_1^{\Pi} + Q_{\lambda} - \frac{1}{2} Q_{дж} \quad (10)$$

К холодному источнику подводятся теплота Пельтье $Q_2^П$, теплота Q_λ , поступающая из горячего источника вследствие теплопроводности по термоэлектродам, и вторая половина теплоты Джоулевых потерь в термоэлектродах $1/2Q_{дж}$. Следовательно:

$$Q_2 = Q_2^П + Q_\lambda + \frac{1}{2} Q_{дж} \quad (11)$$

Отдаваемая внешнему потребителю полезная работа, производимая установкой, в соответствии с первым законом термодинамики равна:

$$L_{ц} = Q_1 - Q_2 = Q_1^П - Q_2^П - Q_{дж} = \alpha(T_1 - T_2) \cdot I - Q_{дж} \quad (12)$$

Очевидно, что итоговое соотношение (12) совпадает с (9). Работа $L_{ц}$, отданная внешнему потребителю, может быть записана также в виде:

$$L_{ц} = I^2 R, \quad (13)$$

где $R, [Ом]$ – электрическое сопротивление внешнего потребителя электроэнергии, вырабатываемой термоэлектрогенератором.

КПД термоэлектрогенератора в соответствии с общим соотношением можно записать следующим образом:

$$\eta_{г} = \frac{I^2 R}{Q_1^П + Q_\lambda - \frac{1}{2} Q_{дж}}. \quad (14)$$

Если бы в генераторе отсутствовали необратимые потери (Джоулевы $Q_{дж} = 0$ или $r = 0$, и за счет теплопроводности $Q_\lambda = 0$), то его термический КПД был бы равен термическому КПД цикла Карно.

$$\eta_{г} = \frac{I^2 R}{Q_1^П} = \frac{I^2 R}{\alpha \cdot T_1 \cdot I} = \frac{\Delta E}{\alpha \cdot T_1} = \frac{\alpha(T_1 - T_2)}{\alpha \cdot T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{к} \quad (15)$$

Проанализируем влияние необратимых потерь тепла на КПД термоэлектрогенератора. При условии внешней изоляции термоэлектродов потери тепла за счёт теплопроводности можно вычислить следующим образом:

$$Q_\lambda = (\lambda_1 \sigma_1 + \lambda_2 \sigma_2) \frac{T_1 - T_2}{b}, \quad (16)$$

где: $\lambda_1, \lambda_2, [Вт/м \cdot град], \sigma_1, \sigma_2, [м^2]$ – коэффициенты теплопроводности материала и площади поперечных сечений 1-ого и 2-ого термоэлектрода; $b, [м]$ – длина термоэлектродов. Джоулевы потери можно определить так:

$$Q_{дж} = I^2 r = I^2 \left(\frac{\rho_1}{\sigma_1} + \frac{\rho_2}{\sigma_2} \right) \cdot b, \quad (17)$$

где: $\rho_1, \rho_2, [Ом \cdot мм^2/м]$ – удельные сопротивления материалов термоэлектродов. Обозначив отношение внешнего сопротивления к внутреннему сопротивлению термоэлектродов $v = R / r$ из выражений (14), (16) и (17) можно получить:

$$\eta_T = \eta_K \frac{1}{1 + \frac{1(1+\nu)^2}{z} + \frac{1}{2} \frac{T_1 + T_2}{T_1 \nu}}, \quad (18)$$

где: $z, [K^{-1}]$ – величина, зависящая только от свойств материалов и геометрических размеров термоэлектродов:

$$z = \frac{\alpha^2}{\lambda_I \rho_I + \lambda_{II} \rho_{II} \frac{\sigma_{II}}{\sigma_I} + \lambda_I \rho_{II} \frac{\sigma_I}{\sigma_{II}} + \lambda_{II} \rho_{II}}. \quad (19)$$

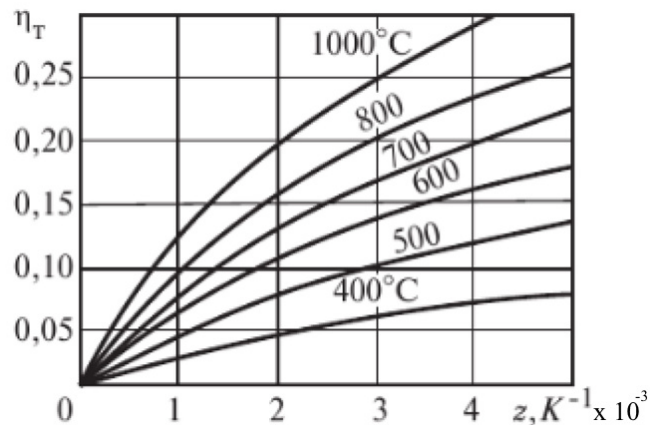
Оптимальные конструкции термоэлектродов должны обладать максимально возможным значением z и минимальным значением знаменателя в формуле (18) в зависимости от ν . Анализ на экстремумы выражений (18) и (19) показал, что наибольшие значения КПД достигаются при:

$$\frac{\sigma_I}{\sigma_{II}} = \sqrt{\frac{\rho_I \lambda_{II}}{\rho_{II} \lambda_I}}; \quad z^* = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\rho_I \lambda_I} + \sqrt{\rho_{II} \lambda_{II}}} \right)^2; \quad \nu^* = \sqrt{z^* \frac{T_1 + T_2}{2} + 1}. \quad (20)$$

Значение максимального КПД при выполнении условий (20) может быть получено следующим образом:

$$\eta_T = \eta_K \frac{\nu^* - 1}{\nu^* + \frac{T_2}{T_1}}. \quad (21)$$

На рисунке приведены результаты расчётов по уравнению (21) в зависимости от значения комплекса z при $T_2 = 300K$.



Перспективы создания эффективных термоэлектрогенераторов определяются возможностью получения материалов термоэлектродных пар с высоким значением z . При этом важно, чтобы эти материалы были устойчивы при высоких температурах.

Чистые металлы и металлические сплавы имеют невысокие значения $z \approx 10^{-4} K^{-1}$. При таких значениях z термический КПД термоэлектрогенератора не превышает нескольких процентов.

Более высокие значения z имеют полупроводники. В качестве полупроводниковых термоэлектродных материалов в настоящее время наиболее распространены соединения на основе теллура; среди них наибольший интерес представляют теллурид висмута Bi_2Te_3 ,

$z \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и телурид свинца PbTe , $z \approx 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. К сожалению, эти полупроводники имеют невысокую термическую стойкость - температура плавления Bi_2Te_3 равна $584 \text{ }^\circ\text{C}$, а температура плавления PbTe - $922 \text{ }^\circ\text{C}$. Это ограничивает температурный интервал применения данных термоэлектродных материалов.

При более высоких температурах применяются полупроводниковые термоэлектроды в виде окислов и силицидов (таких, как MnSi_2 , $z \approx 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). В настоящее время силициды можно считать наиболее перспективными из высокотемпературных термоэлектродных материалов. Несмотря на то, что значения z для них не слишком велики, термический КПД термоэлектрогенераторов, в которых применяются эти материалы, достигает относительно больших значений за счет возможности использования высоких температур горячего спае – до $9,7 \%$.

По-видимому, еще более перспективными окажутся высокотемпературные термоэлектродные материалы на основе боридов и карбидов. Можно предположить, что применение этих материалов позволит создать термоэлектрогенераторы с КПД, достигающим $15 - 20 \%$. В настоящее время полупроводники этого типа изучены весьма слабо.

Несмотря на сравнительно невысокий КПД, термоэлектрогенераторы уже сейчас представляются весьма удобными благодаря простоте устройства, отсутствию движущихся частей, компактности. Следует ожидать, что в дальнейшем с появлением термоэлектродных материалов, имеющих высокие значения z , термоэлектрогенераторы получат широкое распространение в «малой» энергетике в качестве удобных автономных источников электропитания. Следует особо отметить целесообразность использования термоэлектрогенераторов в сочетании с источниками теплоты сравнительно низкого температурного потенциала, применительно к которым КПД обычного паросилового цикла весьма невелик.

2. ЦИКЛ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ХОЛОДИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Термоэлектрический метод охлаждения основан на использовании эффекта Пельтье. Как показано в предыдущем параграфе, теплота Q , поглощаемая или выделяемая в спае, пропорциональна силе тока в цепи:

$$Q = \alpha \cdot T \cdot I. \quad (22)$$

Если температуру среды, в которую помещен спай, **выделяющий теплоту**, обозначить T_1 , а температуру среды, в которую помещен спай, **поглощающий теплоту** – T_2 , то выражения для теплоты, выделяющейся Q_1 и поглощаемой Q_2 в спае, можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \alpha \cdot T_1 \cdot I \\ Q_2 &= \alpha \cdot T_2 \cdot I \end{aligned} \quad (23)$$

При $T_1 > T_2$ $Q_1 > Q_2$, т.е. в горячем спае выделяется больше теплоты, чем поглощается в холодном. Очевидно, что разность $Q_1 - Q_2 = \alpha \cdot I(T_1 - T_2)$ равна затрате электроэнергии от внешнего источника. Эта энергия расходуется на совершение работы перемещения тока против разности электрических потенциалов, которая возникает в этой цепи при неравенстве T_1 и T_2 , в соответствии с законом Зеебека.

Если поместить спай, поглощающий теплоту, в охлаждаемый объем, а спай, выделяющий теплоту, в область более высокой температуры, то мы получим термоэлектрическую холодильную установку.

Цикл термоэлектрической холодильной установки представляет собой обратный цикл термоэлектрического генератора.

Если бы протекание тока по термоэлектрической цепи не сопровождалось необратимыми потерями, то холодильный коэффициент такой установки был бы равен:

$$\varepsilon = \frac{\alpha I T_2}{\alpha I (T_1 - T_2)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (24)$$

Эта величина совпадает с холодильным коэффициентом обратимого холодильного цикла Карно. В действительности работа термоэлектрической холодильной установки сопровождается необратимыми потерями: неизбежными Джоулевыми потерями и потерями тепла за счёт теплопроводности.

Теплота, отводимая из охлаждаемого объёма, может быть рассчитана следующим образом:

$$Q_2 = \alpha T_2 I - \frac{1}{2} Q_{дж} - Q_\lambda, \quad (25)$$

а затраты работы на совершение теплопереноса из охлаждаемого объёма в среду с большей температурой:

$$L_{ц} = \alpha I (T_1 - T_2) + Q_{дж}. \quad (26)$$

Холодильный коэффициент с учётом необратимых потерь можно представить в виде:

$$\varepsilon = \frac{\alpha T_2 I - \frac{1}{2} Q_{дж} - Q_\lambda}{\alpha I (T_1 - T_2) + Q_{дж}}. \quad (27)$$

Рассуждения, аналогичные тем, что представлены при выводе термического КПД термоэлектродгенератора, приводят к выводу, что холодильный коэффициент термоэлектрической холодильной установки также зависит от коэффициента z , характеризующего термоэлектрические свойства материалов термоэлектродов.

Наибольшее значение холодильный коэффициент принимает при тех же условиях:

$$\frac{\sigma_I}{\sigma_{II}} = \sqrt{\frac{\rho_I \lambda_{II}}{\rho_{II} \lambda_I}}; \quad z^* = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\rho_I \lambda_I} + \sqrt{\rho_{II} \lambda_{II}}} \right)^2; \quad v^* = \sqrt{z^* \frac{T_1 + T_2}{2} + 1} \quad (28)$$

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \frac{v^* - \frac{T_1}{T_2}}{v^* + 1}. \quad (29)$$

В качестве примера можно привести значения холодильного коэффициента полупроводниковой холодильной установки работающей при температуре охлаждаемого спая -5°C и температуре окружающей среды 20°C . Значение реального $\varepsilon \approx 0,75$, при этом $\varepsilon_k = 10,7$.

Как видно из этого примера, термоэлектрические холодильные установки термодинамически весьма несовершенны. Однако благодаря простоте устройства и надежности в работе они получили определенное распространение в качестве небольших холодильных установок.

3. ВОПРОСЫ ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОГО ОСВОЕНИЯ ЛЕКЦИИ

1. Дайте определение термоэлектрического коэффициента.
Ответ:
2. Какой параметр определяет КПД термоэлектрического генератора, от чего он зависит.
Ответ:
3. При каком значении z КПД термоэлектрического генератора будет равен КПД цикла Карно?
Ответ:
4. Какие полупроводниковые материалы наиболее перспективны для построения термоэлектрических генераторов с высоким КПД.
Ответ:
5. Запишите формулу для расчёта параметра z , для термоэлектрической холодильной установки с наибольшим холодильным коэффициентом.
Ответ:
Фамилия Имя Отчество:
Группа:
Подпись:
Дата: