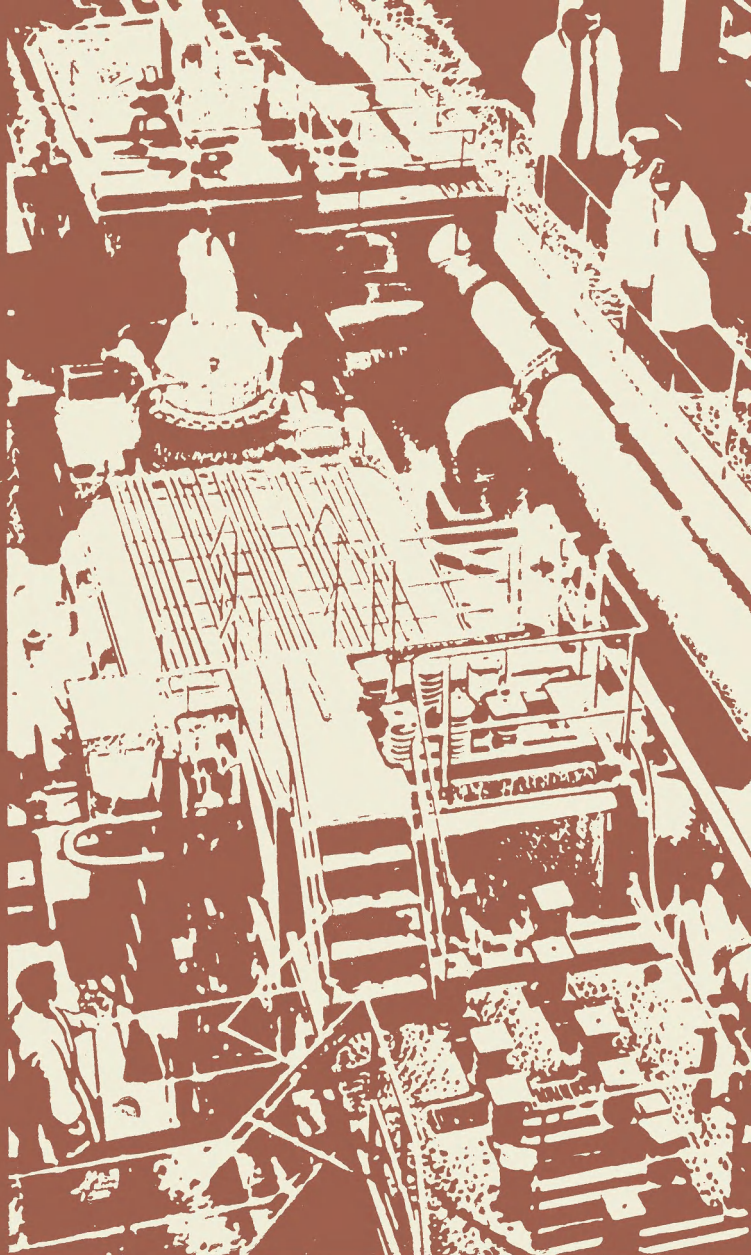


Б.П. НЕСТЕРОВ, В.И. РЫДНИК



**ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ
ЭНЕРГИИ**

Б. П. НЕСТЕРОВ,
кандидат технических наук

В. И. РЫДНИК,
кандидат физико-математических наук

ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1971

В. И. Рыдник, кандидат физико-математических наук, **Б. П. Нестеров**, кандидат технических наук.
Р93 Прямые методы преобразования энергии. М., «Знание», 1971.

32 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Физика» 7).

В брошюре рассказано о преобразовании энергии тепловых и химических процессов в электроэнергию. Эти методы займут важное место в технике завтрашнего дня. Авторы знакомят с топливными элементами, магнитогидродинамическими и термоэлектрическими генераторами, полупроводниковыми преобразователями. Предисловие к брошюре написано академиком М. А. Стыриковым.

Брошюра рассчитана на широкий круг читателей, интересующихся новыми достижениями физики и энергетики.

2-3-6

6П2.10

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Магнитогазодинамические генераторы	5
Основные принципы	5
Термодинамика МГД-генераторов	13
Проекты и действующие установки	15
Термоэлектрический и термоионный генераторы	16
Термоэлектрический генератор	16
Термоионный генератор	20
Топливные элементы	26
Основные принципы	26
Кислородно-водородные элементы	27
Топливные элементы на природном топливе	29
Термодинамика топливных элементов	31

БОРИС ПАВЛОВИЧ НЕСТЕРОВ
ВИТАЛИЙ ИСАКОВИЧ РЫДНИК

ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

Редактор *И. Б. Файнбойм*
Обложка *Л. П. Ромасенко*
Худож. редактор *В. Н. Конюхов*
Техн. редактор *Г. И. Качалова*
Корректор *Г. П. Ефименко*

А 09067. Сдано в набор 21.IV. 1971 г. Подписано к печати 8.VI. 1971 г.
Формат бумаги 60×90/16. Бумага типографская № 3. Бум. л. 1,0. Печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 1,99. Тираж 27.770 экз. Издательство «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4. Заказ 951. Типография Всесоюзного общества «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
Цена 6 коп.

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние 10—15 лет наряду с прогрессом классических методов получения электроэнергии — паротурбинными электростанциями, использующими органическое ископаемое топливо и гидроэлектростанциями, появились новые перспективы. Начали использоваться неклассические источники энергии, в первую очередь распад тяжелых ядер. Атомные электростанции (АЭС) уже способны давать электроэнергию в больших масштабах и по стоимости не выше, чем обычные станции, работающие на дорогом топливе.

Однако методы использования новых источников энергии остались прежними: энергию получают в виде тепла для производства пара. Большинство строящихся или спроектированных АЭС работает на паре невысокого давления (40—70 атм) и притом не высокотемпературным, а насыщенном. Поэтому на серийных АЭС доля тепла, переходящая в электроэнергию, как правило, еще ниже, чем на ТЭС (28—35 вместо 36—40%). Даже в новейших крупных электростанциях потери превышают полезную энергию в 1,5—2 раза, что, конечно, сильно удорожает электроэнергию.

После периода быстрого повышения к. п. д. паротурбинных электростанций рост сильно замедлился, и, по-видимому, мощные паротурбинные ТЭС уже близко подошли к своему «потолку».

Конечно, прогресс продолжается: непрерывно растет максимальная мощность агрегатов; она уже перевалила за 1 млн. квт. Улучшаются конструкции основного и вспомогательного оборудования и соответственно снижается стоимость сооружения электростанций. В общей стоимости электроэнергии, вырабатываемой на тепловых электростанциях, доля отчислений от капиталовложений составляет от трети (в зонах дорогого топлива) до двух третей (там где топливо очень дешево). Однако за последние годы очень слабо растет к. п. д. лучших станций и, следовательно, мало снижаются расходы на топливо. Ряд крупных агрегатов, построенных для работы на паре с температурой 600—630—650°С, дал меньший к. п. д., чем предполагалось, и агрегаты оказались слишком дорогими в постройке и эксплуатации. До-

полнительные капиталовложения, связанные с ростом температуры, не окупились уменьшением расхода топлива, и сейчас мощные агрегаты строятся на более низкие температуры пара — не более 560° (чаще 540°).

Многочисленные попытки использовать газовые турбины в стационарной энергетике не дали хороших результатов — агрегаты, совершившие переворот в авиации, требуют чистого, дорогого топлива и дают к. п. д. много ниже, чем паротурбинные установки; поэтому их применяют только для снятия пиков нагрузки.

Другие разработки — использование новых рабочих тел вместо водяного пара, комбинирование газовых и паровых турбин и т. п. — не нашли пока широкого применения и явно не смогут резко повысить к. п. д. тепловых электростанций, так как основные агрегаты их — парогенераторы и турбины не могут работать при очень высоких температурах.

По-видимому надо будет отказаться от быстро вращающихся, предельно нагруженных турбин и перейти на неподвижные, разгруженные от больших усилий конструкции, выполненные из высокотермостойких материалов. Это возможно при новых методах непосредственного превращения тепла в электроэнергию (минуя стадию механической энергии вращающихся машин), которым и посвящена брошюра.

Другим еще более радикальным путем является непосредственное превращение в электрическую энергию химической реакции, минуя и стадию тепловой энергии. Как известно, в этом случае можно иметь очень высокий к. п. д. процесса, не используя высоких температур.

Пока еще трудно сказать, как скоро тот или иной из этих методов найдет широкое применение в стационарной большой энергетике.

Однако ясно, что прямые методы преобразования энергии, успешно использующиеся в космических аппаратах и в ряде других специальных случаев, видимо, найдут применение в установках самого различного назначения. Поэтому сейчас к новым методам проявляют интерес не только специалисты, но и более широкие круги работников, связанных с наукой и техникой.

Академик М. А. СТЫРИКОВИЧ

ВВЕДЕНИЕ

Быстро развивающиеся техника и промышленность требуют все возрастающих количеств энергии. Около века тому назад появился основной ускоритель современного прогресса — электродвигатель. Электроэнергия оказалась чрезвычайно удобна. Ее можно передавать на большие расстояния, эффективно преобразовывать в другие виды энергии: механическую, тепловую, химическую, световую. Однако гигантский рост мощностей электростанций и темпов производства электроэнергии стимулировал научные поиски с целью создания более экономичных и удобных методов производства электроэнергии по сравнению с традиционными.

В Директивах XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 годы записано: «Создавать и внедрять принципиально новые орудия труда, материалы и технологические процессы, превосходящие по своим технико-экономическим показателям лучшие и мировые достижения».

Теория процессов преобразования энергии указывает путь к существенному прогрессу электроэнергетики, заключающийся в использовании высоких и сверхвысоких температур. Доказано практически, что разработанные в последние годы жаропрочные материалы могут работать при таких температурах при условии того, что не будут подвергаться мощным динамическим нагрузкам.

Кроме того, установлено, что чем меньше промежуточных этапов в получении электроэнергии, чем более прямым и непосредственным будет этот процесс, тем меньше окажется в нем потерь. Наиболее перспективными являются процессы прямого преобразования тепловой энергии в энергию электрического тока в магнетогазодинамических генераторах (МГДГ), в термоэлектрических и термоионных генераторах (ТЭГ и ТИГ), а также непосредственный процесс превращения энергии химических процессов окисления в электроэнергию при помощи топливных элементов (ТЭ).

МАГНЕТОГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ

Основные принципы

Работа магнетогазодинамического генератора (МГДГ) основана на использовании в машинном генераторе электрического тока газообразного проводника электричества.

Основные принципиальные схемы энергетических МГД-установок были уже запатентованы к началу нашего века. Однако только в последние годы МГДГ привлекли внимание энергетиков. Этому способствовало развитие теплофизики высоких температур, магнитной гидродинамики, ракетной техники и технологии жаропрочных конструкционных материалов.

По каналу МГДГ, расположенному между полюсами магнита и электродами, пропускают поток горячего электропроводного газа — плазмы. В результате взаимодействия магнитного поля с движущейся плазмой на электродах на-

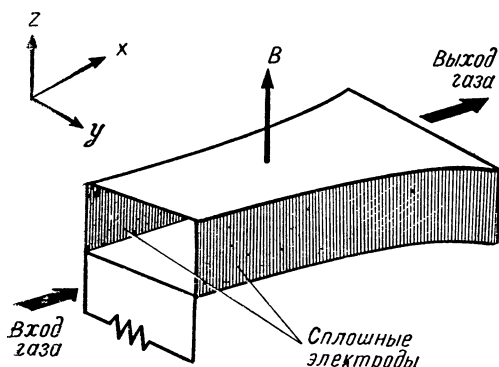


Рис. 1. Линейный канал фарадеевского МГД-генератора.

водится электро-
движущая сила
(э. д. с). При отборе
энергии от генератора часть кинетической энергии струи плазмы превращается в электрическую энергию. Так как разгон потока электропроводного газа осуществляется за счет тепловой энергии, то в конечном счете происходит преобразование тепловой энергии в электрическую. Благодаря отсутствию в МГДГ движущих-

ся частей, а следовательно, и больших механических напряжений, в нем можно использовать высокие температуры рабочего тела (плазмы) — до 2500 и даже 3000° К.

Схема генерирования тока в МГД-генераторе приведена на рис. 1. Мощность генератора электроэнергии, использующего явление электромагнитной индукции, определяется электропроводностью рабочего тела, скоростью его движения в магнитном поле и напряженностью этого поля, а также величиной нагрузки на генератор. Чем больше каждая из первых трех величин, тем выше мощность генератора.

Газы при нормальных условиях практически не проводят тока. В них почти нет свободных заряженных частиц — электронов и ионов. Однако если газ нагреть, то в нем сильно возрастет число быстрых молекул. С увеличением температуры растет ионизация молекул и атомов в результате возрастания числа столкновений быстрых частиц, приводящих к их раздроблению на ионы и электроны.

С повышением температуры газа увеличивается и количество возбужденных атомов. Возвращение их в невозбужденное состояние сопровождается свечением. С момента начала свечения газ называют плазмой. Чтобы подчеркнуть основную роль нагрева при таком способе получения плазмы, ее называют термической. В МГДГ используется «холодная» плазма с температурой 2000—3000° К.

С целью уменьшения затрат энергии на термическую ионизацию в качестве рабочего тела выбирают газ с минимальной энергией ионизации его атомов. Наименьшую энергию ионизации имеют атомы калия и цезия — соответственно 4,3 и 3,9 эв. Но пары калия и цезия не могут служить непосредственно в качестве рабочего тела из-за их дороговизны. В качестве рабочего тела проще использовать обычное органическое топливо.

В поток горячих топочных газов вдувают порошок присадки — вещества, содержащего атомы цезия или калия. Испаряясь и ионизируясь, атомы присадки делают топочные газы электропроводными (собственная электропроводность топочных газов из-за высоких значений энергии ионизации их молекул очень мала).

Расчеты позволяют найти оптимальную долю присадки. Она составляет примерно один атом цезия или калия на 100 молекул топочных газов. При температуре газов 2700° К ионизированным оказывается примерно один из ста атомов присадки, т. е. в конечном счете — один ион присадки на 10 тыс. молекул. При этом получается достаточно высокая электрическая проводимость газа — порядка $50\text{--}100\text{ ом}^{-1} \times \times \mu\text{м}^{-1}$.

При дальнейшем увеличении количества присадки рост числа электронов в плазме приводит к уменьшению их подвижности. Пока присадки мало, рост количества электронов благодаря низкому потенциалу ионизации атомов присадки во много раз превышает эффект уменьшения их подвижности. Но так происходит только до определенной концентрации присадки. Когда начинает преобладать уменьшение подвижности электронов, электропроводность плазмы падает.

При движении разреженного потока плазмы в магнитном поле МГД-генератора пути заряженных частиц — ионов и электронов — начинают искривляться. Причиной искривления траектории частиц служит лоренцова сила

$$F = zevB, \quad (1)$$

где ze — заряд частицы, v — скорость частицы, перпендикулярная напряженности магнитного поля B . Лоренцова сила перпендикулярна скорости частицы и движение ее происхо-

дит в плоскости, перпендикулярной напряженности магнитного поля, по кругу ларморовского радиуса

$$R = mv/eB, \quad (2)$$

где m — масса заряженной частицы.

При движении потока плазмы как целого со скоростью u по закону индукции Фарадея на электродах появляется э. д. с. При отсутствии нагрузки на электродах МГД-генератора фарадеевский ток j_y равен нулю. При включении МГД-генератора на нагрузку между электродами потечет ток j_y . При этом на сопротивлении нагрузки создается напряжение, а следовательно, в самом генераторе появляется электрическое поле с напряженностью E_y (направления осей координат, по отношению к которым определяются проекции тока и напряжения, показаны на рис. 1).

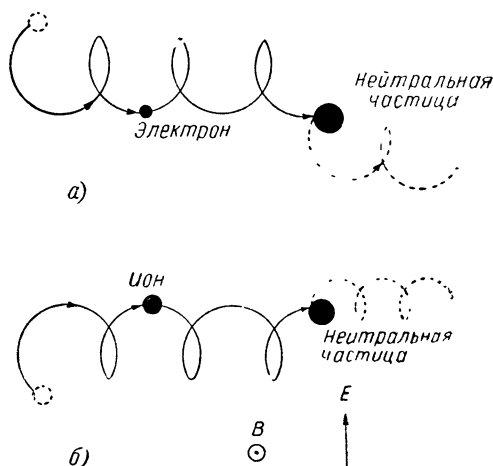


Рис. 2. Дрейф заряженных частиц в скрещенных электрическом и магнитном полях:

а) отрицательно заряженная частица, б) положительно заряженная частица.

Движущиеся заряженные частицы теперь находятся в скрещенных электрическом и магнитном полях, характеризующихся соответственно напряженностями E_y и B . При движении в таком поле положительно заряженного иона в те моменты, когда он движется по левой части окружности (рис. 2), электрическое поле E_y ускоряет его, и радиус орбиты согласно формуле (2) увеличивается. При переходе на правую часть окружности ион тормозится, так как движется навстречу электрическому полю, и радиус его орбиты уменьшается.

В результате траектория иона напоминает петлю. На втором витке картина взаимодействия электрического поля с ионом повторяется. Центр орбиты иона, таким образом, перемещается вдоль оси канала МГДГ.

Электрон движется по своей траектории, смещаясь параллельно иону. Это свободное движение частиц поперек силы, вызывающей его, носит название дрейфа. Однако такое перемещение заряженных частиц происходит лишь до их столкновения с нейтральными частицами в разреженной плазме. В канале МГДГ плазма довольно плотна, поэтому столкновения между движущимися частицами происходят в нем весьма часто. Столкновения ионов и электронов происходят тем чаще, чем больше величина ларморовского радиуса, т. е. чем больше масса и скорость частицы и чем меньше напряженность магнитного поля. После каждого такого столкновения частица «забывает» прежнее движение и начинает перемещаться по новой траектории.

Заряженные частицы в плазме МГДГ, как уже говорилось, составляют лишь небольшую долю всех частиц. Поэтому они в основном сталкиваются с нейтральными частицами. При этом столкновения чаще происходят в той части, куда направлено движение газового потока. Возникает направленное движение заряженных частиц к электродам в направлении оси y . В данном случае (см. рис. 1) столкновения чаще будут происходить справа. В результате центры орбит положительно заряженных ионов будут смещаться в направлении электрического поля E_y , а электронов — в противоположном направлении.

Масса ионов в плазме превышает массу электронов во много тысяч раз. Поэтому под действием силы Лоренца ионы набирают значительно меньшую скорость, чем электроны. В результате по направлению дрейфа в основном перемещаются электроны.

Из-за отставания ионов от электронов плазма, ранее электрически нейтральная, как бы заряжается; возникает разность потенциалов в направлении оси x , которая вызывает ток j_x , направленный перпендикулярно электрическому и магнитному полям. Он называется током Холла.

Если МГД-генератор работает по принципу электромагнитной индукции, т. е. использует ток, направленный по оси y к электродам, то холловский ток в направлении оси x — безусловно неприятное побочное явление. Холловский ток отвлекает переносчиков заряда в плазме от участия в токе индукции, т. е. в фарадеевском токе.

В принципе МГД-генератор можно построить по принципу использования холловского тока. Тогда фарадеевский ток будет неприятным явлением. Как можно избавиться от побочных токов в МГД-генераторах, мы рассмотрим ниже.

Для описания воздействия электрического и магнитного полей E_y и B на движущийся поток плазмы удобно выбрать систему координат, движущуюся вместе с газом. Для наблюдателя в этой системе координат газ будет неподвижным, что упрощает рассмотрение. Напряженности полей E'_y и B' в системе координат, движущейся вместе с плазмой, связаны с соответствующими величинами E_y и B в неподвижной системе координат соотношениями:

$$E'_y = Bu - E_y, \quad B' = B, \quad (3)$$

где u — скорость потока плазмы. Но, как известно, физические законы не должны изменяться при переходе от неподвижной к равномерно движущейся системе координат. Если считать, что холловский ток отсутствует, то протекание через плазму фарадеевского тока j_x вызывает силу $F = Bj$ действующую на ионы и передаваемую в конечном счете газу в целом путем столкновений ионов с нейтральными частицами. Взаимодействие скрещенных полей E_y и B создает, таким образом, силу F , направленную в сторону отрицательных значений x , которая стремится затормозить поток газа. Такое торможение приводит к потере механической энергии потока, равной

$$Fu = Buj_y. \quad (4)$$

Уравнение (4) и описывает баланс энергии при преобразовании механической энергии потока плазмы в электрическую энергию.

Рассмотренное здесь преобразование механической энергии потока плазмы в электрическую довольно грубо. Не учитываются давление и температура потока, изменение скорости потока от точки к точке. Если бы эти величины во всем объеме потока в канале МГДГ были одинаковыми, то не происходило бы обмена энергией частиц в потоке, а следовательно, и преобразования энергии. Не учитывается также влияние магнитного поля на электропроводность плазмы. Однако и в таком приближении получается качественно правильная картина протекания процессов при движении плазмы в канале МГД-генератора.

Как добиться исчезновения холловского тока в фарадеевском МГД-генераторе? Если электроды, расположенные по обе стороны канала МГДГ, сплошные и находятся под постоянной разностью потенциалов, то электрическое поле вдоль оси x возникнуть не может, т. е. $E_x = 0$, поскольку сплошной электрод имеет одинаковый потенциал вдоль своей длины.

При холостом ходе МГДГ $j_y = 0$ и напряженность электрического поля холостого хода равна Bu . В противополож-

ном случае, при коротком замыкании электродов, $E_y = 0$. Таким образом, в общем случае $0 < E_y < Bu$. Напряженность электрического поля генератора под нагрузкой можно определить как долю k напряженности холостого хода:

$$k = E_y / Bu, \quad (5)$$

при этом $0 < k < 1$. Величина k , называемая параметром нагрузки, в сущности, является электрическим к. п. д. для данного типа генератора.

Из совместного решения уравнений (3) и (5) можно найти силу фарадеевского тока

$$j_y = \frac{\sigma_0}{1 + \beta^2} (Bu - E_y) = \frac{\sigma_0}{1 + \beta^2} Bu(1 - k),$$

где $\beta = \mu B$ — параметр Холла, μ — подвижность электронов, σ_0 — электропроводность плазмы. Тогда генерируемая фарадеевским генератором мощность на единицу его объема равна

$$P_\Phi = E_y j_y = \frac{1}{1 + \beta^2} \sigma_0 B^2 u^2 k(1 - k). \quad (6)$$

При увеличении напряженности магнитного поля B электропроводность падает из-за роста холловского тока (величины β). Для уменьшения потерь на холловский ток, а следовательно, и увеличения мощности фарадеевского генератора, электроды МГДГ выполняют в виде отдельных секций, общая ширина которых мала по сравнению с длиной рабочего канала МГДГ. В результате ток Холла практически обращается в нуль.

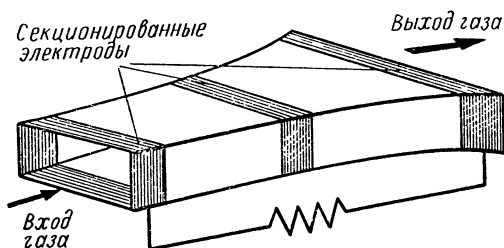


Рис. 3. Линейный канал холловского МГД-генератора с секционированными электродами.

В холловском генераторе такие секционированные электроды замкнуты накоротко (рис. 3), и ток снимается с двух крайних электродов. В результате фарадеевская э. д. с. $E_y = 0$ и фарадеевский ток $j_y = 0$. Мощность на единицу объема холловского МГД-генератора равна

$$P_X = \frac{\beta^2}{1+\beta^2} \sigma_0 B^2 u (1-k). \quad (7)$$

В фарадеевском генераторе со сплошными электродами удовлетворительные мощности могут быть получены при малых значениях параметра Холла β . Но уже при $\beta > 2$ мощность генераторов этого типа резко снижается. В холловском же генераторе можно получать хорошие характеристики при $\beta > 20$.

По способу отвода энергии от струи плазмы МГД-генераторы делятся на два типа — кондукционные и индукционные. В кондукционном генераторе осуществляется контакт рабочего тела со стенками электродов (рассмотренный выше канал МГДГ относится к кондукционным).

Этому способу присущ тот недостаток, что необходимо все время поддерживать высокую температуру электродов, чтобы не остывала плазма. А это, в свою очередь, вызывает быстрый коррозионный и эрозионный износ электродов. Кондукционный генератор может вырабатывать как постоянный, так и переменный ток, в зависимости от характера изменения скорости потока плазмы и магнитного поля во времени.

В индукционном генераторе электрическая мощность снимается путем наведения э. д. с. плазмой в катушке специальной магнитной системы, охватывающей канал генератора. Такие МГД-генераторы могут вырабатывать только переменный ток. Бегущее вдоль канала магнитное поле создается специальным синхронным генератором. В этом типе МГД-генератора, возможны холодные стенки канала,

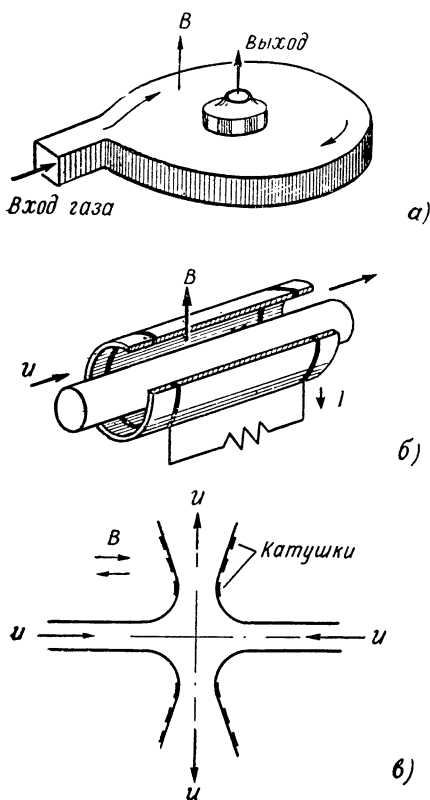


Рис. 4. Конфигурации канала МГД-генераторов:

а) вихревой канал, б) коаксиальный канал, в) радиальный канал индукционного генератора.

так что не возникает проблемы использования жаропрочных материалов для стенок канала.

Кроме линейной, возможны также дисковая и коаксиальная формы каналов МГД-генераторов с использованием токов Холла, а в фарадеевском генераторе — также радиальная форма канала (рис. 4). Однако ради простоты предпочитают использовать линейную форму канала генератора.

Термодинамика МГД-генераторов

В принципе существует много возможных схем работы МГД-генераторов. Наиболее простая из них — схема генератора Фарадея.

Начальный блок установки МГДГ обычен для паротурбинного цикла. Подаваемое в камеру сгорания топливо сжигается, и поток газов с температурой $T_1 = 2500\text{—}2700^\circ\text{К}$ направляется в сопло. Перед соплом в поток раскаленных газов впрыскивают цезий или калий в виде солей (например, поташа). В потоке почти мгновенно происходит термическая ионизация присадки, и в сопле движется уже поток плазмы.

Этот поток затем входит в расширяющийся рабочий канал генератора. Магнитное поле создается в нем мощными электромагнитами, которые отбирают часть мощности, вырабатываемой генератором.

Струя плазмы, расширяясь и теряя механическую энергию при торможении магнитным полем, охлаждается до температуры $T_2 \approx 2200^\circ\text{К}$. При начальной температуре $T_1 = 2700^\circ\text{К}$ к. п. д. МГД-генератора оказывается равным всего лишь 18,5%. Уменьшать же температуру T_2 ниже 2200°К нельзя, поскольку электропроводность плазмы при этом становится слишком малой.

Существование нижнего предела для T_2 не есть свойство только плазмы. Любое рабочее тело имеет предел температур, при переходе через который оно становится нерабочим. Так, используемый в ТЭС водяной пар при температуре ниже 300°К и давлении около 0,04 атм конденсируется в воду.

Высокотемпературный газ по выходе из канала МГД-генератора пропускают через теплообменник воздухоподогревателя, сквозь который компрессор нагнетает воздух в камеру сгорания. Температура газа по выходе из воздухоподогревателя составляет уже около 1500°К . После этого газ подается в паротурбинную установку обычной ТЭС.

Каналы первых МГД-генераторов имели прямоугольную форму и были выложены огнеупорной керамикой, электроды изготавливались из жаропрочных металлов или графита. Разработка материалов, надежно работающих при высоких температурах, — одна из основных проблем при создании МГДГ.

Кроме того, конструкторам МГД-генераторов приходится разрешать такие важные вопросы, как получение высокоэлектроводной плазмы при более низких температурах, создание высоких магнитных полей в больших объемах, уменьшение влияния побочных токов, удаление загрязняющей теперь присадки из газа по выходе его из генератора и многие другие.

В МГД-генераторе в электроэнергию превращается только часть теплоты (энтальпии), которую имеет рабочее тело. Принципиально возможны три режима его работы: а) с сохранением температуры и уменьшением кинетической энергии потока газа; б) с сохранением кинетической энергии и уменьшением температуры газа; в) со снижением и температу-

ратуры, и кинетической энергии потока. Расчет термодинамических параметров МГД-генератора сравнительно прост лишь при постоянных скорости и температуре газового потока.

Процесс расширения рабочего тела в канале МГДГ подобен процессу расширения газа в газовой турбине, но имеет свои особенности. Основная из них состоит в несколько иной природе расширения. Если изобразить процесс расширения плазмы в канале МГД-генератора с помощью диаграммы энтальпия-энтропия, то изменение энтальпии здесь является полезной работой.

Отклонение кривой от той, что соответствует постоянной энтропии, вызывается потерями на трение

газа и на выделение джоулева тепла током плазмы в газе. (Энтропия и есть мера отклонения течения газа от полностью упорядоченного движения, нарушаемого тепловым движением молекул газа). В отличие от газовой турбины, на это отклонение в МГД-генераторе влияет не только трение газа, но и электрическая проводимость плазмы.

Рабочее тело МГД-генератора последовательно участвует в четырех термодинамических процессах (рис. 5): сжатие в компрессоре (участок диаграммы 2—3), нагрев в камере сгорания (3—0), расширение в канале МГДГ (0—1) с пре-

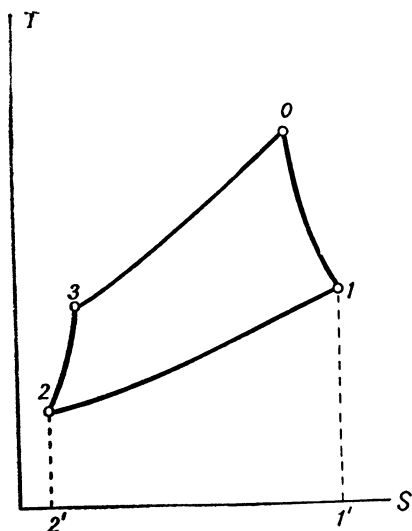


Рис. 5. Диаграмма температура — энтропия для теплового цикла МГД-генератора.

образованием кинетической энергии потока в электрическую, охлаждение рабочего тела после выхода из канала и отвод тепла (участок 1—2).

Проекты и действующие установки

К настоящему времени предложено много проектов электростанций с МГД-генераторами в открытом и замкнутом циклах на органическом и ядерном топливе. Рассмотрим некоторые из них.

В проекте электростанции мощностью 365 тыс. кВт с МГД-генератором открытого цикла, работающей на продуктах сгорания угля и сжатом воздухе, утилизация тепла выходящих газов в паросиловой установке позволяет получить дополнительно мощность 97 тыс. кВт. В этом МГДГ, работающем по схеме Фарадея, используются продукты сгорания топлива в воздухе, имеющие невысокую электропроводность. Поэтому температура газа на входе в канал МГДГ должна быть очень высокой — около 3200° К. МГДГ вырабатывает ток напряжением 2500 в. Полный к. п. д. станции должен составить 55%, а расход топлива должен быть на 16% ниже, чем на обычных ТЭС, при тех же капитальных затратах на 1 кВт электрической мощности.

Предлагаются также варианты мощных МГД-электростанций, работающих по схеме Холла. Например, сотрудники Энергетического института им. Кржижановского АН СССР разработали проект подобной станции на угле. Приводим некоторые основные параметры этой МГД-станции.

Электрическая мощность станции, Мвт	2 459
Напряжение МГД-генератора, кв	119,6
К. п. д. электростанции, %	51,3
Ток МГД-генератора, а	17 546
Давление в камере сгорания, атм	10,6
Температура в камере сгорания, °К	2 790

Во многих странах созданы уже действующие экспериментальные модели. Так, в 1967 г. в Советском Союзе, в Институте высоких температур АН СССР коллективом ученых под руководством академика В. А. Кириллина и члена-корреспондента АН СССР А. Е. Шейндлина была запущена первая в мире комплексная установка У-02, имеющая все элементы электростанции будущего.

Магнитогазодинамические установки для выработки электроэнергии не заменят паротурбинные электрические станции. Они лишь повысят мощность и экономичность тепловых электростанций. А это должно обернуться уже в недалеком будущем большими экономическими выгодами.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ И ТЕРМОИОННЫЙ ГЕНЕРАТОРЫ

Термоэлектрический генератор

Турбогенератор и МГД-генератор электроэнергии, рассмотренные в предыдущем разделе, несмотря на различие конструкций, сходны. И в той и другой установке тепловая энергия не превращается в электрическую непосредственно. Теплота сначала переходит в механическую энергию движения — водяного пара и металлического проводника в первой, плазмы — во второй. Лишь затем кинетическая энергия движения электрических зарядов с помощью электромагнитной индукции преобразуется в энергию электрического тока.

На эффективность превращения механической энергии в энергию тока не накладывается никаких ограничений, однако она все же не стопроцентна. Поэтому возникает мысль вообще исключить механическую стадию из процесса преобразования энергии. Эта мысль воплощена в термоэлектрических генераторах (ТЭГ).

Термоэлектрический преобразователь энергии — металлическая термопара — известен давно. Но применять этот прибор в качестве генератора электрического тока совершенно нерационально. Потери тепла в результате теплопроводности материала термопары и джоулевы потери электрического тока, текущего по ней, более чем на порядок превышают энергию вырабатываемого в ней электрического тока.

Малость термоэлектрического эффекта в металлических термопарах связана с тем, что скорости электронов незначительно меняются с изменением температуры, и на горячем конце термопары они не намного выше, чем на холодном. В результате разность потенциалов, возникающая между горячим и холодным концами термопары, мала. Для такого хорошего проводника электричества, как медь, при разности температур на концах проводника в 1000° эта разность потенциалов составляет всего лишь $0,003$ в.

Полупроводниковая термопара, предложенная впервые советским физиком академиком А. Ф. Иоффе, имеет несколько лучшие характеристики. Здесь термоэлектрический эффект значительно больше, но все же по порядку величины он равен суммарной потере тепла. Вопрос значительного повышения эффективности термопары решается переходом от истинных к примесным полупроводникам.

Вкратце опишем процессы, происходящие в полупроводниковом термоэлектродгенераторе. Современная теория твердого тела показывает, что электроны в полупроводниках не могут иметь любых значений энергии (рис. 6). Ту область

энергий, которых электрон не может иметь, называют запрещенной зоной (зона 2). Область энергий электронов ниже энергии $E_{в,п}$ отвечает электронам, связанным в кристаллической решетке, и называется валентной зоной (зона 1). Область же энергий выше энергии $E_{в,п}$ называется зоной проводимости (зона 3). Электроны с энергиями, лежащими в зоне проводимости, могут почти свободно перемещаться от атома к атому, двигаясь в кристаллической решетке. Они переносят электрический заряд и обеспечивают электропроводность кристалла.

В полупроводниках зона проводимости отделена от валентной зоны сравнительно невысоким барьером $E_{п} - E_{в}$. Поэтому уже при комнатной температуре значительное число электронов, обладая энергиями теплового движения, попадает в зону проводимости. При уходе электрона из валентной зоны в ней появляется избыток положительного электричества, называемый вакансией, или дыркой. Когда дырка заполняется электроном из валентной зоны, то говорят, что она переместилась в противоположном электрону направлении. Так возникает механизм дырочной электропроводности.

Ток и в этом случае обусловлен, конечно, движением электронов, но в валентной зоне, а не в зоне проводимости. Часть энергии электронов тратится на разрыв связей между ними и атомами. Поэтому величина дырочной проводимости, например, для полупроводника германия в 2 с лишним раза меньше электронной проводимости, осуществляемой электронами с энергиями, находящимися в зоне проводимости.

До сих пор мы говорили о чистых, или истинных, полупроводниках. На свойства полупроводников сильно влияют примеси. Если атом примеси имеет на один электрон больше, чем атом основного материала, то связь валентного электрона в атоме примеси легко разрывается, этот электрон становится свободным и создает электронную проводимость. Такой тип примеси называется донорной, а полупроводник — электронным или *n*-типа. Если атом примеси имеет на один валентный электрон меньше, чем атом основного материала, то примесь заимствует электроны у основного вещества. В валентной зоне появляется избыток дырок. Возникает дырочная проводимость, а полупроводник становится дыроч-

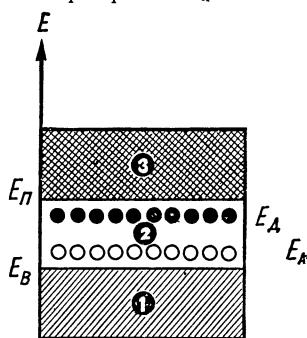


Рис. 6. Зонная энергетическая диаграмма полупроводника.

ным, или p -типа. В большинстве примесных полупроводников создаются оба механизма проводимости, но один из них преобладает, и тип полупроводника определяется преобладающей в нем проводимостью.

Электропроводность полупроводников в сильнейшей степени зависит от интенсивности теплового движения. Увеличение температуры приводит к росту его электропроводности. Вероятность перехода электронов в зону проводимости определяется шириной запрещенной зоны.

Энергетический уровень E_d валентного электрона в атоме донора располагается очень близко ко «дну» зоны проводимости. Уход электрона с этого уровня не приводит к образованию дырки, так как валентные связи в кристалле полупроводника не нарушаются. Атом донора становится положительным ионом. Но он прочно связан в кристалле и не может перемещаться, поэтому сам не участвует в электрической проводимости.

В случае акцепторной примеси энергетические уровни ее атомов E_a расположены очень близко к «потолку» валентной зоны основного материала. Поэтому валентные электроны уже при небольших энергиях теплового движения могут переходить на вакантные уровни акцептора, и в валентной зоне появляются дырки. Эти дырки и принимают участие в проводимости, а отрицательные ионы акцептора остаются неподвижными в решетке.

Ширина запрещенной зоны определяется энергией ионизации атомов основного материала твердого тела. Для полупроводника кремния эта ширина $E_n - E_v = 1,13$ эв. Введение в кремний донорной примеси снижает потенциал ионизации до $E_n - E_d = 0,054$ эв, а акцепторной — до $E_a - E_v = 0,08$ эв.

Одна ветвь полупроводниковой термопары изготавливается из материала n -типа, другая — из материала p -типа. При нагревании одного конца такой термопары электроны в ветви p -типа «испаряются» из валентной зоны и переходят в зону проводимости. Электроны движутся к холодному концу термопары через полупроводник n -типа, а дырки — через полупроводник p -типа. Электроны соединяются, рекомбинируют с дырками, заполняя их. В результате таких процессов происходит выделение энергии в виде тепла.

Возникающую при движении электронов и дырок электродвижущую силу называют э. д. с. Зеебека, или термоэдс, а сам эффект движения электронов — термоэлектрическим эффектом, или эффектом Зеебека. Термоэдс связана с разностью температур на концах термопары соотношением

$$E = \alpha \Delta T, \quad (8)$$

где α — коэффициент термоэдс термопары, зависящий от рода использованных в ней материалов.

Если через термопару пропускать электрический ток, то тепло поглощается на одном его конце (контакте) и выделяется на втором. Электроны в горячем контакте переходят из валентной зоны в зону проводимости и заполняют в холодном контакте дырки, высвобождая при этом энергию. Поглощение или выделение тепла при прохождении электрического тока через контакты термопары называется обратным термоэлектрическим эффектом, или эффектом Пельтье.

Носители зарядов в полупроводнике — электроны и дырки — при определенной температуре имеют некоторую среднюю энергию. Средняя энергия носителей поддерживается постоянной за счет частых столкновений их с атомами кристаллической решетки. Если же вдоль полупроводника поддерживается перепад температур, как в термопаре, то, в дополнение к выделению джоулева тепла электрическим током, в объеме полупроводника происходит еще выделение или поглощение (в зависимости от направления тока) так называемого томсонова тепла:

$$Q_{\tau} = \tau \Delta T I t, \quad (9)$$

где ΔT — перепад температур на концах полупроводника, I — сила тока, t — время его прохождения, τ — коэффициент Томсона, зависящий от рода материала полупроводника. Обычно величина Q_{τ} мала по сравнению с другими тепловыми эффектами в полупроводниках.

К. п. д. термоэлектрогенератора $\eta_{\text{сг}}$, учитывающий совершенство самого полупроводника, невысок и составляет обычно 15—35%. При средних значениях коэффициента добротности $z \leq 1,2 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, при $T_x = 300^\circ \text{ К}$, $T_2 = 1000^\circ \text{ К}$, величина $\eta = 12$ —14%. Основные потери энергии в ТЭГ вызваны высокой теплопроводностью используемых материалов. Реальный к. п. д., достигнутый для них, еще ниже и составляет пока 8—10%.

Из-за низкого значения к. п. д. ТЭГ их можно использовать в энергетике только в комбинации с другими установками для выработки электроэнергии. В таких установках тепло, отбираемое от холодных спаев батареи ТЭГ, будет использоваться для превращения воды в пар в парогенераторе. ТЭГ будет служить «надстройкой» теплоэнергетической установки, значительно расширяя рабочий интервал ее температур.

Предельная температура горячих спаев термоэлектрогенератора T_2 для разных материалов различна, но не намного превышает 1500° К . Каждый полупроводниковый материал имеет лишь узкий интервал рабочих температур, поэтому каждую из ветвей полупроводникового термоэлектрогенератора

тора приходится составлять из ряда веществ с одним типом электрической проводимости; каждое из них работает в определенном температурном интервале.

Если ориентироваться на ТЭГ, составленные из материалов, работающих в диапазоне температур от $T_1=300^\circ\text{K}$ до $T_2=1900^\circ\text{K}$, то можно будет создать термоэлектрогенераторы с расчетным к. п. д. до 31%. В настоящее время перспективными материалами для ТЭГ являются теллуриды висмута, олова, свинца, германия и силициды ряда металлов.

Для нагрева горячих спаев ТЭГ можно использовать тепло, выделяющееся при сгорании органических топлив и при ядерных реакциях. Мощности современных экспериментальных ТЭГ достигают 100 кВт, ресурс работы у маломощных ТЭГ составляет несколько лет, у мощных батарей ТЭГ он значительно ниже. Так, например, созданная в Советском Союзе установка «Ромашка» на ядерном топливе, мощность которой составляет 0,5 кВт, работала около одного года.

Термоионный генератор

В термоэлектрических генераторах большая доля потерь при преобразовании тепловой энергии в электрическую связана с теплопроводностью полупроводников — вредным потоком тепла от горячего к холодному концу термоэлементов. В термоионных генераторах (ТИГ) — новых тепловых машинах прямого действия — проблема существенного снижения потерь из-за теплопроводности решена.

Термоионный генератор возник на основе идеи использовать простейшую радиолампу — диод для прямого преобразования тепла в электричество. В безвоздушном промежутке между электродами радиолампы теплопроводность практически полностью отсутствует.

То, что в обычной радиолампе нить накала сама нагревается электрическим током, — момент несущественный. В принципе совершенно безразлично, чем ее нагревать, лишь бы температура нити была достаточно высокой. С повышением температуры термоэмиссия электронов с поверхности металлического катода стремительно растет. В этом процессе тепловая энергия идет на преодоление работы выхода электронов из материала катода. Вышедшие из катода электроны движутся к аноду (рис. 7); при вхождении электронов в анод часть их кинетической энергии, равная работе выхода электронов из анода, переходит в тепловую энергию и нагревает анод.

Коэффициент полезного превращения тепла в электричество в обычной радиолампе составляет сотысячные доли процента. Чтобы лампа могла стать конкурентом полупро-

водникам в преобразовании тепловой энергии в электрическую, нужно повысить ее эффективность в миллионы раз.

Электроны, переносящие электрический ток в металле, слабо связаны с положительными ионами, образующими кристаллическую решетку металла. Но выйти за пределы металла при комнатной температуре электроны практически не могут: металл отделен от окружающего пространства сравнительно высоким энергетическим барьером. Высота этого барьера (так называемая работа выхода) отсчитывается от энергии самых быстрых электронов в металле и достигает нескольких электронвольт. Кинетическая энергия электрона, необходимая для преодоления этого энергетического барьера, соответствует его скорости порядка 10^6 м/сек, тогда как при комнатной температуре средняя скорость электронов в металле составляет 10^5 м/сек. Это является первой причиной удерживания электронов в металле.

Вышедший за пределы металла электрон, однако, находится еще под действием положительно зарядившегося при этом металла. Взаимодействие электрона с металлом осуществляется вплоть до расстояния между ними порядка 10^{-5} — 10^{-4} см. Работа выхода электрона w связана с потенциалом ионизации ϕ соотношением

$$w = e\phi, \quad (10)$$

где e — заряд электрона.

В генераторах электроэнергии движение электронов происходит против внешнего электрического поля нагрузки. Поэтому после прохождения зазора между катодом и анодом электроны, войдя в анод, должны иметь дополнительный запас кинетической энергии для совершения работы во внешней цепи.

Вероятность выхода электронов из металла зависит от типа материала, его температуры и величины внешнего элек-

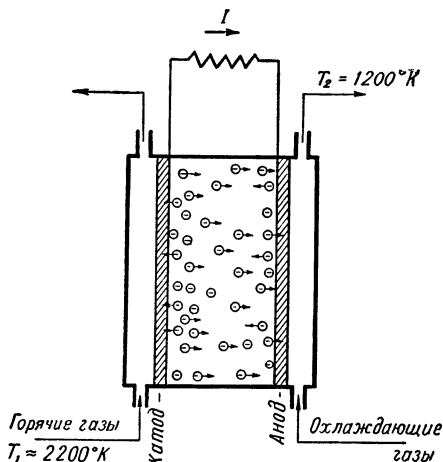


Рис. 7. Схема работы термоионного генератора.

трического поля. Плотность тока с катода определяется известным уравнением Ричардсона:

$$j = AT^2 e^{-\frac{e\phi}{kT}}, \quad (11)$$

где A — постоянная, зависящая от свойств металла. Зависимость A от рода металла, однако, сравнительно слаба, и для A принимают типичное значение $120 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}$.

Максимальную плотность тока, которую можно получить с катода при заданной температуре металла и отсутствии внешнего электрического поля, называют током насыщения. При температурах $1800\text{—}2100^\circ \text{К}$ для получения приемлемых плотностей тока порядка $0,1 \text{ а/см}^2$ необходимо использовать вещества с работой выхода не выше $3,6 \text{ эв}$.

Около нагретого катода вылетевшие из металла электроны создают заряженное облако, препятствующее дальнейшей эмиссии электронов. Пространственный электронный заряд уменьшает максимальную плотность тока. Ее величина зависит от ширины зазора d между электродами и определяется соотношением

$$j = 7,7 \cdot 10^{-12} \frac{T^{3/2}}{d^2} \text{ а/см}^2. \quad (12)$$

Видно, что влияние межэлектродного зазора на плотность тока весьма существенно. При большом зазоре в термоионном генераторе возникает большой пространственный заряд и сильно уменьшается ток эмиссии. Поэтому простейшим способом снижения объемного заряда в таком генераторе является уменьшение межэлектродного зазора до $20\text{—}30 \text{ мкм}$. Подобные термоионные генераторы называют вакуумными.

Однако создавать столь ничтожное расстояние между электродами неудобно. При площади электродов в несколько квадратных метров, необходимой для получения больших токов, такой зазор технически трудно осуществить.

И это — не единственное неудобство. При температурах катода более 2200°К быстро растут потери тепла на излучение. Тепловое излучение катода начинает сильно разогревать анод, и к. п. д. ТИГ значительно падает. При высоких температурах также испаряется металл катода, он переносится через зазор и осаждается на аноде. В результате выравниваются работы выхода материалов катода и анода, что выводит ТИГ из строя.

Значительно более удобен другой способ компенсации объемного заряда вылетевших из катода электронов — положительно заряженными ионами. При введении даже небольших количеств положительных ионов в межэлектродный зазор термоионного генератора можно полностью компенсировать объемный электронный заряд. Вредный противоток

ионов, появляющийся при наличии в зазоре положительно заряженных частиц, незначителен, так как подвижность ионов сравнительно мала вследствие их большой массы.

Атомы какого-либо вещества, введенные в межэлектродный зазор, ударяются о поверхность электродов, при этом возможна их ионизация. Наименьшим потенциалом ионизации, как указывалось в разделе, посвященном МГДГ, обладают атомы цезия. Существует оптимальное давление паров цезия в ТИГ. Если оно меньше оптимального, то объемный заряд электронов нейтрализуется не полностью, если оно больше оптимального, то избыток ионов рассеивает движущиеся к аноду электроны, что вызывает уменьшение тока. Для создания мощных ТИГ-установок целесообразно применять плазменные ТИГ с величиной межэлектродного зазора 1—1,5 мм при давлении цезиевой плазмы порядка 10^{-4} — 10^{-2} ат.

При ионизации цезия на аноде часть атомов цезия адсорбируется на поверхности анода. Чем выше температура и давление плазмы в межэлектродном зазоре, тем больше степень адсорбции цезия на аноде и катоде. Осевший на поверхности электродов цезий, однако, легко ионизуется. Адсорбция пленки цезия на аноде снижает также и работу выхода для анода. В результате меньшая доля энергии электронов, приходящих на анод, переходит в тепло, анод нагревается слабее и к. п. д. термоионного генератора возрастает.

Под э. д. с. любого преобразователя электроэнергии понимают внешнюю разность потенциалов при разомкнутой цепи. В вакуумном ТИГ к понятию э. д. с. подходят несколько своеобразно. Своеобразие состоит в том, что здесь э. д. с. складывается из двух величин — разности работ выхода электронов из катода и анода и величины дополнительного потенциального барьера для электронов, возникающего при наличии пространственного заряда в межэлектродном зазоре. Вылетевший из катода электрон получает избыток потенциальной энергии, который он отдает во внешней цепи.

Для создания эффективных термоионных генераторов необходимо обеспечить не только нейтрализацию объемного заряда, но и получить максимальную контактную разность потенциалов $\varphi_k - \varphi_a$. Для этого необходимо иметь низкую температуру анода, чтобы на нем мог эффективно осажаться цезий для получения приемлемого потенциала анода. В свою очередь, высокая температура катода способствует десорбции с него цезия и соответствующему возрастанию потенциала φ_k . Однако увеличение работы выхода для катода приводит не только к увеличению разности потенциалов $\varphi_k - \varphi_a$, оно вместе с тем уменьшает плотность тока насыщения. Поэтому для каждого конкретного ТИГ и условий его работы

необходимо балансировать эти факторы так, чтобы отбираемая с ТИГ мощность была оптимальной.

Рассмотрим некоторые характеристики вакуумного ТИГ, анализ работы которого менее сложен, чем плазменного термоионного генератора. Температура катода вакуумного ТИГ сравнительно невысока, эмиссия электронов с него невелика, но вместе с тем ток с катода много больше тока с анода. Тогда общий ток равен:

$$j \approx j_k = A_k T_k^2 e^{-\frac{e\varphi_a}{kT_k}} e^{-\frac{eU_R}{kT_k}}, \quad (13)$$

где U_R — напряжение на нагрузке R , $e\varphi$ — работа выхода, T — температура, а индексы «к» и «а» относятся соответственно к катоду и аноду ТИГ. Из выражения (13) видно, что в вакуумном термоионном генераторе ток не зависит от работы выхода катода.

Удельная мощность идеального вакуумного ТИГ равна

$$N_{уд} = jU.$$

Из тепла Q_0 , подводимого к катоду ТИГ, часть Q_{Π} расходуется на лучистый теплообмен между электродами. Электроны уносят с катода энергию, равную сумме $Q_{эл}$ энергий выхода, энергии, затраченной на преодоление объемного заряда, и кинетической энергии. Последовательное соединение отдельных ТИГ в батарею приводит к потерям тепла $Q_{ком}$ на электрических переключках катод-анод, которые называются коммутационными. При определении эффективности ТИГ необходимо также учитывать джоулевы потери $Q_{дж}$ в самих электродах.

В цезиевом термоионном генераторе, кроме потерь Q_{Π} , $Q_{ком}$, происходят также потери энергии в плазме. Потери состоят из тепла Джоуля, тепла Томсона и энергии, затрачиваемой на ионизацию атомов цезия. Однако величины этих потерь сравнительно малы и при расчетах могут не учитываться.

При понижении температуры анода к. п. д. термоионного генератора достигает максимального значения, а затем уменьшается. Это снижение к. п. д. происходит вследствие увеличения потерь лучеиспусканием с катода. В этом состоит отличие ТИГ от ТЭГ, у которого к. п. д. все время возрастает по мере уменьшения температуры холодного контакта. Расчеты показывают, что при $T_k = 2200\text{—}2400^\circ\text{K}$ удельная мощность ТИГ может достигать $60\text{—}80\text{ вт/см}^2$, а к. п. д. — достигать до 36%.

В настоящее время уже построены и испытаны термоионные генераторы мощностью в десятки киловатт. Создаются

экспериментальные установки на тысячи киловатт. В качестве источника тепловой энергии в ТИГ можно использовать органическое топливо, но уже построены ТИГ и на ядерном топливе. К. п. д. одного из таких генераторов достигает 15%.

ТИГ, подобно ТЭГ и МГДГ, видимо, не будет использоваться в энергетике «в одиночку». Причина та же, что и для ранее упомянутых преобразователей энергии, — ограниченный диапазон температур, в котором может осуществляться процесс преобразования энергии. При температурах катода ниже 2200°K электронная эмиссия становится слишком низкой.

Поэтому рационально использовать термоионный генератор в многоступенчатой установке для преобразования энергии. Так, создается энергетический агрегат ТИГ — паротурбинная установка с ядерным реактором полезной мощностью 1450 кВт. Общий к. п. д. такой комбинированной установки должен достигать 58%. Ресурс работы ТИГ составляет для установок малой мощности несколько тысяч часов.

Комплексная энергетическая установка, работающая в температурном интервале $300\text{—}2700^{\circ}\text{K}$, будет выглядеть следующим образом. На первой ее ступени стоит МГД-генератор; плазма с выходного конца его канала поступает в ТИГ; тепло, отбираемое с анода ТИГ, идет на нагрев горячих спаев батареи ТЭГ; тепло же, отбираемое с холодных спаев батареи, идет уже на нагрев пара в паротурбинной установке. Общий к. п. д. такой установки может по расчетам достичь 70%, т. е. примерно в 2 раза выше среднего к. п. д. современных тепловых электростанций.

Наиболее важной проблемой при создании термоионных генераторов является разработка надежного высокотемпературного реактора. Весьма важны также вопросы создания высокотемпературной электроизоляции, способной работать в парах цезия. Немалые трудности предстоит преодолеть и при соединении жидкого теплоносителя, нагреваемого в реакторе, с электродом термоионного генератора.

Совсем недавно в Советском Союзе успешно завершены комплексные испытания атомной термоионной энергетической установки электрической мощностью несколько киловатт, которая устойчиво отработала проектный ресурс при заданных электрических параметрах. Проводятся испытания второго комплекта этой установки.

Советская установка с непосредственным (безмашинным) термоионным преобразованием атомной энергии в электрическую является первой в мире действующей установкой такого типа.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Основные принципы

Для получения электрической энергии перспективным является процесс непосредственного превращения химической энергии горения топлива в электрическую. Горение топлива — это химическая реакция, при которой происходит отдача электронов атомами топлива и их приобретение атомами окислителя. Энергия, которую имеет электрон, перейдя в атом окислителя, ниже той, которую он имел в атоме топлива. Избыток энергии электронов переходит в кинетическую энергию атомов, топлива, окислителя и продуктов реакции, сообщая им хаотическое движение, которое и называется тепловым.

Для непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую энергию, другими словами, для исключения обязательных потерь в тепловом цикле при преобразовании энергии прежде всего необходимо упорядочить процесс перехода электронов от молекул топлива (окисление) к молекулам окислителя (восстановление). Упорядочения можно достичь путем пространственного разделения процессов окисления и восстановления топлива и окислителя. Такое разделение процессов осуществляется в электрохимических генераторах —

гальванических и топливных элементах.

В электрохимических генераторах топливо и окислитель подаются раздельно на анод и катод (рис. 8). На аноде происходит окисление топлива с освобождением электронов, которые по электрической цепи направляются на катод, где восстанавливают окислитель. Направленное движение электронов и частично продуктов реакции резко снижает тепловые потери, вызываемые хаотическим движением молекул топлива, окислителя и продуктов их реакции.

Однако гальванические элементы беспер-

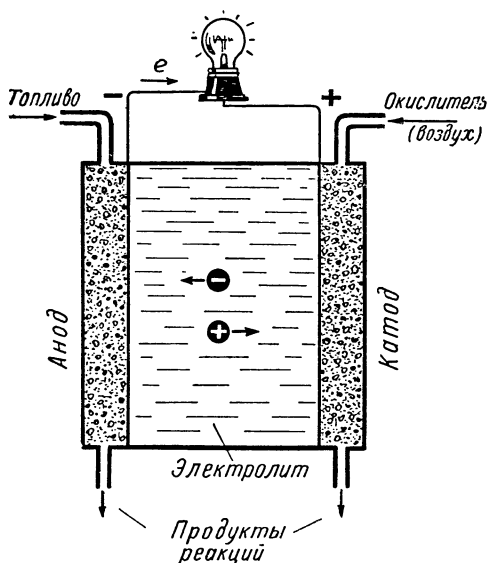


Рис. 8. Схема работы топливного элемента.

спективны для энергетики вследствие высокой стоимости их основного топлива — металлов и незначительного срока службы. В топливных же элементах (ТЭ) можно использовать и дешевые виды топлив.

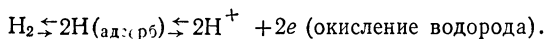
Топливный элемент — это устройство, преобразующее химическую энергию топлива в постоянный электрический ток низкого напряжения. В металлические пористые электроды элемента непрерывно нагнетают топливо и окислитель. Только в результате их непрерывной подачи возможен длительный отбор электрической энергии от ТЭ.

Кислородно-водородные элементы

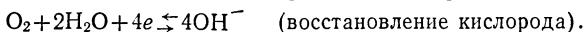
Рассмотрим процессы, происходящие в топливных элементах. Пусть для простоты топливом будет водород, окислителем — кислород воздуха, электролитом, разделяющим катод и анод ТЭ,— водный раствор щелочи.

Молекулярный водород, нагнетаемый в анод, адсорбируется на электроде и разлагается на атомы. В следующий момент атом водорода отдает электроду свой электрон, а ион — гидратированный протон — переходит в раствор, причем он может вновь возвратиться на электрод, соединяясь на нем с избыточным электроном металла. Такой переход возможен только для наиболее быстрых частиц, способных преодолеть притяжение полярных молекул воды в растворе электролита.

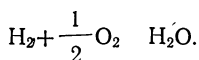
На аноде в результате устанавливается электрохимическое равновесие:



Молекула кислорода, приходящая к катоду, вырывает из металла четыре электрона и, соединяясь с двумя молекулами воды, образует четыре иона гидроксила OH^- . Облако ионов гидроксила окружает катод, на котором также устанавливается электрохимическое равновесие:



Общая реакция, происходящая в водородно-кислородном элементе, имеет вид:



Стандартная э. д. с. топливного элемента равна разности потенциалов анода и катода и в данном случае составляет 1,23 в.

При замыкании электродов ТЭ на нагрузку электрохимическое равновесие на катоде и аноде мгновенно нарушается. Избыток электронов с водородного электрода переходит к кислородному. Катод теряет часть своих положительных, а анод — отрицательных зарядов. Потенциал анода становится более отрицательным, а катода — более положительным, следовательно, напряжение, отбираемое от ТЭ, становится меньше его э. д. с.

В раствор «скатываются» все новые порции протонов и ионов гидроксила. Они медленно движутся навстречу друг другу, но все же остаются в основном около своих электродов, где они вновь и вновь объединяются в молекулы воды.

Изменение потенциалов электродов, происходящее в результате необратимой ионизации топлива и окислителя, называют химической поляризацией топливного элемента. Это чистые потери энергии на химическую поляризацию.

Накопление у электродов избыточных, по сравнению с равновесным

состоянием топливного элемента, ионов затрудняет переход новых их порций с электродов в раствор. Такой вид поляризации называется концентрационной. На преодоление этого препятствия также расходуется энергия, вырабатываемая ТЭ.

В результате работы топливного элемента возникает постоянный электрический ток напряжением около 0,8 в. Для получения высокого напряжения топливные элементы, как и гальванические, собирают в батареи.

Получение больших токов требует как можно более интенсивного окисления водорода в топливном элементе. Если электроды ТЭ имеют гладкую поверхность, этого достичь трудно. Молекулы топлива, «толпясь» около электрода, не успевают быстро сгорать. Следует увеличить область, в которой происходят акты окисления топлива и восстановления кислорода, не увеличивая при этом размеров установки. Для увеличения площади электродов их делают пористыми. Удельные поверхности таких электродов достигают многих десятков квадратных метров на геометрический квадратный сантиметр. С ростом площади электродов во много раз возрастает плотность тока, снимаемая с ТЭ, и снижается поляризация электродов.

Зависимость скорости электрохимической реакции от температуры описывается известным уравнением Аррениуса:

$$i = k e^{-E/RT}, \quad (14)$$

где k — константа скорости электрохимической реакции, зависящая от рода вступающих в нее молекул, E — энергия активации этой реакции, T — внешняя температура, R — так называемая газовая постоянная. Энергия активации — это тот избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул, которой должны обладать молекулы, чтобы могла начаться их реакция.

Введение в электрод катализаторов значительно снижает энергию активации окислительно-восстановительных процессов на электродах. В результате при той же температуре, как видно из (14), резко возрастает скорость реакции, т. е. ток i при постоянной поляризации, либо же существенно уменьшается химическая поляризация электродов при неизменном токе. В качестве катализаторов в ТЭ используются платина, палладий, серебро, бориды этих и некоторых других металлов, специально обработанный никель, активированный уголь.

Выражение (14) показывает, что интенсифицировать ионизацию атомов топлива и окислителя, увеличить ток топливного элемента можно, не только увеличивая поверхность электродов и применяя активные катализаторы, но также и повышая температуру T системы.

Образующаяся при работе водородно-кислородного ТЭ вода испаряется на электроде и уносится с подаваемым избытком топлива. Это топливо затем осушается в специальных устройствах и возвращается на анод ТЭ.

Так работает простейший топливный элемент — водородно-кислородный. Достоинства его очевидны и вместе с тем характерны для других видов ТЭ: преобразование химической энергии в электрическую в один этап, минуя тепловую стадию, простота устройства, отсутствие значительных потерь энергии, а следовательно, и высокий к. п. д. Топливные элементы способны выдерживать значительные электрические перегрузки, что очень важно при использовании их в режимах пиковых нагрузок; при этом лишь снижается их к. п. д. Последний может колебаться в зависимости от нагрузки в электрической цепи в пределах от 20 до 80%.

Основные потери энергии в водородно-кислородном ТЭ связаны с упомянутой выше поляризацией электродов, нагреванием электролита проходящим по нему током, расходом энергии на нагнетание окислителя и топлива, на удаление образующейся избыточной воды из электролита. Фактическая электрическая работа, получаемая из топливного элемента, значительно ниже расчетной теоретической и с учетом указанных потерь равна

$$A_{\text{факт}}^{\text{эл}} = zF(E - \Delta e_{\text{хим}} - \Delta e_{\text{конц}} - iR_{\text{вн}} - A_{\text{э(спл)}}), \quad (15)$$

где zF — количество электролита, получаемое при окислении одного моля топлива, $\Delta e_{\text{хим}}$ — химическая поляризация ТЭ, $\Delta e_{\text{конц}}$ — концентрационная поляризация ТЭ, $iR_{\text{вн}}$ — падение напряжения на электролите, $A_{\text{э(спл)}}$ — эксплуатационные расходы энергии.

В формуле (15) отражены все факторы, влияющие на реальный к. п. д. топливного элемента. Пути снижения химической и концентрационной поляризации были уже рассмотрены. Для снижения омических потерь в ТЭ необходимо использовать электролит с высокой удельной электропроводностью и уменьшить до минимума расстояние между электродами. Кроме того, электролит должен быть химически инертным к топливу и окислителю. Лучшими электролитами в топливных элементах оказались концентрированные водные растворы серной и фосфорной кислот, щелочей, расплавленные соли карбонатов.

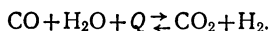
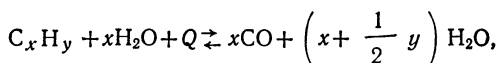
В последние годы для электродов топливных элементов созданы дешевые материалы на основе графита, никеля, металла и керамики, металла и пластмасс.

Мощность батарей водородно-кислородных топливных элементов в настоящее время достигает десятков киловатт. В ТЭ в качестве топлива используются также гидразин, метанол, щелочные металлы.

Топливные элементы на природном топливе

В большой энергетике чистые водород и кислород не могут использоваться из-за их дороговизны. В топливных элементах необходимо сжигать дешевые природные виды топлив: уголь, нефть, газ. В принципе использование дешевых топлив в ТЭ возможно, но, как правило, требуется предварительная обработка топлива. Углеводороды, входящие в состав топлив, плохо окисляются даже на лучших катализаторах. Их молекулы — особенно молекулы метана — весьма инертны химически, и для того, чтобы получить приемлемые скорости окисления топлива, необходимы высокие температуры.

Наиболее простой путь использования природных топлив в ТЭ состоит в превращении жидких и газообразных углеводородов в смесь углевода и технического водорода с последующим окислением водорода в ТЭ до воды. Для этого углеводородное топливо вместе с водяным паром сначала направляют в химический реактор. В нем происходит так называемая реакция реформинга и конверсии топлива в водород, идущая с поглощением тепла Q :



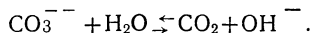
Реакция конверсии топлива в водород, естественно, должна идти не медленнее реакции окисления водорода, подаваемого в ТЭ.

В некоторых конструкциях топливных элементов подготовка топлива осуществляется на топливном электроде — аноде. Подобная «внутренняя конверсия» углеводородов выгодна с точки зрения интенсификации электрохимических процессов в ТЭ вследствие повышенной химической активности образующегося на электроде водорода. Однако реакцией «внутренней конверсии» водорода трудно управлять. Поэтому в ряде конструкций реактор выносится из ТЭ. Это совершенно необходимо, если в топливе присутствуют сероорганические соединения, сильно понижающие скорость электродных процессов в топливном элементе. Оптимальный вариант под-

готовки топлива выбирается в каждом конкретном случае на основании термодинамических расчетов процессов, протекающих в ТЭ и реакторе.

Электролитом в высокотемпературных ТЭ служат расплавленные соли карбонатов. Кроме общих требований, предъявляемых к электролитам ТЭ, электролиты высокотемпературных топливных элементов должны иметь ряд особых свойств. Состав их не должен меняться при прохождении через них тока. Перенос электричества должен осуществляться только ионами, образующимися на электродах. Электролит не должен обладать высокой упругостью паров при рабочей температуре ТЭ, иначе будет происходить высыхание топливного элемента. Всем этим свойствам удовлетворяют карбонаты. Нитраты, сульфаты, хлориды через несколько дней работы в присутствии CO_2 (в составе воздуха) превращаются в карбонаты.

Устойчивость карбонатов объясняется постоянным наличием в продуктах реакции двуокиси углерода. В расплавленных карбонатах идет реакция



Из-за избытка CO_2 в элементе равновесие этой реакции смещено влево. В расплавленных карбонатах переносчиком кислорода к аноду является ион CO_3^{--} . Электролит представляет собой обычно эвтектику карбонатов лития и натрия или калия. Электролит в виде расплавленной соли либо заливается между электродами, либо нагнетается в пористую керамическую диафрагму, к которой с разных сторон прижимаются электроды.

В качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов используют платину, серебро, окись цинка, окись никеля, графит, никель и другие вещества. В случае диафрагмы из окиси магния, пропитанной электролитом, электроды изготавливают в виде металлических сеток или порошкообразных спрессованных проводящих пластин. Выбор электродного материала почти не влияет на поляризацию ТЭ, так как при его рабочих температурах порядка 700—800° К скорости приэлектродных реакций достаточно высоки.

Однако отсутствие поляризационных потерь с избытком возмещают джоулевы потери на внутреннем сопротивлении ТЭ: электропроводность расплавленных карбонатов значительно ниже электропроводности водных растворов электролитов вследствие невысокой подвижности карбонатного иона.

Окислителем в высокотемпературном топливном элементе может быть только воздух. Кислород воздуха переносится от катода к аноду ионом карбоната. Чтобы не происходило обеднения приэлектродного слоя катода ионами карбоната CO_3^{--} и вследствие этого не возникала концентрационная поляризация, к воздуху необходимо добавлять углекислый газ. На катоде добавленная в воздух двуокись углерода увеличивает скорость реакции восстановления кислорода до карбонатного иона, снижая тем самым концентрационную поляризацию на катоде.

Принципиально в топливном элементе можно окислять и уголь. Но вследствие большой химической инертности угля требуются высокие рабочие температуры, а получаемые в элементе плотности тока малы. Основным недостатком такого элемента, однако, является короткий срок его службы. Поэтому уголь окисляют в ТЭ не прямым путем. В химическом реакторе двуокись углерода восстанавливается углем до окиси углерода, которую затем направляют на анод ТЭ, где она сгорает, отдавая электроны во внешнюю цепь. Продукт сгорания — двуокись углерода — направляется вновь на восстановление в реактор. Разрабатываемые в настоящее время подобные схемы ТЭ представляют существенный интерес для энергетики.

Высокотемпературным топливным элементам с расплавленным электролитом присущ также ряд недостатков. Главным из них является все-

общий бич техники — коррозия. Проблема коррозии при длительной работе таких ТЭ либо трудно разрешима, либо же вовсе не имеет решения.

Поэтому возникла мысль применить для высокотемпературных ТЭ твердые электролиты — вещества, которые при высоких рабочих температурах имеют большую электролитическую проводимость. Твердый электролит должен быть механически прочным, химически стойким, инертным к материалам электродов, должен иметь максимальную ионную и минимальную электронную проводимости. Кроме того, должно быть приемлемым его омическое сопротивление. Все эти и некоторые другие требования приводят к тому, что число веществ, которые могли бы служить материалами электролита, оказывается небольшим.

В это число вошли только смеси окислов некоторых металлов (Zr, Y, Ca, Ce). Лучшими оказались смеси ZrO_2 — CaO и ZrO_2 — Y_2O_3 . Топливные элементы с твердыми электролитами сейчас находятся в стадии лабораторных испытаний. Твердые электролиты на базе циркония при температуре 1300° К имеют приемлемое удельное сопротивление и могут успешно применяться в ТЭ. Поляризация в ТЭ при этом вызывается исключительно падением напряжения на электролите.

Переход от опытных к практическим образцам топливных элементов в основном связан с преодолением технических трудностей. Основной проблемой является стабильность и химическая стойкость твердого электролита. С электролитом тесно связана проблема электродов: трудность достижения надежного и стойкого электрического контакта с электролитом, а следовательно, требования малого контактного сопротивления, уменьшение испарения электродных материалов при рабочих температурах порядка 1300° К.

Термодинамика топливных элементов

Максимальная энергия, получаемая при химическом превращении вещества в виде работы, отвечает изменению так называемого изобарно-изотермического потенциала ΔG по уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G = -Q_p + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p, \quad (16)$$

где Q_p — тепловой эффект реакции при изобарно-изотермическом процессе.

Величина ΔG для топливного элемента равна работе элемента при прохождении через него количества электричества:

$$\Delta G = -zFE,$$

где E — э. д. с. элемента. Тогда из уравнения (16) можно найти э. д. с.

$$E = \frac{Q_p}{zE} + T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p. \quad (17)$$

Если э. д. с. топливного элемента с повышением температуры уменьшается, т. е. $dE/dT < 0$, то в таком элементе химическая энергия частично превращается в работу, а частично идет на повышение температуры элемента. Если же $dE/dT > 0$, то замкнутый в цепь элемент совершает работу не только за счет уменьшения внутренней энергии при химической реакции, но и за счет теплоты, отбираемой от окружающей среды. Такой элемент, работая адиабатически, без теплообмена с окружающей средой, будет охлаждаться. К. п. д. его, равный отношению электрической работы к тепловому эффекту реакции G_p , оказывается больше единицы.

Э. д. с. топливного элемента уменьшается с ростом температуры, если энтропия продуктов реакции в нем меньше, чем у исходных веществ, и увеличивается, если энтропия продуктов реакции больше, чем у исходных

веществ. Знак изменения энтропии, как правило, определяется балансом молей при превращении газов. Так, в реакции окисления водорода число молей уменьшается с полутора до одного. Поэтому э. д. с. водородно-кислородного топлива элемента уменьшается с ростом температуры. Противоположным примером увеличения э. д. с. с повышением температуры в элементе является сгорание углерода с его превращением в окись углерода. К. п. д. топливного элемента достигает 100%, когда число молей газа в электрохимическом процессе не меняется, например, при сгорании метана.

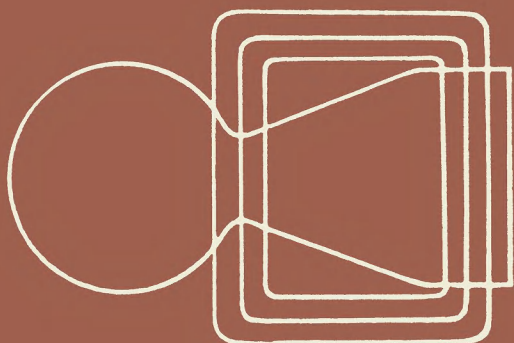
Водородно-кислородный топливный элемент с термодинамической точки зрения должен был бы работать при как можно более низкой температуре. Однако при этом будет снижаться скорость реакции окисления водорода.

Ресурс работы теплоэлектрических станций исчисляется десятками тысяч часов. Для низкотемпературных ТЭ, работающих на чистом водороде и кислороде, ресурс доходит до 10 000 ч. Для высокотемпературных ТЭ он пока составляет лишь 2—3 тыс. ч. Это связано с коррозией конструкционных материалов, работающих при высоких температурах в агрессивных средах, в частности в расплавленных электролитах.

С увеличением мощности топливного элемента эффективность его должна расти благодаря сокращению тепловых потерь в окружающую среду. Расчет систем ТЭ большой мощности, учитывающий использование тепла, выделяющегося в электролите, при дожигании горючих компонентов отработанного топливного газа, дает для общего теплового к. п. д. топливных элементов величину порядка 70%.

В настоящее время топливные элементы еще не могут конкурировать с тепловыми генераторами электроэнергии по экономичности, надежности и сроку службы. В ближайшие 20—30 лет предполагается широкое развитие производства электроэнергии на базе ТЭ. Оптимальная единичная мощность установок будет составлять около 20 000 квт. Благоприятно оцениваются и перспективы применения ТЭ на железнодорожном и автомобильном транспорте. Особенно широкое использование ТЭ получают, видимо, в автотранспорте, используемом для междугородных перевозок.

Уже сегодня топливные элементы начинают входить в технику и промышленность. Батареи топливных элементов устанавливаются на экспериментальных моделях электромобилей, автопогрузчиков. Долговечные батареи ТЭ мощностью в десятки и сотни киловатт проектируются для удаленных автономных поселений и подводных лодок.



6 коп.

Индекс 70102