

Волошин В. С., д-р техн. наук, проф.;

Бурко В. А., канд. техн. наук, доц

ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь - Дніпро, Україна

ІНВЕРТНІ МЕХАНІЗМИ МІНІМІЗАЦІЇ ПРОМИСЛОВИХ ТЕПЛОВИХ ВІДХОДІВ У ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ

Інвертування теплової енергії означає перетворення тепла на інші форми енергії або використання роботи для перенесення тепла проти природного температурного градієнта. Це одна з унікальних форм перетворення енергії з менш якісних видів у якісніші її види. І, можливо, найбільш радикальний із усіх способів мінімізації теплових відходів для цілого ряду технологічних процесів.

В більшості технологічних процесів тепло розсіюється як втрата (відхід). Однак якщо це тепло знаходиться при температурі вище навколишньої, воно може бути частково повернуто через спеціальні інвертні технології, зокрема, термоелектричні перетворення або зворотні цикли Карно.

Термоелектричні генератори використовують ефект Зеебека: $V = S(T_{hot} - T_{cold})$. ККД термоелектричного генератора $\eta = \frac{(T_{hot} - T_{cold})}{T_{hot}} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+T_{cold}/T_{hot}}$, де: Z - добротність матеріалу, $T = \frac{1}{2}(T_{hot} + T_{cold})$. Дуже специфічний показник для термоелектричного перетворення теплової енергії, що називається фігурою досягнення [1] $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$, де: S - коефіцієнт Зеебека, σ - електропровідність, k - теплопровідність, T - температура. Він свідчить про ефективність термоелектричного методу до переробки неповоротної теплової енергії. Чим вища електропровідність і чим нижча теплопровідність такої системи, тим вища її ефективність.

У холодильних інвертерних системах для опису процесів охолодження використовуються закономірності циклу Карно $COP_{Carn} = \frac{T_{cold}}{T_{hot} - T_{cold}}$ [2]. Зокрема, для термоелектричних охолоджувачів: $COP = \frac{\alpha T_{cold} I - 0,5 I^2 R}{I^2 R + k(T_{hot} - T_{cold})}$.

Деякі способи інвертних перетворень тепловий енергії в більш якісну, наприклад, електричну або ін. енергію представлені у табл. 1.

Таблиця 1 – Приклади інвертних процесів перетворення енергії, застосовні в технологічних процесах

Процес	Опис	Квантовий аспект
Термоелектричний ефект	Перетворення тепла на електрику	Квантова інтерференція у наноструктурах
Холодильник	Перенесення тепла за допомогою роботи	Немає прямого квантового ефекту
Фотосинтез	Перетворення світла у хімічну енергію	Квантові переходи у молекулах
Ядерна реакція	Перетворення маси в енергію	Квантові тунельні ефекти

Інвертування тепловий енергії через термоелектричний ефект дає унікальну для практики можливість перетворення промислового тепла в якісну електричну енергію. У квантових системах, таких як наночастинки, ефективність таких процесів може бути підвищена за рахунок квантового обмеження (див. нижче). Наприклад, термоелектричні генератори в космічних місіях, що перетворюють тепло від радіоактивного розпаду в електрику.

Інвертування тепла через холодильні системи, що працюють за зворотним принципом Карно де робота використовується для перенесення тепла проти природного градієнта також дозволяє локалізувати найменш якісну теплову енергію в низькотемпературну середу.

Фотосинтез, як спосіб перетворення світлової енергії в хімічну, з накопиченням її в молекулярних зв'язках рослин, також можна віднести до інвертних перетворень, які вже сьогодні використовуються в практичній діяльності людини.

Відомий спосіб ядерних перетворень (реакцій), коли маса перетворюється на кінетичну енергію продуктів поділу, яка потім перетворюється на тепло ядерного реактора, що характеризує його як інвертний спосіб перетворення енергії.

Нижче представимо низку прикладів, що демонструють різноманітність підходів до інвертування тепловий енергії, її локалізації та перетворення на більш якісні форми енергії за допомогою термоелектричних ефектів з погляду ентропійних ефектів. Уздовж лінійки - від використання фазово-змінюючих наноматеріалів та нових оксидів до інтеграції термоелектричних систем з електролізом, ці рішення передбачають інноваційні шляхи для підвищення енергоефективності та екологічності систем, що мінімізують теплові відходи.

Термоелектричний генератор з фазово-змінними матеріалами (ФММ) використовують для утилізації тепла, що відходить з вихлопних газів двигуна внутрішнього згоряння. Система включає теплообмінник, з'єднаний з циклом Ранкіна,

який перетворює тепло на пару робочої рідини та пристрій перетворення енергії, що використовує ефект Зеебека для вироблення електрики.

Для розрахунку розглянемо термоелектричний генератор з плавким буфером на парафіні ($T_{fus} \approx 328 \text{ K}$), що працює в діапазоні температур між джерелом тепла (373 K) та радіатором (298 K). Розрахунок зміни ентропії включає вклад від тепла, підведеного к фазовому матеріалу, ентропійний відвід з теплом радіатора та незворотними втратами в обсязі $E_{loss} = 200 \text{ Дж}$ становитиме $\Delta S = \Delta S_{in} - \Delta S_{out} + \Delta S_{loss} = 9,15 - 9,56 + 0,671 = 0,26 \text{ Дж/К}$. Це показує близькість системи до термодинамічного балансу.

Перетворення тепловий енергії в хімічну або електрохімічну, це ще один технологічних спосіб мінімізувати теплові відходи для багатьох виробництв. Наприклад, пряма система з термоелектричними ефектами та електролізом представляє комбінацію термоелектричного перетворення з виробництвом водню і виглядає як нетривіальний підхід, що розширює можливості для використання теплової енергії, що втрачається, включаючи її перетворення на хімічну форму. Тепло використовується для генерації електрики (через термоелектричний елемент). Ця електрика не подається до зовнішньої мережі, а прямує на електроліз води, перетворюючи енергію в хімічну форму (водень та кисень). Система діє як тепловий накопичувач енергії у вигляді водню.

Розрахунок зводиться до визначення хімічної ентропії продуктів електролізу $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$. Суммарная энтропия системы $\Delta S_{total} = \Delta S_0 + \Delta S_{out} + \Delta S_{ctem} = \frac{Q_0}{T_n} + \left(-\frac{Q_{out}}{T_c}\right) + n \cdot \Delta S_{rxn} = -16,34 \text{ Дж/К}$. Це не суперечить другому закону термодинаміки, оскільки система не замкнута, продукти - кисень і водень забирають вільну енергію та ентропію, якщо водень у технологічному процесі не спалюється назад, то збільшується ентропія навколишнього середовища.

Радикальні методи перетворення тепла на корисну роботу для холодильних машин та теплових насосів включають магнітну рефрижерацію, що використовує магнітокалоричний ефект, термоакустичну рефрижерацію, засновану на звукових хвилях, та вдосконалені абсорбційні системи, що використовують тепло, що відходить.

Магнітна рефрижерація як спосіб локалізації теплової енергії [3], є радикальним завдяки відсутності холодоагентів та використання магнітних полів, що робить їх екологічно чистими та енергоефективними.

Вихідні дані для розрахунку: наведена вхідна енергія (робота на намагнічування): $E_0 = 500$ Дж; корисне охолодження (тепловий потік, що відводиться від холодного резервуара): $E_{cold} = 120$ Дж; ефективність системи (коефіцієнт продуктивності): $\eta = 0,15 \Rightarrow W = 75$ Дж; температура холодного кінця: $T_{cold} = 280$ К; температура гарячого кінця $T_{hot} = 300$ К. Розрахункове значення зміни ентропії системи $\Delta S = \Delta S_{cold} + \Delta S_{hot} = \frac{E_{cold}}{T_{cold}} + \frac{E_0 - W - E_{cold}}{T_{hot}} = -0,429 + 1,017 = 0,588$ Дж/К.

Термоакустична рефрижерація передбачає радикальний підхід до питання локалізації теплової енергії за рахунок використання акустичної енергії , що усуває необхідність у компресорах. У термоакустичній рефрижерації використовує стоячі акустичні хвилі для створення температурного градієнта дозволяє переносити тепло без механічних компресорів [4]. Система працює за зворотним циклом Стірлінга. Перевага цього способу - можливість роботи на відхідному теплі, як і у випадку з [5] , коли у пристрої використовується тепло вихлопних газів автомобіля для приводу термоакустичного холодильника.

Вихідні дані: наведена вхідна енергія: $Q_0 = 1000$ Дж; вихідний тепловий потік, що відводиться від холодного кінця: $Q_{cold} = 300$ Дж; корисна робота (ефективність системи): $\eta = 0,1 = \frac{W}{Q_0}$; $W = 100$ Дж; температура гарячого кінця: $T_{hot} = 320$ К ; температура холодного кінця: $T_{cold} = 280$ К. Розрахункове значення зміни ентропії для системи становить $\Delta S = \Delta S_{cold} + \Delta S_{hot} = \frac{Q_{cold}}{T_{cold}} + \frac{Q_0 - W - Q_{cold}}{T_{hot}} = -1,071 + 1,875 = 0,804 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Абсорбційна рефрижерація та інші теплоспрямовані системи використовують тепло для приводу абсорбційних або комбінованих циклів, що робить їх радикальними у контексті утилізації відходить тепла [6]. Це тип теплоспрямованої холодильної системи, у якій охолодження досягається за рахунок теплової енергії, а не механічної роботи. Основний принцип заснований на фазових переходах та взаємодії робочого тіла (зазвичай аміак, вода або LiBr) з абсорбентом. Використовуються у вигляді суспензії твердих частинок у рідині, які проходять через сублиматор та сепаратор, створюючи холод.

Для розрахунку обираємо абсорбційну холодильну машину на парі аміак-вода, що працює при використанні тепла від джерела 90°C (363 К), з відведенням тепла на рівні 35°C (308 К), та охолодженням до 5°C (278 К). Вихідні дані для розрахунку: наведена теплова енергія на генератор (тепло від котла): $Q_0 = 2000$ Дж; холод, відведений від охолоджуваного об'єкта (випаровувач): $Q_{cold} = 600$ Дж; корисна

робота (наведена ефективність): $COP = \frac{Q_{cold}}{Q_0} = 0,3$; температура генератора (тепло підводиться) $T_{gen} = 363$ К; конденсатор /абсорбер (тепло скидається) $T_{abs} = 308$ К; випаровувач (охладжувана зона): $T_{cold} = 278$ К.

Ентропія системи змінюється як сума всіх потоків тепла, віднесених до відповідної температури $\Delta S = \Delta S_{gen} + \Delta S_{cold} + \Delta S_{abs} = -600/278 + 2000/365 + (-2600/308) = -5,088$ Дж/К. Враховуючи, що на практиці частина тепла втрачається в навколишнє середовище у вигляді теплових втрат, а також недоураховані флуктуації, слід приймати корекцію зміни ентропії до величини $\Delta S_{correct} = 0,713$ Дж/К у вигляді приросту ентропії при використанні низькопотенційного тепла в умовах термодинамічної незворотності.

Систематизація основних термодинамічних параметрів, що характеризують розглянуті інвертні системи представлена в табл. 2.

Таблиця 2 – Деякі термодинамічні параметри технологічних систем, здатних підвищити якість енергії, що використовується

Найменування технологічного процесу	Вхідна енергія, E_0 , Дж	Корисна робота, W , Дж	Енергетичні втрати, E_{out} , Дж	Зміна ентропії ΔS , Дж/К
Системи магнітної рефрижерації	500	75	120	0,588
Технології термоакустичної рефрижерації	1000	100	300	0,804
Технології абсорбційної рефрижерації	2000	-	600	0,713
Термоелектричний генератор РСМ з термомодулем на основі Bi_2Te_3 .	3000	150	2350	0,359
Термоелектричні генератори з фазово- змінними матеріалами	3000	150	2850	0,26
Перетворення теплової енергії в хімічну чи електрохімічну	10000	600	9400	-16,34

Сформуємо з представлених технологічних процесів перетворення теплової енергії в більш якісні її види та ієрархічний ряд (рис. 1), дослідимо його залежно від

зміни ентропії, як показника організованості або неорганізованості технологічного процесу засвоєння теплової енергії. У цьому випадку мова йдеться про організацію технологічного процесу щодо його теплових втрат або відходів.

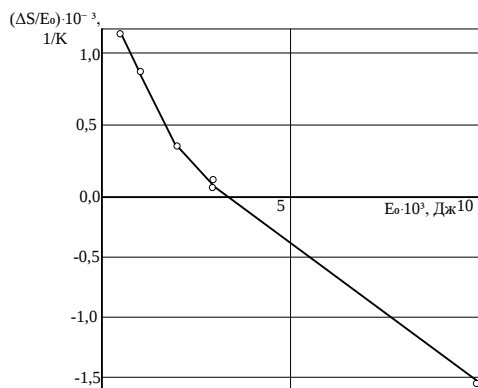


Рисунок 1 – Показник організованості інвертних систем різних типів в залежності від використовуваної зовнішньої енергії E_0 (за даними табл. 2).

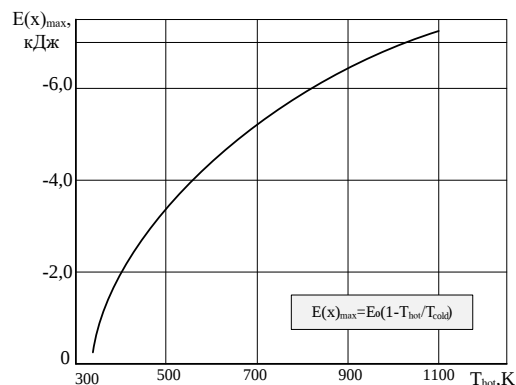


Рисунок 2 – Залежність максимальної ексергії (корисної роботи) високотемпературних джерел теплової енергії

Організованість інвертних систем суттєво залежить від потужності джерела первинної теплової енергії, що підлягає інвертуванню (рис.1). І якщо вона є тепловою втратою в деякому технологічному процесі, то її енергія вище 3 кДж на одиницю перетворення є джерелом синергії ($\Delta S \leq 0$) та дає можливості для ефективних інвертних технологій та зниження теплових втрат.

На рис. 2. представлена характеристика ексергетичної ефективності інверсії теплової енергії від температури її джерела та її фіксованої кількості E_0 . Цей графік візуалізує фундаментальні обмеження та можливості всіх інвертних теплових систем. Він показує, що:

- низькотемпературне тепло (наприклад, 350-400 K) практично марно без термодинамічно досконалих перетворювачів ($\Delta S \approx 1,1 > 0$);
- тепло вище 600–700 K має відносно високу ексергетичну цінність ($\Delta S \approx 0,08 \div 0,13 > 0$);
- системи, такі як термоелектричні генератори, магнітні цикли, абсорбційні установки та термохімічні реактори, можуть бути доцільні тільки за наявності певного температурного напору. Якщо $T_{hot} > 800 K$, система максимально ефективна для інвертування такої теплової енергії ($\Delta S \approx -1,55 < 0$; $E(x)_{max} = 6,0$ кДж). Для порівняльного аналізу розглянутих способів інверсії вхідної теплової енергії на

предмет енергетичної ефективності способів мінімізації теплових відходів у системах, застосуємо метод побудови Sankey -діаграм потоків [7].

Такі діаграми візуалізують переміщення ресурсів (у разі, енергетичних потоків) між різними вузлами. Вузли це джерела, проміжні стадії або користувачі ресурсу. Потоки – це лінії між вузлами, ширина яких позначає об'єм, а потоки можуть ділитися, об'єднуватись або йти від одного вузла до кількох. Sankey -діаграми допомагають зрозуміти, куди йде енергія, скільки губиться і скільки можна рекуперувати. Вони особливо корисні для аналізу енергетичних та ентропійних перетворень у термодинамічних та інженерних системах, дозволяючи наочно відстежити втрати, перетворення та ефективність [8].

Діаграма побудована так, що, відповідно до закону збереження енергії: $E_0 = W_{out} + Q_{out}$, вхідний потік E_0 розбивається на дві гілки - верхню W_{out} : і нижню Q_{out} . Діаграма будується на лінійній алгебри потоків: Певний вектор flows = [+10000, -2000, -8000].

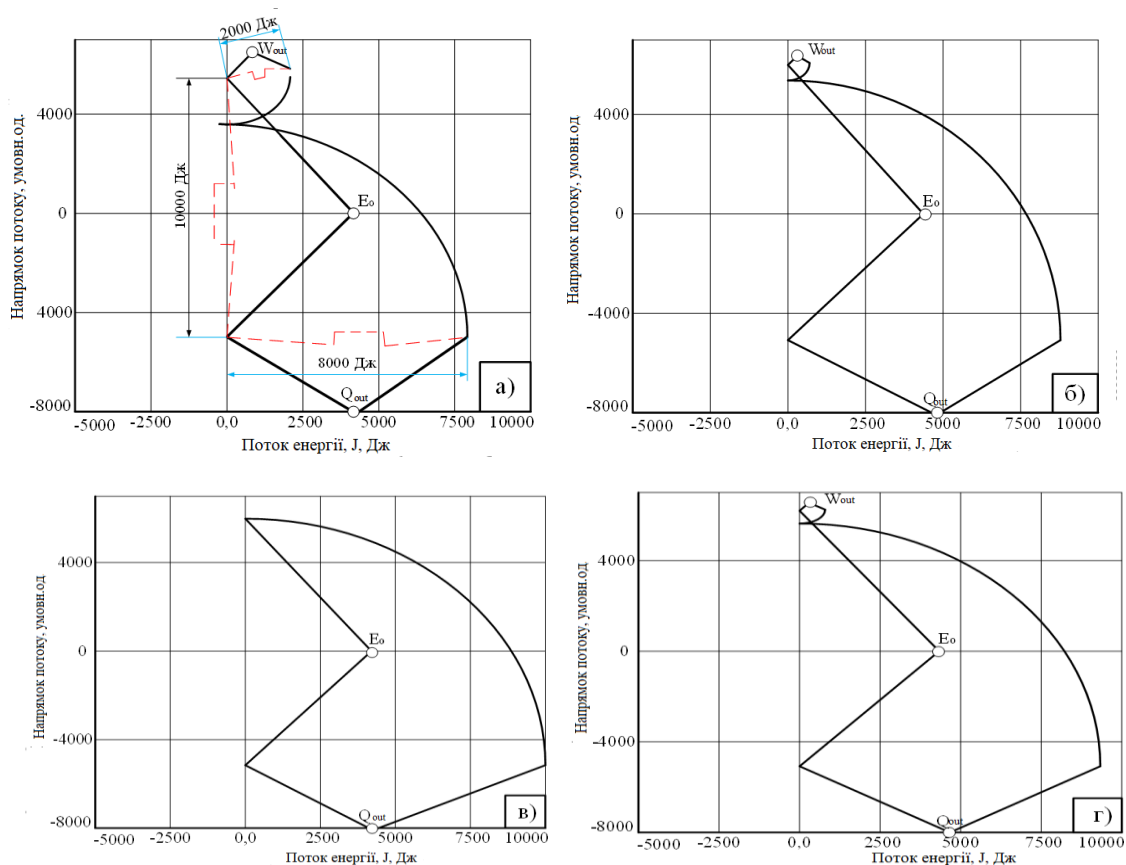


Рисунок 3 – Sankey-діаграми технологічних процесів інвертування теплової енергії послідовно для умов: а) - термоакустичної системи; б) - магнітної рефрижерації; в) - абсорбційної системи; г) - термоелектричної системи з фазово- змінною речовиною

Термоакустичні системи (рис. 3,а) використовують теплову енергію для створення акустичних хвиль (звуку). Графік наочно демонструє, яка частка перетвореної та "втраченої" енергії у технології засвоєння теплової енергії. Як було показано, ця система особливо цікава тим, що не має рухомих частин, а енергія перетворюється завдяки градієнту температури та резонансним коливанням газу в замкнутій камері.

На рис. 3,б представлена діаграма розподілу енергетичних потоків для варіанта магнітної інверсії теплової енергії. Графік відображає процедуру підведення енергії для розподілу у процесі перетворення на корисну роботу (в даному випадку - робота, пов'язана з переміщенням теплового потоку або активацією магнітних властивостей) та залишку тепла, що скидається в навколишнє середовище. При намагнічуванні та розмагнічуванні певних матеріалів (наприклад, гадоліній) виділяється та поглинається тепло. Воно може використовуватися або відводитися. У порівнянні з термоакустикою магнітна система має велику ефективність (30% проти 20%) за рахунок виробництва більшою корисної роботи W_{out} з того ж обсягу вихідної теплової енергії E_0 .

Абсорбційна система (рис. 3,в) охолодження працює за рахунок подачі високотемпературного тепла (наприклад, від згоряння, сонячного колектору або промислового скидання тепла) на генератор. Це тепло використовується для випаровування холодоагенту, який потім абсорбується в іншому контурі, де поглинає тепло (тобто охолоджує). На графіку видно дві зони поділу енергії:

- верхня область (невелика) - корисний ефект (відведення тепла від холодного тіла).
- нижня область (основна) - тепло, що скидається в навколишню середовище після циклу.

Ця система має більше низький ексергетичний вихід (15%) порівняно з магнітною (30%) та термоакустичною (20%) системами, але може використовувати низькопотенційне тепло — у тому числі «безкоштовне» або утилізоване.

Термоелектричні генератори (ТЕГ) перетворюють температурний градієнт безпосередньо в електричну енергію (рис. 3,г). Високий показник ефективності $\eta = W_{out}/E_0 = 6000/15000 = 0.4 = 40\%$, обумовлений тепловою буферизацією фазово-змінними матеріалами, яка знижує втрати. Головною зоною є область теплового потоку, що проходить через фазово- змінний матеріал та термоелектричний модуль. Термоелектрична система з фазово мінливими матеріалами демонструє найбільш

високу ефективність серед розглянутих систем (40%), простоту конструкції (немає рухомих частин), широкі можливості для пасивної утилізації тепла.

З таких досліджень слідує, що термоакустична система найменш «ентропійно навантажена» на одиницю роботи - вона найбільш раціональна з погляду термодинаміки. Магнітна та термоелектрична системи створюють високе ентропійне навантаження на 1 Дж, тобто вимагають сильного градієнта та термодинамічної нерівноважності. Абсорбційна система тут не виробляє роботу, тому пряме порівняння не застосовується - вона перетворює тепло високої якості в холод, а не в механічну роботу.

Література

- 1.Çengel, Y. A., Boles, M. A. Thermodynamics: An Engineering Approach, McGraw-Hill Education, 8th edition, New York, 2015, 1024 p.
- 2.Bejan A. Advanced Engineering Thermodynamics, Wiley, 2016, P. 103–175.
3. Magnetocaloric refrigerator. Патент США US11333414. Заявл.14.11.2016 ; опубл. 17.05.2022; Авторы Vetrovec J., Larkspur C.
- 4.Thermoacoustic Engine. Патент США US9777951B2. Заявл. 30.11.2012; опубл. 03.10.2017. Авторы Shinya Hasegawa, Yasuo Oshinoya, Tsuyoshi Yamaguchi, Tomohiro Kaneko.
- 5.Thermoacoustic refrigeration device of automobile. Патент Китай CN201703227U. Заявл. 17.05.2010; опубл. 17.05.2020.
- 6.Refrigeration system. Патент США US5715702; заявл. 1975. Опубл. 1975. Авторы Alain M. Eid. Источник: US5715702.
- 7.Rosen, M.A., Dincer, I. Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development. Elsevier, 2015.
- 8.Schmidt, M. The Sankey Diagram in Energy and Material Flow Management. Springer, 2008.