

11

©1993 г.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ, ТРАНСПОРТА, ЭКОЛОГИИ

В.Н. Богомолов

Рассмотрен ряд возможных технических применений поверхностной энергии жидкостей для создания аккумуляторов механической энергии, конденсаторов большой емкости, электродвигателей, холодильников, тепловых двигателей.

Введение

Традиционная энергетика основана на использовании тепловых (химических) или электрохимических источников энергии и машин, в основе работы которых лежат либо тепломеханические эффекты в газообразных рабочих телах, либо электродинамические эффекты.

Использование поверхностей энергии конденсированных рабочих тел до сих пор было весьма ограниченным, так как требовало использования особых методов получения больших отношений поверхности к объему. В пределе это испарение и конденсация, но этот случай относится к тепломеханическим процессам.

Доля химической энергии связи веществ, приходящаяся на поверхность, зависит от отношения размера атомов к размеру частиц a/d . Так, при $d \simeq 1$ см поверхностная энергия имеет величины порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ Дж/см², тогда как объемная энергия может быть до 300–500 Дж/см³. Поэтому очевидно, что практическое значение для энергетики поверхностная энергия может приобрести только при создании рабочих тел с дисперсностью порядка атомной.

Переход от газообразных рабочих тел (ГРТ) к конденсированным, но высокодисперсным (КРТ) дает в наше распоряжение новый вид свободной энергии — поверхностную, которая имеет свои особенности перевода ее в механическую или электрическую энергию, что может оказаться полезным при решении ряда задач из круга весьма обширных потребностей современной энергетике, транспорта, экологии. Постановка вопроса о практическом использовании поверхностной энергии стала возможной как в связи с прогрессом в понимании ряда моментов в физике ультрадисперсного состояния и межфазных взаимодействий, так и благодаря разработке методов диспергирования веществ до почти атомных размеров, когда доля поверхностной энергии уже сравнима с энергоемкостями обычных источников энергии [1].

Аккумуляторы механической энергии

Хорошо известны и давно используются газовые аккумуляторы механической энергии (сжатые газы). Однако их очевидные недостатки — это сложность обратимого использования, большие объемы и малые энергоемкости в сочетании со взрывоопасностью.

Прямым проявлением поверхностной энергии являются капиллярные и электрокапиллярные эффекты. Введение несмачивающей жидкости объемом Δv с межфазным поверхностным натяжением σ_k в капилляры диаметром d требует давления $P_k(\text{атм}) = 400\sigma_k(\text{эрг/см}^2)/d\text{Å}$. Это простейший аккумулятор непосредственно механической энергии $P_k\Delta v$, но в отличие от газовых, пружинных и ряда других механоаккумуляторов капиллярные аккумуляторы при заряде и разряде имеют постоянное рабочее давление P_k , что сразу определяет ряд их полезных свойств. При диаметре капилляров $d \simeq 10 \text{Å}$ и их эффективном объеме около 0.25 от объема капиллярной среды (цеолиты) энергоемкость капиллярных аккумуляторов может достигать 200–300 Дж/см³ [1].

Столь высокая энергоемкость (примерно в 10^3 раз больше, чем, например, у пружин) соответствует энергоемкости электрохимических аккумуляторов (ЭХА), но в отличие от последних не требуется электромоторов (объем около 1 л/кВт) для получения механической работы. Гидрокапиллярные аккумуляторы (ГКА) являются источниками жидкости под высоким давлением, и для использования, например, на транспорте могут быть применены гидромоторы с высоким КПД и удельной мощностью (объем около 0.1 л/кВт).

Эффективность использования того или иного вида энергии на транспорте определяется длиной пробега. Углеводородное топливо и двигатели внутреннего сгорания позволяют получать пробег 500–700 км, злектроавтомобили — порядка 100 км, что находится на грани приемлемого. ГКА — автомобили, которые, возможно, могли бы слегка перейти эту границу за счет более высокого КПД, хотя практических проработок этого вопроса нет.

ГКА обладают целым рядом полезных особенностей, одна из которых позволяет реализовать компромиссный вариант экологически более чистого транспорта, чем на углеводородном топливе. Кроме постоянства лапласова давления при заряде и разряде мощность ГКА при заряде и разряде может быть весьма велика, порядка 20 кВт/л. Она определяется скоростью выхода жидкости из каналов (их длиной или размером частиц капиллярной матрицы, которые могут быть почти субмикронных диаметров). ГКА объемом ~ 5 л может иметь мощность до 100 кВт, что позволяет реализовать старую идею об утилизации энергии торможения. В городских условиях и горных местностях это, как хорошо известно, может давать до 30% экономии топлива и существенно снизить токсичность выхлопа. ЭХА такого же объема имеют мощности около 0.5 кВт, не говоря уже о необходимости электродвигателей с мощностью 100 кВт. Именно это направление использования ГКА, а также малая энергетика (пружины, амортизаторы, исполнительные элементы с постоянными усилиями) представляются в настоящее время наиболее перспективными.

Наиболее энергоемкие ГКА могут быть созданы с использованием цеолитов ($d \simeq 10 \text{Å}$) и жидких металлов, обладающих наибольшими величинами собственного поверхностного натяжения σ_0 (до 1000 эрг/см²). В

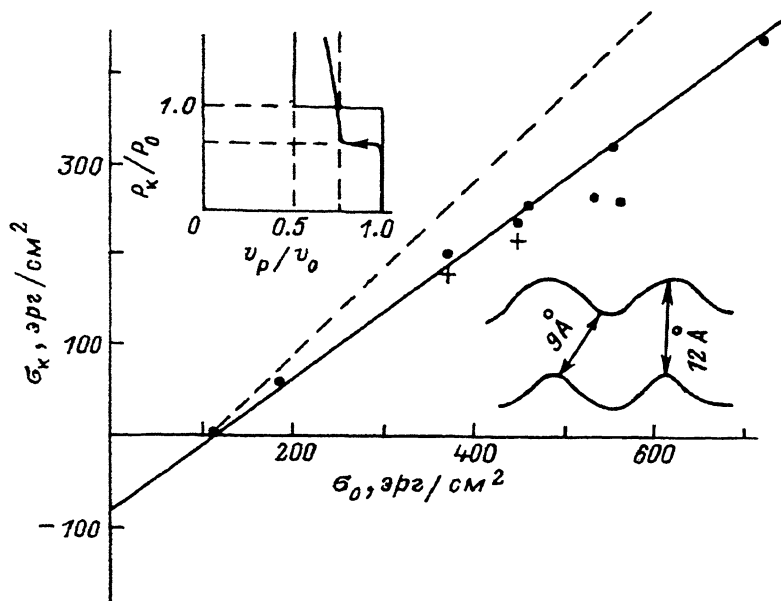


Рис. 1. Экспериментальная зависимость $\sigma_k(\sigma_0)$ в каналах цеолита X (точки) и мордонита (крестики).

На вставке снизу профиль каналов в цеолите X, на вставке сверху $P-v$ -диаграмма капиллярного рабочего тела цеолит-жидкий металл. P_k/P_0 соответствует отношению σ_k/σ_0 .

контакте со стенками каналов за счет адгезии величина $\sigma_0 \cos \alpha = \sigma_k$ может стать существенно ниже σ_0 . На рис. 1 показана экспериментальная зависимость $\sigma_k(\sigma_0)$ в каналах цеолита NaX; а на вставке приведена $P-v$ -диаграмма системы NaX-жидкий металл с $\sigma_0 = 500$ эрг/см².

Лапласово давление P_k (рабочее давление ГКА) в данном случае около 10 кбар. Так как рабочее изменение объема КРТ около 250 см³/л, то запасаемая механическая энергия будет 250 кДж/л, но может достигать и до 400 кДж/л при использовании других металлов.

Так как обычные рабочие давления гидромоторов ниже 500 атм., то необходимо еще и решение задачи редуцирования давления в 20 раз.

Образование и исчезновение поверхности связано с тепловыми эффектами за счет энтропийного фактора. Полная удельная поверхностная энергия $E^s = \sigma - T\delta_\tau$, где для большинства жидкостей энтропия поверхности $\delta_\tau = -d\sigma/dT \simeq -0.05 - -0.2$ эрг/см²·К. Поэтому при температурах $T \simeq 300$ К выделяемая теплота около или меньше 60 эрг/см² и вдали от критической температуры для КРТ может составлять малую часть E^s (рис. 2) в отличие от случая газов (ГРТ).

Как видно из рис. 2, механоаккумуляторы и механопреобразователи на КРТ для снижения тепловых эффектов можно делать на жидкостях с высокими T_k , а, например, холодильники на КРТ выгоднее приближать по рабочим температурам к T_k (см. ниже), т.е. к области, где работают обычные холодильные циклы с испарением и конденсацией. В возможности выбора оптимального температурного диапазона работы также проявляется специфика поверхностной энергии.

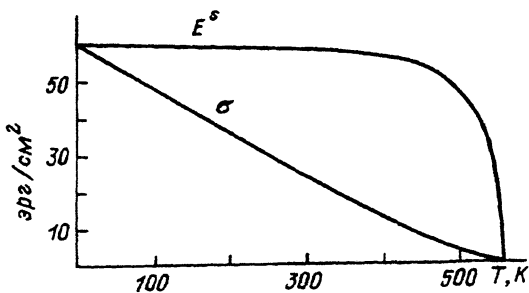


Рис. 2. Зависимость поверхностной энергии и поверхностного натяжения CCl_4 от температуры [3].

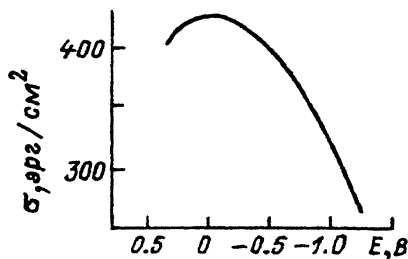


Рис. 3. Электрокапиллярная кривая KOH-Hg [3].

В случае цеолитов поверхность каналов около $10^7 \text{ см}^2/\text{см}^3$, что соответствует выделению примерно $60 \text{ Дж}/\text{см}^3$ в приведенном выше примере. Максимальный перепад температур будет около 15°C даже при адиабатическом режиме. В отличие от ГРТ использование КРТ гораздо взрывобезопаснее, так как при разрушении ГКА не образуется газов.

Суперконденсаторы электрической энергии

Энергия заряда конденсаторов также является разновидностью поверхностной энергии. Большие удельные межфазные поверхности и малые межфазные зазоры у КРТ ($\sim 1.5 \text{ \AA}$ [1]) могут быть использованы для создания суперконденсаторов с емкостями C до $400 \text{ Ф}/\text{см}^3$ (экспериментальные емкости порядка $40 \text{ мкФ}/\text{см}^2$) и энергоемкостями как у ЭХА (около $200 \text{ кДж}/\text{л}$). В отличие от ЭХА, долговечность которых связана с химическими процессами, капиллярные электроаккумуляторы должны иметь гораздо больший срок службы. Как и у ЭХА, эдс таких электрокапиллярных аккумуляторов тоже порядка $1-2 \text{ В}$ (рис. 3). Столь высокие энергоемкости ЭКА могут быть получены, конечно, только на системах с дисперсностью как у цеолитов.

Капиллярные электродвигатели

Используя хорошо изученные электрокапиллярные эффекты [2] можно управлять величиной поверхностной энергии с помощью электрического межфазного потенциала E . На рис. 3 приведена электрокапиллярная кривая для межфазного контакта KOH-Hg [3], которая описывается формулой $\sigma(E) = \sigma_0 - CE^2/2$, являющейся следствием уравнения Липпмана ($d\sigma/dE = -q$, т.е. заряду единицы поверхности). Изменение межфазного потенциала приводит к изменению капиллярного лапласова давления, что и позволяет превращать электроэнергию в механическую работу жидкости под капиллярным давлением. Такой капиллярный электродвигатель (КЭД) не имеет подвижных механических деталей и работает как электрокомпрессор, который всасывает жидкость при приложении E и выталкивает ее при разряде емкости. Обычные электродинамические двигатели (электромоторы) являются реактивными системами индуктивного типа с потерями, определяемыми главным образом наличием активных потерь в системе (медь, железо). КЭД — системы емкостного типа

и силы в них не электродинамические, а электростатические, действующие так, что поверхностная энергия каждой фазы сама по себе зависит от величины заряда на ее поверхности (вариант электростатического двигателя). Потери в конденсаторах на низких частотах обычно ниже, чем у индуктивностей, что может определить более высокий КПД КЭД. Условием эффективности КЭД являются высокая дисперсность среды и малые межфазные зазоры. В системе цеолит-металл при частоте циклов 1 Гц в принципе возможно получение мощности для такого управляемого током ГКА порядка 100 кВт/л (рис. 1,3).

Капиллярные холодильники

Изменение величины поверхности s в системе КРТ связано с изменением энтропии системы δ_T и эффектами выделения или поглощения теплоты, что может быть положено в основу холодильных циклов, альтернативных традиционным. На рис. 4 показан такой цикл. Пусть объем КРТ $\Delta v + v$, давление $P_k = 4\sigma_k/d$, $\sigma_k = \sigma(T)$ поверхность $s = 4\Delta v/d$. В точке 1 при T_x жидкость вдавливается в капиллярную матрицу, система переходит в точку 2 и затрачивается работа $A_{12} = P_{кx}\Delta v = \sigma_{кx}s$. При этом от системы при T_x отнимается теплота $K_{12} = T_x\delta_{Ts}$, часть которой используется на начальное понижение температуры самого КРТ на $\Delta T = T_r - T_x$ и зависит от объема КРТ и его теплоемкости C_v $K_{14} = \Delta TC_v(\Delta v + v)$. Полезный эффект определится разностью этих теплот $K = T_x\delta_{Ts} - \Delta TC_v(\Delta v + v)$. Нагрев КРТ на ΔT до T_r понижает поверхностное натяжение на $\Delta T\delta_T$ и снижает капиллярное давление на ΔP (переход 2-3). Расширение КРТ (3-4) вернет часть механической работы $A_{34} = P_{кр}\Delta v = \sigma_{кр}s$.

Холодильный коэффициент как отношение отобранной от охлаждаемой системы теплоты K к затраченной механической работе $A_{12} - A_{34} = s\sigma_{кx}\Delta T\delta_T$ будет:

$$k_x = \frac{T_x}{T_r - T_x} \left(1 - \frac{(T_r - T_x)C_v v d}{T_x 4\Delta v \delta_T} \right) = k_0 \left(1 - \frac{1}{k_0} \frac{C_v v d}{4\Delta v \delta_T} \right),$$

где $k_0 = T_x/(T_r - T_x)$ — предельный термодинамический коэффициент холодильного цикла.

Используя соотношение $d\sigma/dT = (d\sigma/dP)C_v\gamma$ [1], где γ — постоянная Грюнайзена, и при $\Delta v = v/4$ можно получить упрощенное выражение $k_x = k_0(1 - d/k_0\delta_p\gamma)$, где $\delta_p = d\sigma/dP$.

Как видно из рис. 2, $k_0 = T_x/\Delta T$ тем больше, чем T_x ближе к T_k , т.е. к той области, где работают холодильники на циклах испарения — конденсации. Реально k_x , конечно, ниже, так как следует учесть и потери в двигателе.

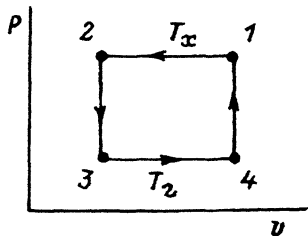
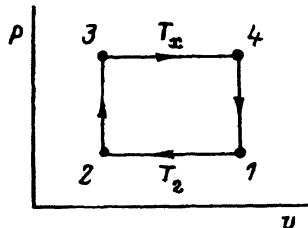


Рис. 4. P - v -диаграмма холодильного цикла.

Рис. 5. P - v -диаграмма цикла теплового двигателя.



Для цеолита и щелочного металла $\delta_p\gamma \simeq 1 \text{ \AA}$ [1], поэтому холодильный коэффициент $k_x \simeq k_0(1 - 10/k_0)$. Простые оценки показывают, что для получения $k_x \simeq 3$ (как у бытовых холодильников) нужно положить $k_0 = 13$, $\Delta T \simeq 23 \text{ K}$, а ΔP при этом будет около 120 атм в передающей среде, например в масле. При объеме КРТ $v = 1 \text{ см}^3$ и при частоте циклов 1 Гц капиллярный холодильник будет вырабатывать около 60 Дж "холода" в секунду при мощности мотора 25 Вт, работающего в непрерывном режиме. Такая хладопроизводительность достаточна для работы среднего бытового холодильника. И хотя снижение температуры мало и требуется еще один каскад, использование КРТ имеет ряд достоинств по сравнению с газовой-конденсатными рабочими телами. Это — снижение объемов системы, исключение газов и проблем газовой герметизации. Особый интерес представляло бы сочетание холодильного эффекта с электрокапиллярными. ЭКД мог бы заменить механический компрессор, что полностью исключило бы подвижные механические детали. Использование зависимости рис. 3 сблизило бы капиллярные холодильники с термоэлектрическими (электротермокапиллярный эффект).

Тепловые капиллярные двигатели

Цикл, обратный холодильному, превращает теплоту в механическую работу (рис. 5). Поэтому КПД η теплового двигателя как отношение полезной работы к теплоте, перенесенной от нагревателя к холодильнику, будет

$$\eta \simeq \eta_0 \cdot 1 / (1 + \eta_0 d / \delta_p \gamma), \quad \eta_0 = (T_r - T_x) / T_r.$$

Как и в случае холодильных циклов, для цеолитов и жидких металлов можно получить $\eta \simeq \eta_0 / (1 + \eta_0 10)$. Так же как и для холодильных циклов, эффективность зависит не от абсолютной величины σ_k (от нее зависит энергоемкость), а от σ_r , но в отличие от холодильных циклов η тем выше, чем ниже T_r при данном ΔT (рис. 2). Тем не менее структура формулы такова, что даже при $\eta_0 = 1$ величина $\eta < 0.1$ при предельно малых диаметрах каналов ($\sim 10 \text{ \AA}$).

Использование капиллярных матриц, обладающих фазовым переходом типа диэлектрик-металл, например из окислов ванадия, когда несмачивание сменялось бы смачиванием на малом интервале ΔT , могло бы существенно увеличить δ_r . Однако при этом в тепловые потери войдет и теплота фазового перехода. За счет малости ΔT резко упадет η_0 , и единственным результатом может стать приближение η к η_0 . На пути создания конкретных устройств с использованием капиллярных явлений имеется целый ряд частных проблем, которые требуют специального рассмотрения.

Список литературы

- [1] Богомолов В.Н. // ФТТ. 1972. Т. 14. Вып. 4. С. 1228-1230. ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 152-157. Поверхность. 1992. № 9. С. 136-141, 1993. № 2. С. 52-56.
- [2] Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Госхимиздат, 1959. 321 с.
- [3] Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. 252 с.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
17 апреля 1992 г.