

碱金属热电转换器性能四参数评价方法*

Assessment with Four Parameters on Performance of Alkali Metal Thermoelectric Converter

李 清, 钟水库

LI Qing, ZHONG Shui-ku

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:为了解决太阳热能发电器件碱金属热电转换器的性能评价问题,从热化学角度定义碱金属钠蒸汽饱和状态和过热状态,提出4个通用的性能评价参数:循环热效率、热电转换效率、实际总效率和电功增加率,并对单管碱金属热电转换器装置的性能进行测试和分析,发现它的循环热效率可达到卡诺循环效率的99%,可与斯特林热机相匹敌,并且在923~1073K内热电转换效率都高于89%。

关键词:碱金属热电转换器 太阳热能 发电 热电转换效率

中图分类号:TM914 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2010)03-0235-04

Abstract: Alkali Metal Thermoelectric Converter (AMTEC) is a solar thermal power generation device. Nowadays, there are two devices in different ways of working. In order to compare their performances, according to the thermo-chemical principles, the concept of hot saturation state of sodium vapor is introduced to the circulatory system. Then there are four common performance parameters found, such as cycle thermal efficiency, thermal-to-electronic efficiency, actual overall efficiency and the increase rate of output power. The performance parameters of a single tube AMTEC device are tested. As a result, its cycle thermal efficiency is as high as 99% of Carnot cycle efficiency and thermal-to-electronic efficiency is above 89% between 923 and 1073. Therefore, AMTEC is the same as another kind of Stirling heat engines.

Key words: AMTEC, solar thermal power, generation, thermal-to-electronic efficiency

在全世界发展低碳和无碳能源趋势下,太阳热能发电因为成本较低、稳定性较好的优势,重新受到各国的青睐。在欧美地区已经有几十座兆瓦级的太阳热能发电站,就美国计划再建设的太阳热能发电站总功率现已达到1.2万兆瓦^[1]。我国太阳能虽然资源丰富和呈现“愈强愈稳”的分布^[2]优势,但是因为处在太阳热能发电技术的研究与示范阶段。目前我国只有1座1千瓦级的太阳热能发电站,而从美国引进的热电发电机组总功率达到2千兆瓦^[3]。相比而言,我国太阳能发电技术中的主要瓶颈在于太阳能与电能之间的

转换效率太低。当光伏发电方式的研究者正在探索太阳能电池的新型有源层薄膜和改善半导体材料热电性能的时候^[4,5],新型高效热电转换器件和经济性储能技术的开发成为了研究太阳热能发电方式的核心工作。早在20世纪80年代Cole发现具有很高热电转换效率的 β'' -氧化铝固体电解质(BASE)^[6]时,研究者们就预言利用它研制的碱金属热电转换器(AMTEC)将最有可能推动太阳热能发电技术得到广泛应用。至今为止,根据工质的工作方式不同,碱金属热电转换器已经有液态—阳极和气态—阳极两种实验室装置。国内主要研究液态—阳极,而国外对气态—阳极的研究居多。由于两种工作方式和结构的区别,这对装置间的评测带来了不少麻烦。为此,本文从热化学的角度出发统一它们的工作循环并提出共同的性能评价方法,然后通过实验验证它们在热电转换

收稿日期:2010-01-18

修回日期:2010-03-18

作者简介:李 清(1986-),男,硕士研究生,主要从事工程热物理学研究。

* 广西科学基金项目(No. 0731012)资助。

方面的优势。

1 碱金属热电转换器工作循环系统

1.1 钠蒸汽饱和状态和过热状态定义

物质一般有固态、液态和气态三种存在形式。物态之间的转化随着物质温度的升高,一般呈现固→液→气的顺序转化。对于碱金属,除了三态外,原子吸收热量还会电离形成等离子状态。为此,碱金属热电转换器工作循环的分析^[7],须从玻恩-哈伯循环(Born-Haber Cycle)角度确定钠蒸汽饱和状态和过热状态。

工质钠原子吸收一定热量后,先克服原子间的吸引力,达到气态,继续吸热发生电离作用,产生钠离子和电子。它们在电子导体电极和离子导体 BASE 的选择作用下,各自相背运动。在热化学中这种既包含相等数量的钠离子和电子,又在钠原子被当做理想气体进行研究的工质状态被称为钠蒸汽过热状态。把仅存在原子形态的钠气态工质状态称为钠蒸汽饱和状态。

1.2 碱金属热电转换器工作循环条件

由于钠工质在 BASE 管和电极之间的区域内都是过热蒸汽状态,它们的工作原理可如图 1 所示。其中,液体—阳极的循环结构中只是缺少蒸发器。碱金属热电转换器工作循环的两个最重要条件:(1)维持工作区域内工质所需的温度条件;(2)维持工作区域的压强恒定。低压区的温度 $T_1 = 400 \sim 700\text{K}$,压强 P_1 不大于 T_1 时的饱和蒸汽压。高压区的温度 $T_2 = 900 \sim 1300\text{K}$,压强 P_2 不低于对应温度的饱和蒸汽压。

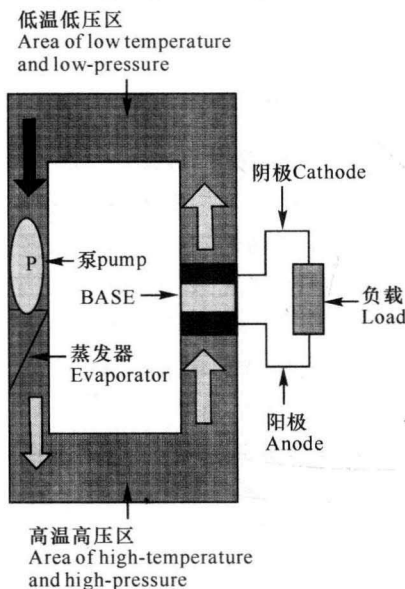


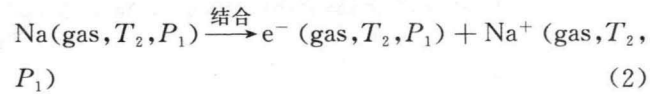
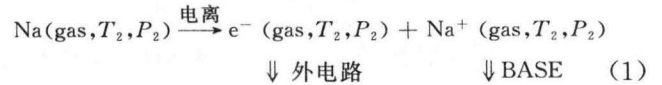
图 1 AMTEC 的气体-阳极工作循环原理

Fig. 1 Schematic diagram of AMTEC vapor-anode work cycle

→ 蒸汽流 Vapor flow → 液态流 Liquid flow

1.3 碱金属热电转换器的 BASE 管工作原理

当过热钠蒸汽遇到 BASE 时,由于 BASE 中存在的化学势梯度,推动 Na^+ 离子的定向扩散,而 e^- 被留在高压区,这样 BASE 中也会形成电场。当阴阳电极外接负载组成闭合回路, e^- 不断地沿阳极→外电路→阴极运动到 BASE 低压侧表面,实现将吸收的热能转化为电能。此过程的热化学反应:



若过热蒸汽作理想气体近似,而且因为 BASE 管厚度可以加工到 1mm,膨胀过程中气体所做的体积功与电能相比小 3~5 个数量级。此过程中吸收的热量:

$$Q_0 = T_2 \Delta S_{T_2, \text{Na}(\text{gas})} = RT_2 \ln \frac{P_2}{P_1} = F\Phi, \quad (3)$$

式中, $R = 8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $F = 96485\text{C}/\text{mol}$, Φ 为电源的理想开路电压。

阴极多孔膜层是镀在 BASE 的表面共同组成 BASE 管部件^[8]。在 BASE 管部件的阴极区中工质处于温度 T_1 ,气压 P_1 的气态。根据固体表面吸附理论,气体工质在多孔电极中是一个加热抽真空的退吸附过程。此过程从外界吸收的热量为:

$$Q_1 = \Delta H_1 = \int_{T_2}^{T_1} C_{P_1, \text{Na}(\text{gas})} dT. \quad (4)$$

1.4 碱金属热电转换器工作循环的整体流程

高温饱和钠蒸汽进入 BASE 管部件进行 1→2 等温膨胀与 2→3 等压压缩过程,把热能转换成有用电能。从 BASE 管部件流出的乏汽,通过低压空间的冷凝器 3→4 等压冷却成饱和液态。泵或多孔毛细管吸液芯对钠液体进行 4→5 绝热压缩,直至工质的压强达到 P_2 。过冷钠液体通过高压区管道 5→6 等压吸热膨胀,先达到饱和和液态,继续在蒸发器中经过 6→1 等压吸热变成高温饱和钠蒸汽。高温饱和钠蒸汽重新开始下一个循环流程。详细流程如图 2 显示。

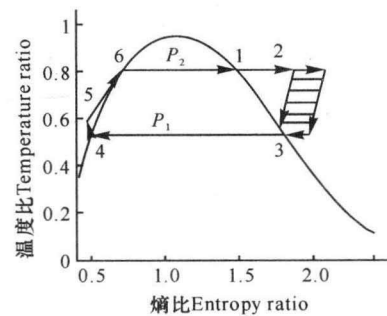


图 2 钠的温-熵循环流程

Fig. 2 The temperature-entropy cycling map of sodium

2 碱金属热电转换器工作循环系统的 4 个性 能评价参数

2.1 循环热效率 η_{th}

整个流程中,忽略热辐射、结构部件的导热损失和泵的耗电量^[9,10],工质从外界吸收到的净热量总和:

$$Q_{net} = T_2 \Delta S_{T_2, Na(gas)} + \Delta H_{T_2, Na(liq \rightarrow gas)} - \Delta H_{T_1, Na(liq \rightarrow gas)} + \int_{T_1}^{T_2} (C_{P_2, Na(liq)} - C_{P_1, Na(gas)}) dT. \quad (5)$$

从循环系统来分析,碱金属热电转换器从高温热源吸收的热量:

$$Q = T_2 \Delta S_{T_2, Na(gas)} + \Delta H_{T_2, Na(liq \rightarrow gas)} + \int_{T_1}^{T_2} C_{P_2, Na(liq)} dT, \quad (6)$$

式中各项依次为循环系统的电功量、高温气化潜热能、高压液体加热吸热量。那么系统的循环热效率 η_{th} :

$$\eta_{th} = \frac{Q_0}{Q} = \frac{T_2 \Delta S_{T_2, Na(gas)}}{T_2 R \ln \frac{P_2}{P_1} + \Delta H_{T_2, Na(liq \rightarrow gas)} + \int_{T_1}^{T_2} C_{P_2, Na(liq)} dT}, \quad (7)$$

式中比热容 $C_{P_2, Na(liq)}$ 的单位是 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, 在 $T_1 = 400 \sim 700K$ 范围内的数据^[11] 有如下近似关系:

$$C_{P_2, Na(liq)} = -0.0024T + 31.5124. \quad (8)$$

2.2 热电转换效率 η_{the}

系统的热电转换效率 η_{the} 就是指系统实际有用能与工作循环实际给 BASE 管工作提供的热能之比。

$$\eta_{the} = \frac{W_e}{Q_0} = \frac{FU}{T_2 R \ln \frac{P_2}{P_1}}, \quad (9)$$

式中,实际有用电能采用 $W_e = FU$ 近似, U, P_1, P_2, T_2 都为实测参数。

2.3 实际总效率 η_G 和电功增加率 a

碱金属热电转换器实际工作中的总效率表示装

表 1 碱金属热电转换器装置的性能分析

Table 1 The performance analysis of AMTEC device

测量电路 Measurement circuit	T_2 (K)	U (V)	η_{th}	η_{the}	a	η_G	η_c	η_e	η_{th}/η_c
开路方式 Open Circuit	923	1.07	0.233	0.996	2.263	0.495	0.242	0.496	0.963
	973	1.09	0.273	0.908	1.890	0.473	0.281	0.497	0.975
	1023	1.20	0.302	0.917	1.710	0.495	0.316	0.518	0.956
	1073	1.30	0.344	0.891	1.462	0.502	0.348	0.568	0.990
闭路方式 Closed circuit	1073	0.81	0.344	0.555	1.462	0.313	0.348	0.417	0.990
	1073	0.59	0.344	0.403	1.462	0.226	0.348	0.341	0.990
	1073	0.34	0.344	0.223	1.462	0.131	0.348	0.231	0.990
	1073	0.20	0.344	0.137	1.462	0.077	0.348	0.150	0.990
	1073	0.17	0.344	0.117	1.462	0.066	0.348	0.131	0.990

置实际输出的有用能与外界输入给系统总能量的比值。外界提供给装置系统的总能量包括各种形式热能 Q 和维持压强恒定的外界功 W_0 , 即 $\eta_G = W_e / (Q + W_0)$ 。若忽略压强变化引起的定压比热容的变化, 那么 W_0 与过热饱和蒸汽增加的净吸热量 $Q'_0 - Q_0$ 是相等的。因此碱金属热电转换器装置的实际总效率为:

$$\eta_G = \eta_{th} \cdot \eta_{the} \cdot \frac{1+a}{1+a \cdot \eta_{th}}, \quad (10)$$

式中: $a = W_0 / Q_0 = \frac{\ln P'_2 / P'_1}{\ln P_2 / P_1} - 1$, 它为外界功带给装

置系统的电功增加率。由此可知 a 的绝对值变化量 $[\frac{\partial a}{\partial P'_2}]_{P'_1=P_1} < [\frac{\partial a}{\partial P'_1}]_{P'_2=P_2}$, 即采用抽真空技术降低 P_1 值到 P'_1 , 能促进工质吸收更多热量转化为电能, 提高总电能, 可参见图 2 中的阴影部分显示。

3 碱金属热电转换器实际实验装置的性能测试和分析

为了证实碱金属热电转换器在太阳能热电转换方面的优势, 我们对中国科学院电工研究所的单管碱金属热电转换器实验装置, 在 $T_2 = 9 \times 10^2 \sim 1.1 \times 10^3$, $P'_1 = 7 \times 10^{-3} Pa$, $T_1 = 7 \times 10^2$ 和维持高温区在饱和蒸汽压的实际条件下^[12], 进行实际电极电压测试。同时 $T_1 = 7 \times 10^2$ 时, 钠饱和蒸汽压 $P_1 = 82 Pa$ 。通过表 1 中倪秋芽等^[12] 提出的电极效率 η_e 与实际总效率和热电转换效率作比较可以总结得出: (1) 循环热效率随高温热源温度的升高而升高, 当温度达到 1073K 时, 循环热效率可以达到 34.4%。(2) 电功增加率对实际电极电压和实际总效率都有深刻地影响。当开路方式时, 电功增加率随高温热源温度的升高而降低, 这反映外界功对输出电能的贡献是有限的。在闭路方式时, 电功增加率有利于提高实际总效率。(3) 热电转换效率在开路方式中随热源温度从 923K 升高到 1073K 而不断降低, 但都高于 0.89; 而在固定热源温度下其数值不断地降低, 可能是因为碱金属热电转换器的内阻较大。(4) 循环热效率与卡诺循环效

率 η 的比值都在 0.9 以上,证明碱金属热电转换器工作循环系统热效率高,近似卡诺热机。

4 结束语

碱金属热电转换器是一种太阳热能发电器件,现在已存在两种不同工作方式的装置,但是它们之间的性能评价问题一直没有解决。我们从热化学角度定义碱金属气体的饱和状态和过热状态;利用热力学理论分析,根据碱金属热电转换器实验装置部件在工作循环中的作用,构建一个完整的碱金属热电转换器工作循环系统,提出 4 个通用的评价参数:循环热效率、热电转换效率、实际总效率和电功增加率,4 个性能评价参数采用了理想模型近似,实际应用中可做简单修正,引入的电功增加率 α 论证了可以采用抽真空减压技术对碱金属热电转换器电能输出的贡献量。

通过对单管碱金属热电转换器装置的性能测试,发现它的循环热效率可达到卡诺循环效率的 99%,可与斯特林热机相匹敌;并且在 923~1073K 内热电转换效率都高于 89%。碱金属热电转换器在太阳热电技术中的优势推动了研究工作的开展,但是为了早日投入实际应用中,我们在下一步的研究工作还需要提高它的带负载能力和延长它正常工作状态的时间。

参考文献:

[1] 胡德良. 重获青睐的太阳能热电技术[J]. 世界科学, 2009(9):4-6.

- [2] 赵东,罗勇,高歌,等. 我国近 50 年来太阳能直接辐射资源基本特征及其变化[J]. 太阳能学报, 2009, 30(7): 946-952.
- [3] 童芬芬. 美国 esolar 公司助力中国太阳能热发电[N]. 中华工商时报, 2010-1-12(3).
- [4] 刘炜华,颜鲁婷,高英俊,等. 电泳法制备纳米 TiO₂ 薄膜[J]. 太阳能学报, 2009, 30(7): 874-877.
- [5] 李福宾,林硕,李建功,等. GaN 肖特基紫外探测器的电流输运研究[J]. 广西科学, 2009, 16(2): 158-160.
- [6] Cole T. Thermoelectric energy conversion with solid electrolytes[J]. Science, 1983, 221: 915-920.
- [7] 沈维道,蒋智敏,童钧耕. 工程热力学[M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 297-299.
- [8] 张来福,董建忠,倪秋芽. 钠钾工质碱金属热电转换器发电组件制备关键技术的研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(6): 644-647.
- [9] Lodhi M A K, Mustafa A. Use of waste heat of TIEC as the power source of AMTEC[J]. Power Sources, 2006, 158: 740-746.
- [10] Lodhi MAK, Vijayaraghavan P, Daloglu A. An overview of advanced space/terrestrial power generation device: AMTEC[J]. Power Sources 2001, 103: 25-33.
- [11] Barin · I. 纯物质热化学数据手册: 上下册[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1102-1103.
- [12] 倪秋芽,阚元龙,王俊,等. 碱金属热电转换器电极性能评价[J]. 电源技术, 1998, 22(1): 32-34.

(责任编辑: 邓大玉)

英国科学家揭开糖尿病并发症病理机制

糖尿病患者除了易患肾脏疾病等并发症外,还很容易被慢性细菌和真菌感染而患上炎症性疾病。对于这类并发症的病理机制,医学界一直不太清楚。最近英国研究人员发现,这是由于人体内葡萄糖水平过高影响了免疫系统,抑制其功能发挥造成的。他们分析人体血液和体液中葡萄糖、甘露糖和岩藻糖的化学结构。发现,人体内葡萄糖水平一旦过高,葡萄糖就会代替甘露糖和岩藻糖绑定免疫受体,从而妨碍免疫受体识别感染性细菌和真菌。这种越俎代庖的行为,会抑制人体对抗感染的正常进程,也会抑制人体免疫系统 C 型凝集素的功能,还会影响免疫细胞表面受体 DC-SIGN 和 DC-SIGNR。凝集素包括甘露糖结合凝集素的功能失效,会使人更容易患上炎症性疾病;受体 DC-SIGN 和 DC-SIGNR 的功能受到抑制,会导致糖尿病人出现心血管和肾脏并发症。葡萄糖水平与人体免疫系统之间的这种关系,使科学家对高水平葡萄糖对免疫系统和身体健康的影响有了更新的认识。

(据科学网)