= ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ТЕПЛОВОЙ МАШИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ ПЕРЕНОГСА ТЕПЛОТЫ

© 2020 г. Л. И. Хейфец^{а,*}, В. Л. Зеленко^{а,**}

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия *e-mail: heifets@tech.chem.msu.ru **e-mail: zel_07@mail.ru Поступила в редакцию 03.06.2019 г. После доработки 24.06.2019 г. Принята к публикации 03.09.2019 г.

На основе принципа максимальной мощности Алиханова—Новикова проведена оценка эксергетической эффективности и получено выражение для к.п.д. тепловой машины в зависимости от механизма переноса теплоты от источника теплоты к генератору. Проведено сравнение потерь эксергии для нескольких описанных в литературе промышленных тепловых электростанций.

Ключевые слова: квалифицированная энергия, неквалифицированная энергия, к.п.д., эффективность, тепловая машина, максимальная мощность, генерация энтропии, число Нуссельта **DOI:** 10.31857/S0044453720060138

К.П.Д. ЭНЕРГОПРЕОБРАЗУЮЩЕГО УСТРОЙСТВА

Энергопреобразующим устройством ЭПУ назовем устройство, преобразующее поток энергии \dot{E}_1 , состоящий в общем случае из потоков квалифицированной и неквалифицированной энергии, в поток квалифицированной энергии \dot{W}_2 . В отличие от потока квалифицированной энергии поток неквалифицированной энергии, например, теплота, энтальпия, излучение, всегда сопряжен с потоком энтропии [1]. С термодинамической точки зрения ЭПУ представляет собой открытую систему (рис. 1). Здесь обозначены: поток энтальпии \dot{H} , поток теплоты \dot{Q} , излучение \dot{J} , поток энтропии *S*, поток квалифицированной энергии \dot{W} , мощность источника энтропии, характеризующая неидеальность ЭПУ, σ. Верхние индексы (*m*) и (*r*) характеризуют потоки энтропии, переносимые веществом и излучением, нижние индексы: 1 – вход в ЭПУ; 2 – выход из ЭПУ. В частности, $\dot{W_1}$ – потребляемый поток квалифицированной энергии, используемый для обеспечения функционирования ЭПУ (электромоторы, насосы, компрессоры), $\dot{W_2}$ – переданный внешнему потребителю поток произведенной квалифицированной энергии. Далее будем рассматривать только стационарные ЭПУ.

Запишем стационарные уравнения баланса энергии и энтропии для ЭПУ (рис. 1)

$$\Delta \dot{H} + \Delta \dot{J} + \dot{W_1} + \dot{Q_1} = \dot{W_2} + \dot{Q_2}, \Delta \dot{S}^{(m)} + \Delta \dot{S}^{(r)} + \dot{Q_1}/T_1 + \dot{\sigma} = \dot{Q_2}/T_2,$$
(1)

где $\Delta \dot{H} = \dot{H}_1 - \dot{H}_2, \Delta \dot{S}^{(m)} = \dot{S}_1^{(m)} - \dot{S}_2^{(m)}, \Delta \dot{J} = \dot{J}_1 - \dot{J}_2,$ $\Delta \dot{S}^{(r)} = \dot{S}_1^{(r)} - \dot{S}_2^{(r)}.$

В теплоэнергетике потоком преобразуемой энергии является поток теплоты сгорания топ-



Рис. 1. Принципиальная схема энергопреобразующего устройства. Стрелки – входящие (нижний индекс *I*) и выходящие (нижний индекс *2*) потоки энергии и энтропии.

ливной смеси, т.е. разность потоков энтальпии топливной смеси и энтальпии продуктов сгорания, $\Delta \dot{H} = \dot{H}_1 - \dot{H}_2$. В общем случае определим поток преобразуемой энергии \dot{E}^* и сопряженный этому потоку поток энтропии \dot{S}^* как

$$\dot{E}^{*} = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{J} + \dot{W_{1}} + \dot{Q_{1}}, \dot{S}^{*} = \Delta \dot{S}^{(m)} + \Delta \dot{S}^{(r)} + \dot{Q_{1}}/T_{1}.$$
(2)

Определения (2) позволяют представить уравнения баланса энергии и энтропии (1) в виде соотношений между потоком преобразуемой энергией \dot{E}^* , сопряженным потоком энтропии \dot{S}^* , неравенством Клаузиуса, потоком произведенной полезной работы \dot{W}_2 и потоком рассеянной теплоты \dot{Q}_2

$$\dot{E}^* - \dot{W_2} - \dot{Q_2} = 0,$$

 $\dot{S}^* + \dot{\sigma} - \dot{Q_2}/T_2 = 0,$ (3)
 $\dot{\sigma} \ge 0.$

Определяя к.п.д. ЭПУ обычным образом в виде отношения потока полученной квалифицированной энергии к потоку преобразуемой энергии, получаем формулу для расчета к.п.д. реального стационарного ЭПУ

$$\eta_{\text{real}} = \frac{\dot{W_2}}{\dot{E}^*} = \left(1 - \frac{T_2 \dot{S}^*}{\dot{E}^*}\right) - \frac{T_2 \dot{\sigma}}{\dot{E}^*}.$$
 (4)

При $\dot{\sigma} \to 0$ выражение (4) переходит в к.п.д. идеального стационарного ЭПУ $\eta_{id} = \left(1 - \frac{T_2 \dot{S}^*}{\dot{E}^*}\right)$ [1].

Реальное ЭПУ представляет собой суперпозицию многих локальных процессов, неидеальность которых характеризуется мощностью локального источника энтропии $\dot{\sigma}_i \ge 0$. С термодинамической точки зрения идеальным образом реального устройства является устройство, в котором все процессы в соответствии с условием Гиббса реализованы "при помощи механических и термодинамических устройств, теоретически предполагаемых идеальными" [2]. Следовательно, условие идеальности ЭПУ преобразуется в систему локальных условий идеальности $\dot{\sigma}_i = 0$, при этом интегральное условие $\dot{\sigma} = \sum_{i} \dot{\sigma}_{i} = 0$ будет выполняться автоматически. Очевидно, при фиксированных внешних условиях (поток преобразуемой энергии, температура), величины \hat{S}^* , \dot{E}^* при $\dot{\sigma}_i \rightarrow 0$, вообще говоря, отличаются от наблюдаемых в реальном устройстве.

Рассмотрим несколько примеров, подтверждающих корректность формулы (4).

а) Преобразование потока теплоты \dot{Q}_1 в поток квалифицированной энергии при помощи идеального цикла Карно. Для идеального цикла имеем $\dot{\sigma} = 0$, определения (2) принимают вид $\dot{E}^* = \dot{Q}_1$,

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 94 № 6 2020

 $\dot{S}^* = \dot{Q}_1 / T_1$ и формула (4) преобразуется в формулу Карно [3]

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

б) Преобразование потока квалифицированной энергии $\dot{W_1}$ в поток квалифицированной энергии (электромотор, электрогенератор). Определения (2) принимают вид $\dot{E}^* = \dot{W_1}$, $\dot{S}^* = 0$ (квалифицированная энергия вклад в энтропию не вносит), и формула (4) преобразуется в

$$\eta_{\text{real}} = 1 - \frac{T_2 \dot{\sigma}}{\dot{W_1}}$$

В идеальном случае (отсутствие трения и других устранимых потерь, вызывающих тепловые эффекты) имеем $\dot{\sigma} = 0$, следовательно, квалифицированную энергию в принципе можно полностью преобразовать в квалифицированную энергию.

в) Преобразование потока химической энергии в поток квалифицированной (электрической) энергии в идеальном топливном элементе. Для идеального топливного элемента $\dot{\sigma} = 0$, определения (2) при заданной конверсии принимают вид $E^* = \Delta \dot{H}$, $\dot{S}^* = \Delta \dot{S}^{(m)}$ и формула (4) преобразуется в

$$\eta_{id} = 1 - \frac{T_2 \Delta \dot{S}^{(m)}}{\Delta \dot{H}}.$$

Используя термодинамические таблицы, с помощью этой формулы нетрудно рассчитать к.п.д. обратимого топливного элемента для любой пары окислитель—топливо. Например, для водородовоздушного топливного элемента, работающего при температуре $T_2 = 298$ K, получаем $\eta = 0.945$.

г) Преобразование излучения в поток квалифицированной (электрической) энергии в идеальном фотоэлектрическом преобразователе. Для идеального фотоэлектрического преобразователя $\dot{\sigma} = 0$, определения (2) принимают вид $\dot{E}^* = \Delta \dot{J}$, $\dot{S}^* = \Delta \dot{S}^{(r)}$ и при температуре фотоэлемента T_2 формула (4) преобразуется в

$$\eta_{id} = 1 - \frac{T_2 \Delta \dot{S}^{(r)}}{\Delta \dot{J}},$$

которая после подстановки известных формул $\Delta \dot{J} = \alpha (T_1^4 - T_2^4), \ \Delta \dot{S}^{(r)} = \frac{4}{3} \alpha (T_1^3 - T_2^3), \ rge \ \alpha = 5.67 \times 10^{-8} \ Дж/(c \ K^4) - постоянная \ Стефана-Больц$ $мана, преобразуется при <math>T_1 > T_2$ в формулу академика М.А. Леонтовича [4]

$$\eta_{id} = 1 - \frac{4}{3} \frac{T_2}{T_1}.$$

Для идеального фотоэлектрического преобразователя, абсорбирующего солнечное излучение $T_1 = 5800$ К и работающего при температуре окружающей среды $T_2 = T_0 = 298$ К, $\eta_{id} = 93\%$ [4]. В то же время в этих условиях к.п.д. цикла Карно $\eta_C = 95\%$, что объясняется отличием сопряженных потоков энтропии.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛОВОЙ МАШИНЫ МАКСИМАЛЬНОЙ МОЩНОСТИ

Тепловая машина представляет собой частный случай ЭПУ, преобразующего поступающий от источника теплоты (нагревателя) тепловой поток \dot{Q}_1 с температурным потенциалом T_1 в передаваемый внешнему потребителю поток квалифицированной энергии \dot{W}_2 и передаваемый в холодильник тепловой поток \dot{Q}_2 с температурным потенциалом $T_2 < T_1$.

Реальная тепловая машина состоит из генератора квалифицированной энергии (полезной работы) и комплекса вспомогательных устройств, обеспечивающих обмен энергией генератора с устройствами. К вспомогательным устройствам относятся, в частности, резервуары теплоты ("горячий", или нагреватель, и "холодный", или холодильник), теплообменные устройства, дроссели. Многолетние усилия инженеров и конструкторов способствовали созданию эффективных генераторов квалифицированной энергии (газовые и паровые турбины) для тепловых электростанций. Поэтому можно принять, что генератор квалифицированной энергии в сравнении с остальными элементами тепловой машины генерирует минимальное количество энтропии и может рассматриваться как идеальное устройство, например, как идеальный цикл Карно. Это позволяет представить структуру реальной тепловой машины двумя взаимосвязанными генераторами идеальный генератор квалифицированной энергии (цикл Карно) и генератор энтропии (комплекс вспомогательных устройств).

При таком представлении мощность и к.п.д. тепловой машины совпадает с мощностью и к.п.д. цикла Карно, а неидеальность тепловой машины характеризуется мощностью источника энтропии комплекса вспомогательных устройств. Это позволяет применить для определения оптимального режима функционирования тепловой машины вариационный принцип максимальной мошности, сформулированный в 1955 г. академиком А.И. Алихановым [5] и обобщенный в 1957 г. академиком И.И. Новиковым [6]. Принцип Алиханова-Новикова утверждает, что при заданных внешних условиях оптимальному режиму функционирования тепловой машины соответствует его максимальная мощность. Математически задача сводится к решению вариационной задачи



Рис. 2. Адекватная модель тепловой машины, состоящей из одного теплопередающего устройства *а* и цикла Карно. Схема из работы [8].

на границе между идеальным генератором и генератором энтропии при фиксированных внешних условиях. Заметим, что в литературе при рассмотрении тепловой машины конечной мощности с генератором полезной работы в виде идеального цикла Карно употребляют термины "endoreversible converter" и "endoreversible heat engine" [7].

Для упрощения дальнейших выкладок в качестве резервуаров теплоты будем рассматривать идеальные термостаты (температура "горячего" термостата Т₁, температура "холодного" термостата $T_2 < T_1$), предполагая идеальность процесса теплообмена цикла Карно с "холодным" резервуаром. Тогда в первом приближении в качестве адекватной модели реальной тепловой машины можно рассмотреть суперпозицию идеального цикла Карно и генератора энтропии, составленного из единственного теплообменного устройства a, передающего тепловой поток \dot{Q}_1 от горячего термостата с температурой Т₁ к циклу Карно при температуре Т_h на изотермической стадии получения теплоты циклом Карно (рис. 2) [8]. В этом случае неидеальность тепловой машины характеризуется мощностью источника энтропии о единственного теплообменного устройства.

Следуя схеме тепловой машины на рис. 2 и используя принцип Алиханова—Новикова была рассчитана безразмерная температуры $\theta = \frac{T_h}{T_1}$ изотермической стадии получения теплоты циклом Карно [8]

$$\theta(n) = \frac{n}{2(n+1)}\chi + \sqrt{\frac{n^2}{4(n+1)^2}}\chi^2 + \frac{\chi}{(n+1)}.$$
 (5)

Здесь $\chi = T_2/T_1$ — параметр, характеризующий внешние условия функционирования рассматриваемой тепловой машины, *n* — параметр Нуссельта, характеризующий механизм переноса теплоты в теплообменном устройстве. К.п.д. адекватной

815

тепловой машины максимальной мощности η_{real} тождественен к.п.д. цикла Карно $\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_h}$ и в переменных θ и χ имеет вид

$$\eta_{\text{real}} = 1 - \frac{\chi}{\theta}.$$
 (6)

Подставив выражение (5) в формулу (6), получим общее выражение для к.п.д. адекватной тепловой машины максимальной мощности в зависимости от определяющих параметров тепловой машины *n* и χ

$$\eta_{\text{real}} = 1 - \frac{2(n+1)}{n} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4(n+1)}{n^2 \chi}} \right)^{-1}.$$
 (7)

Нетрудно видеть, что при фиксированном отношении температур холодильника и нагревателя χ к.п.д. тепловой машины максимальной мощности уменьшается с увеличением параметра Нуссельта *n*. В частности, при $n \to \infty$ имеем $\theta \to \chi$, $\eta_{real} \to 0$; при $n \to -1$ (при условии n > -1) имеем $\theta \to 1$ и $\eta_{real} \to 1 - \chi$. При n = 0 (линейная зависимость потока теплоты \dot{Q}_1 от движущей силы теплопереноса ($T_1 - T_h$)) выражение (7) преобразуется в формулу

$$\eta_N = 1 - \sqrt{\chi} = 1 - \sqrt{T_2/T_1},$$
(8)

которую, исходя из публикаций [6, 9, 10], называют формулой Шамбадаля—Новикова (Chambadal— Novikov efficiency). В работе [11] аналогичное формуле (8) выражение получено для тепловой машины, максимальной мощности, состоящей из цикла Карно и двух теплообменных устройств, характеризуемых линейной зависимостью потока теплоты от движущей силы.

Эффективность ЭПУ можно охарактеризовать скоростью потерь эксергии, равной скорости генерации энтропии $\dot{\sigma}$, умноженной на температуру универсального термостата T_0 , за которую обычно принимают величину $T_0 = 298$ K [1]. Заметим, что в известной монографии [10] вместо понятия "эксергия" используется термодинамически эквивалентное понятие "полезная энергия". Определим удельные потери эксергии тепловой машины на единицу мощности тепловой машины как

$$\dot{e} = \frac{\dot{\sigma}T_0}{\dot{W}_2}.\tag{9}$$

Мощность тепловой машины $\dot{W_2}$ и поток преобразуемой теплоты $\dot{Q_1}$ связаны общим определением к.п.д. реального ЭПУ

$$\eta_{\text{real}} = \frac{\dot{W}_2}{\dot{Q}_1}.$$
 (10)

В рамках принятой модели (рис. 2) мощность тепловой машины тождественна мощности цикла

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 94 № 6 2020

Карно, функционирующего между температурами T_1 и T_h , а скорость генерации энтропии тепловой машины тождественна скорости генерации энтропии в теплообменном устройстве. Из баланса энтропии стационарного теплообменного устройства *а*

$$\dot{\sigma} = \dot{Q}_1 \left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_1} \right)$$

и соотношений (8) и (10) следует формула для оценки удельных потерь эксергии на единицу мощности тепловой машины

$$\dot{e} = \frac{T_0}{T_1} \frac{1 - \theta}{\eta_{\text{real}} \theta}.$$
(11)

Из баланса эксергии стационарного энергопреобразующего устройства следует, что максимальная работа \dot{W}_{max} , которую в принципе может совершить тепловая машина, равна произведенной реальной работе $\dot{W}_2 = \dot{Q}_1 \eta_{real}$ плюс работа, которую можно получить из сбрасываемой в холодильник с температурой T_2 теплоты \dot{Q}_2 , плюс потери эксергии $\dot{\sigma}T_0$ [1]

$$\dot{W}_{\text{max}} = \dot{W}_2 + \dot{Q}_2 \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) + T_0 \dot{\sigma}.$$
 (12)

Работа идеальной тепловой машины совпадает с работой цикла Карно \dot{W}_C и является по определению максимальной работой $\dot{W}_{max} = \dot{W}_C$, поэтому в случае равенства температур холодильника T_2 и окружающей среды T_0 формулу (12) можно представить в виде

$$1 - \frac{\dot{\sigma}T_0}{\dot{W}_C} = \frac{\dot{W}_2}{\dot{W}_C}.$$
 (13)

Если ввести коэффициент эксергетической эффективности ЭПУ

$$\lambda_e = 1 - \dot{\sigma} T_0 / \dot{W_C} \,, \tag{14}$$

то, комбинируя формулы (13) и (14), получим

$$\lambda_e = \eta_{\text{real}} / \eta_C \,. \tag{15}$$

При переносе тепла по механизму теплопроводности к.п.д. реальной машины вычисляется по формуле Шамбадаля—Новикова $\eta_{real} = \eta_N = 1 - \sqrt{T_2/T_1}$ и поскольку $\eta_C = 1 - T_2/T_1$, то из (15) следует, что коэффициент эксергетической эффективности реальной тепловой машины с переносом тепла по механизму теплопроводности принимает значение

$$\lambda_e = \left(1 + \sqrt{T_2/T_1}\right)^{-1}$$

В случае других механизмов переноса тепла в формулу для расчета коэффициента эксергетической эффективности тепловой машины будет входить параметр Нуссельта *n*.

Источник теплоты	$\chi = T_2/T_1$	η_{real}	η_C	η_N	п	θ	ė	λ_e
A, $T_1 = 573$ K	0.52	0.30	0.48	0.28	-0.20	0.74	0.61	0.625
B, $T_1 = 838$ K	0.36	0.36	0.64	0.4	0.35	0.56	0.76	0.562
C, $T_1 = 523$ K	0.67	0.16	0.33	0.18	0.33	0.8	0.89	0.485

Таблица 1. Реальные и расчетные значения параметров

В качестве примера рассмотрим имеющиеся в литературе данные о некоторых тепловых электростанций, использующих различные источники теплоты — горение угля, атомный реактор и геотермальное тепло [11]. Будем исходить из предположения, что эти электростанции функционируют в оптимальных условиях, что является следствием заведомо тщательной проработки всех инженерных и технологических решений при проектировании этих электростанций. Тогда в соответствии с принципом Алиханова—Новикова эти электростанции генерируют максимальную мощность при заданных внешних условиях — температуры нагревателя T_1 и холодильника T_2 .

Реальные значения параметров трех промышленных электростанций, отличающихся источниками теплоты, реальными к.п.д. η , к.п.д. цикла Карно η_{C} и к.п.д. Новикова η_{N} , приведены в первых пяти столбнах Таблины 1 (все ланные из работы [11]), А – атомная электростанция, В – угольная электростанция, С – геотермальная электростанция, $\chi = T_2/T_1$). Используя реальные значения η_{real} и χ , из формулы (6) вычислим для каждой электростанции значения безразмерной температуры θ , а из формулы (5) рассчитаем для каждой электростанции параметр Нуссельта п. Из соотношения (11) определим потери эксергии е на единицу мощности для каждой электростанции при условии ее максимальной мощности. Коэффициент эксергетической эффективности тепловой машины λ_ρ pacсчитан по формуле (15). Расчетные значения приведены в четырех последних столбцах таблицы 1.

Из результатов расчета следует, что среди рассмотренных в статье [11] трех промышленных электростанций при условии максимальной мощности наименьшие удельные потери эксергии и наибольший коэффициент эксергетической эффективности демонстрирует атомная электростанция, а наибольшие удельные потери эксергии и наименьший коэффициент эксергетической эффективности - геотермальная электростанция. Интересно отметить, что рассчитанное значение n = -0.20 близко к параметру Нуссельта при переносе теплоты конденсацией пара, а рассчитанные значения n = 0.35 и n = 0.33 близки к известным параметрам Нуссельта, относящимся к конвективному теплопереносу [12]. К сожалению, типы теплообменных устройств в статье [11] не обсуждаются.

выводы

1. Предложено выражение для оценки к.п.д. устройства, преобразующего в квалифицированную энергию различные потоки неквалифицированной энергии.

2. Получена формула для расчета к.п.д. тепловой машины максимальной мощности, учитывающая параметр Нуссельта, характеризующий механизм переноса тепла в теплообменном устройстве.

3. Конкретизировано выражение коэффициента эксергетической эффективности тепловой машины максимальной мощности как отношение к.п.д. реального энергопреобразующего устройства к к.п.д. цикла Карно, функционирующего в тех же условиях.

4. Из анализа литературных данных следует, что по сравнению с угольной и геотермальной станциями атомная электростанция максимальной мощности имеет наибольшее значение коэффициента эксергетической эффективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Хейфец Л.И., Зеленко В.Л. Химическая технология. Теоретические основы. М.: Академия, 2015. 462 с.
- Гиббс Дж.У. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- 3. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
- 4. Леонтович М.А. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 114. Вып. 3. С. 555.
- 5. Алиханов А.И., Владимирский В.В., Петров П.А., Христенко П.М. // Атомная энергия. 1956. № 1. С. 5.
- 6. *Новиков И.И.* // Атомная энергия. 1957. № 11. С. 409.
- Dong Y., El-Bakkali A., Descombes G. et al. // Entropy. 2012. V. 14. P. 642.
- Зеленко В.Л., Хейфец Л.И. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 7. С. 971.
- 9. Feidt M. // Entropy. 2017. V. 19. P. 369.
- 10. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. 279 с.
- 11. Curson F.L., Ahlborn B. // Am. J. Physics. 1975. V. 43. P. 22.
- 12. *Михеев М.А., Михеева И.М.* Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977. 344 с.