

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ФОТОНИКА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ХОЛОДИЛЬНИК, РАБОТАЮЩИЙ ВБЛИЗИ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУР

© 2023 г. А. А. Никонов^{1,*}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: niklom@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

Представлена экспериментальная разработка магнитного холодильника с системой активной магнитной регенерации, работающего вблизи комнатной температуры. Рабочим телом холодильника является пакет тонких пластин из металлического гадолиния, который попеременно помещается и удаляется из пространства между полюсами постоянного магнита. Магнитное поле $H = 0.5$ Тл генерируется постоянными магнитами из NdFeB. Показано, что наиболее эффективно теплообмен осуществляется с помощью щелочного водного раствора КОН с уровнем кислотности не меньше $pH = 12.5$. Максимальный перепад температур между источником тепла и стоком составил $\Delta T = 4.2 \pm 0.2^\circ\text{C}$, полученная мощность охлаждения составила ~ 5 Вт.

DOI: 10.56304/S2782375X23030099

ВВЕДЕНИЕ

С 20-х гг. прошлого века метод “магнитного охлаждения” использовался для получения сверхнизких температур и был известен как метод адиабатического размагничивания парамагнитных солей [1]. Главное преимущество твердотельного охлаждения состоит в том, что в нем происходит прямое преобразование магнитной энергии в тепловую. Нагревание и охлаждение за счет магнитного охлаждения являются практически обратимыми процессами. Большая плотность твердого тела по сравнению с плотностью газа обеспечивает в цикле охлаждения почти на порядок большее изменение энтропии. Расчеты и экспериментальные исследования показывают, что охлаждающие установки такого типа характеризуются более высоким КПД [2]. В области комнатных температур твердотельные холодильники потенциально на 20–30% эффективнее работающих по парогазовому циклу. Кроме того, магнитная система охлаждения не использует токсичные газы, это экологически чистая технология.

Магнетокалорическим эффектом (МКЭ) называют изменение температуры магнитного вещества при изменении внешнего магнитного поля в адиабатических условиях [2, 3]. Наибольшие значения МКЭ обнаружены у ферромагнитных редкоземельных металлов и их сплавов. В ферромагнетиках упорядочивающее влияние обменного взаимодействия и разупорядочивающее влияние теплового движения находятся в приближен-

ном равновесии вблизи температуры Кюри T_C . В ближайшей окрестности этой точки приложение поля в изотермических условиях приводит к большему увеличению намагниченности (уменьшению энтропии), чем при температурах, заметно больших T_C , где может быть получен только слабый парамагнитный отклик. При температурах, меньших T_C , спонтанная намагниченность приближается к насыщению и не может быть увеличена в какой-либо значительной степени. Это объясняет, почему максимум величины МКЭ ферромагнетика получается вблизи T_C , а вдали от точки Кюри значительно уменьшается. Варьируя соотношение редкоземельных металлов, можно приготовить сплав, обладающий максимумом МКЭ при заданной температуре. Однако значительно увеличить саму величину МКЭ пока не удается. Для получения практически значимых значений $\Delta T \sim 100^\circ\text{C}$ требуются магнитные поля порядка нескольких десятков тесла. Значительная химическая активность редкоземельных элементов, трудности получения сплавов заданного состава и их высокая цена объясняют, почему в большинстве прототипов магнитных холодильников, существующих на данный момент, в качестве рабочего тела используется чистый металлический гадолиний. Температура ферромагнитного перехода этого металла $T_C = 20^\circ\text{C}$ близка к значению средней комнатной температуры, при этом величина атомного магнитного момента гадолиния $7.63 \mu_B$ и его МКЭ $\Delta T/\Delta H \sim 2.6^\circ\text{C}/\text{Tл}$ од-

ни из наибольших. Кроме того, промышленность постепенно осваивает производство из него пластин и шариков различных размеров, что облегчает использование гадолиния в качестве рабочего тела.

Как было отмечено выше, применение МКЭ гадолиния при комнатной температуре для получения заметного эффекта охлаждения ограничено малой величиной $\Delta T/\Delta H$, возникающей при однократном размагничивании. Для преодоления этого барьера предполагается создавать холодильные машины, в которых процессы размагничивания и намагничивания должны многократно повторяться. Создание такого холодильника достаточно затратное. Поэтому сегодня установившейся практикой является разработка недорогого прототипа для проведения необходимых промежуточных исследований [4–6], которые преследуют несколько целей. Во-первых, оптимизацию свойств рабочего тела, увеличение величины МКЭ, смещение точки Кюри в заранее заданную область температур. Во-вторых, применение и проверку новых технических решений, получение необходимого опыта работы с установками такого типа.

Представленная здесь установка является промежуточным этапом работы по созданию высокоэффективной магнитной холодильной установки. Конструкция установки позволила исследовать зависимость ее эффективности от геометрической формы и структуры поверхности элементов рабочего тела, коэффициента заполнения регенератора, свойств теплоносителя (теплоемкости, вязкости, химической активности). При конструировании данного прототипа основное внимание уделялось уменьшению тепловой нагрузки, возникающей в механической системе перемещения и исключению перемешивания теплоносителя.

ОПИСАНИЕ КОНСТРУКЦИИ

Для систематизации магнитных охладителей используют следующие признаки: осуществляемые в рабочем теле термодинамические циклы; способ организации теплового потока от источника тепла к рабочему телу и от рабочего тела к теплоотдатчику; способ создания циклически меняющегося магнитного поля.

За основу данного прототипа, как наиболее простая и наглядная, была принята схема теплового насоса, предложенная Броуном [7]. Данная схема реализует обратный регенеративный цикл Эриксона. Экспериментально показано, что перепад температур в таких циклах может достигать значений ~ 50 К при изменении магнитного поля ~ 7 Тл. Передача теплового потока реализуется с помощью реверсивной прокачки жидкого теплоносителя. Данный тип перемещения теплоносителя в данном холодильнике организован с помощью возвратно-поступательных движений двух

поршней, синхронизированных с циклическим изменением магнитного поля. В качестве теплоносителя использовались несколько жидкостей: часовое масло, водный раствор этилового спирта, водный раствор КОН. Лучший результат был получен с водным раствором КОН. Для создания циклически меняющегося магнитного поля использовали возвратно-поступательное перемещение рабочего тела относительно полюсов постоянного магнита.

РАБОЧЕЕ ТЕЛО И РЕГЕНЕРАТОР

В качестве рабочего тела использовали металлический гадолиний в виде пластин площадью 70×14 мм² и толщиной 1 мм³. Пластины общей массой 250–300 г собирали в стопку. Зазор между пластинами регулировали с помощью латунных шайб толщиной 0.1–1.5 мм и диаметром 5 мм. Фиксацию шайб и пластин проводили с помощью универсального водостойкого клея. Полученную стопку пластин помещали в разборный контейнер, представленный на рис. 1, состоящий из рамы и двух крышек. Раму изготавливали из полиацетала, а крышки из стеклотекстолита. К раме крышки крепили винтами из полиацетала. Герметичность достигали с помощью универсального водостойкого клея. Важной особенностью конструкции контейнера является наличие на входе и выходе распределительных щелей. Ширина каждой щели такова, что ее суммарная площадь много меньше площади поперечного сечения боковых каналов и трубок, по которым теплоноситель поступает в контейнер. Это обеспечивает равномерное распределение жидкости между всеми пластинами гадолиния и благоприятствует образованию вдоль направления движения жидкости плоского температурного фронта. Данное утверждение было проверено экспериментально с помощью контейнера, крышки которого были выполнены из прозрачного оргстекла. В поток жидкости, поступающей в контейнер по силиконовой трубке, с помощью шприца с тонкой иглой вводили некоторый объем красителя. Благодаря прозрачности оргстекла движение окрашенного объема жидкости можно было контролировать и фиксировать с помощью видеосъемки.

Гадолиний является химически активным элементом. При его взаимодействии с водой происходит образование водорода и плохо растворимого гидроксида гадолиния. С течением времени это приводит к закупориванию протоков между пластинками гадолиния и распределяющих щелей. Экспериментально установили, что для длительного использования водного раствора КОН уровень его кислотности не должен быть меньше pH 12.5.

Отметим основные особенности организации теплопередачи в данной установке. Реверсивная

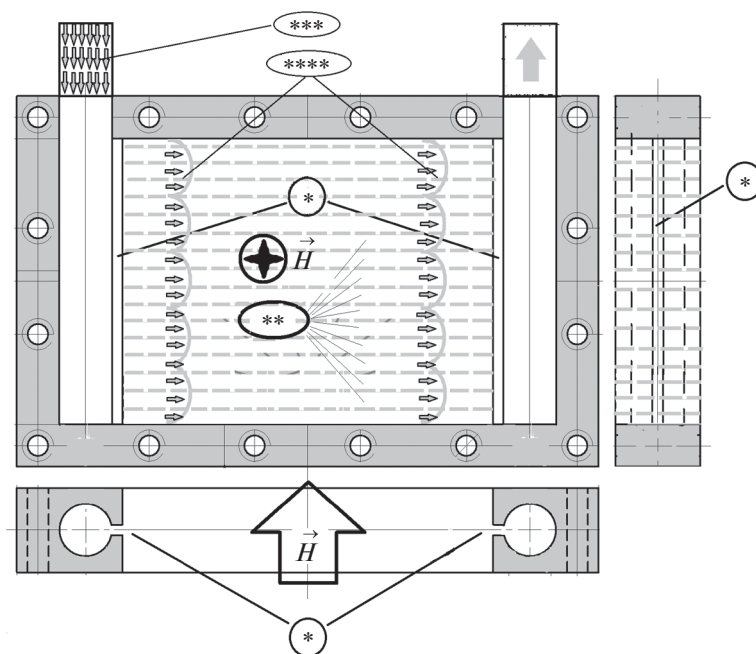


Рис. 1. Контейнер: * – положение щели, ** – пластины гадолиния, *** – объем теплоносителя, подкрашенный краской перед входом в контейнер, **** – конфигурация подкрашенного объема теплоносителя и температурного фронта при его перемещении между пластинками гадолиния.

прокачка теплоносителя организована с помощью синфазных возвратно-поступательных движений двух поршней. Поршни отделены от жидкости воздушным промежутком, давление от поршня к жидкости передается через воздух. Таким образом, между цилиндрами с поршнями и жидким теплоносителем нет прямого теплового контакта, и тепло, выделяющееся при трении поршней о стенки цилиндров, не нагружает теплоноситель. Для получения максимального значения ΔT объем перемещаемой жидкости и скорость ее течения можно регулировать с помощью изменения амплитуды и скорости движения поршней.

Условно жидкость можно разделить на три части: холодную, теплую и среднюю. Средняя часть выполняет функцию регенератора. Экспериментально были получены оптимальные значения следующих параметров: коэффициент заполнения контейнера $\sim 2/3$, объем теплоносителя $V_L = 60 \text{ см}^3$, объем жидкости, вытесняемый из контейнера при движении поршней в одну сторону, $V_P = 25 \text{ см}^3$, время для перемещения жидкости в одну сторону $t = 3 \text{ с}$. Источник тепла (“морозильная камера”) и приемник тепла (“радиатор”) выполнены в виде цилиндров из нержавеющей стали, которые располагаются в отдельных контейнерах, сделанных из твердого пенопласта. К цилиндру “радиатора” был приклеен блок с термоэлектрическим элементом Пельтье (ТЕС), с помощью которого возможно удерживать температуру “радиатора” вблизи комнатного значения. Значения темпера-

тур в “морозильной камере”, в “радиаторе”, а также на краях пластин гадолиния измеряли цифровыми термометрами DS18B20.

На рис. 2, 3 представлены графики изменения температуры в указанных точках со временем для двух режимов охлаждения “радиатора” со стабилизацией температуры и без нее.

МАГНИТ

Для создания магнитного поля был собран магнит, состоящий из двух магнитов NdFeB размером $80 \times 60 \times 40 \text{ мм}^3$, зазор между полюсами магнита составлял 22 мм. Напряженность магнитного поля в зазоре – 0.5 Тл. Для намагничивания контейнер с гадолинием помещали в зазор между полюсами магнита, размагничивание происходит при удалении контейнера из зазора. Оптимальное время перемещения контейнера в одну сторону составило $t = 2 \text{ с}$. Линии напряженности магнитного поля лежали в плоскости пластин, что показано на рис. 1. К магниту прикрепили блок с четырьмя ТЕС. С помощью этого блока могли изменять начальную температуру холодильника от комнатной до 10°C . Это позволило исследовать зависимость возникающего эффекта охлаждения от начальной температуры рабочего тела рис. 4.

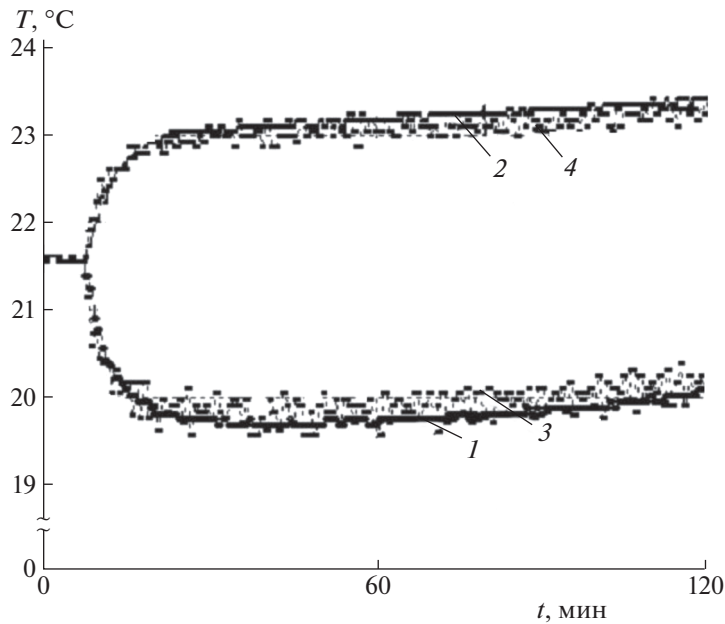


Рис. 2. Изменение температуры: 1 – в “морозильной камере”, 4 – “радиаторе”, 2, 3 – на краях пластин гадолиния без стабилизации температуры “радиатора”.

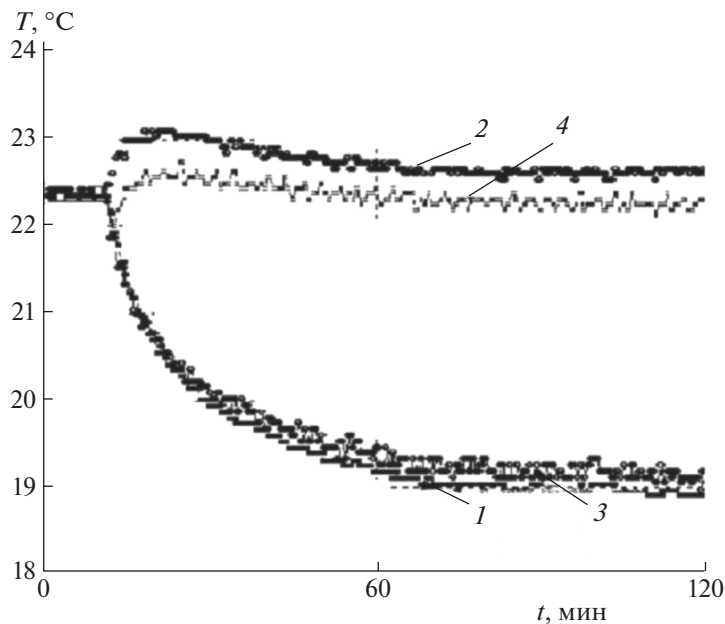


Рис. 3. Изменение температуры: 1 – в “морозильной камере”, 4 – “радиаторе”, 2, 3 – на краях пластин гадолиния при стабилизации температуры “радиатора”.

ОПИСАНИЕ ПОЛНОГО ЦИКЛА

В начальной стадии контейнер с гадолинием располагается в нулевом магнитном поле, водный раствор занимает весь свободный объем контейнера и весь объем “морозильной камеры”. “Радиатор” пустой. Температура в “морозильной

камере”, контейнере и “радиаторе” равна температуре окружающей среды T_1 .

В фазе намагничивания контейнер перемещается в зазор между полюсами магнита. Напряженность магнитного поля внутри пластин гадолиния резко увеличивается. Вследствие МКЭ

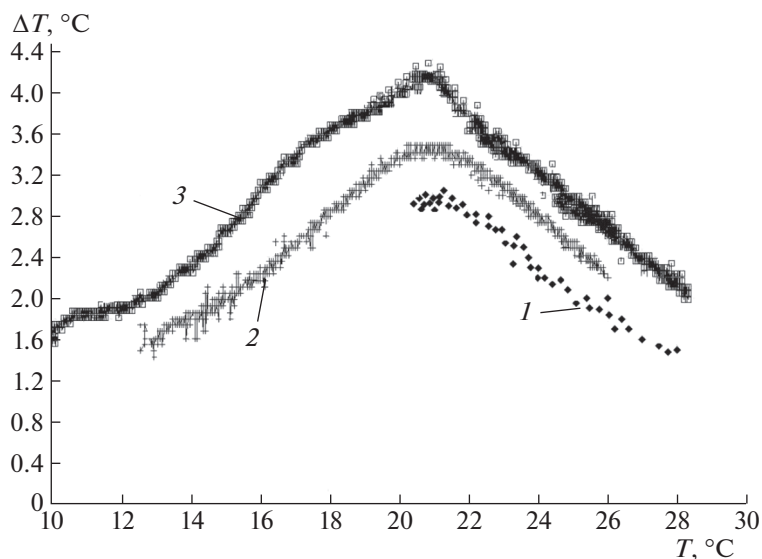


Рис. 4. Зависимость ΔT от начальной температуры гадолиния. Теплоноситель: 1 – этиловый спирт 94%, 2 – водный раствор этилового спирта 40%, 3 – водный раствор щелочи с pH 12.5.

температура пластин гадолиния T_1 увеличивается на ΔT_i , нагревая некоторую часть жидкости. С помощью синфазного движения поршней часть жидкости с температурой $(T_1 + \Delta T_i)$ начинает переливаться в “радиатор”. Часть тепла, отобранная у гадолиния, передается “радиатору”. Двигаясь между нагретыми пластинками намагниченного гадолиния, средняя часть жидкости также поглощает тепло, часть которого будет возвращена им при ее обратном движении. В конце этого движения пластинки гадолиния оказываются в холодной части столба жидкости и приобретают температуру $\sim T_1$, а “радиатор” оказывается заполнен жидкостью с температурой $T_1 < T_R \sim T_1 + \Delta T_i$.

В фазе размагничивания контейнер удаляется из магнита. Температура пластин гадолиния уменьшается на ΔT_i , охлаждая жидкость.

В фазе охлаждения с помощью обратного движения поршней часть жидкости с температурой $(T_1 - \Delta T_i)$ начинает переливаться в “морозильную камеру”. Двигаясь между пластинками размагниченного гадолиния, средняя часть жидкости возвращает ему часть тепла. В конце этого движения пластинки гадолиния оказываются в теплой части жидкости и приобретают температуру $\sim (T_1 + \Delta T_i)$, а “морозильная камера” заполнена жидкостью с температурой $(T_1 - \Delta T_i) \sim T_M < T_1$. Далее циклы повторяются, а перепад температур между теплой и холодной частью жидкости постепенно увеличивается, увеличивая перепад температур между “морозильной камерой” и “радиатором”. Оптимальная длительность циклов составила 10 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Максимальное значение перепада температур, полученное на данной установке, составило $\Delta T = 4.2 \pm 0.2^\circ\text{C}$ в поле $H = 0.5$ Тл. Максимальное количество теплоты, которое она способна отвести за один цикл, составляет ~ 50 Дж, что соответствует мощности охлаждения ~ 5 Вт. Параметры теплообмена используемых теплоносителей и рабочих тел, определенные с помощью данного прототипа, были использованы при расчетах установки “второго поколения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уайт Г.К. Экспериментальная техника в физике низких температур. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 368 с.
2. Tishin A.M., Spichkin Y.I. // The Magnetocaloric Effect and its Applications. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2003.
3. Андреев А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тушин А.М. // Успехи физ. наук. 1989. Т. 158. № 8. С. 553.
4. Gschneidner K.A., Jr. Pecharsky V.K // Int. J. Refrig. 2008. V. 31. P. 945.
5. Yu Bingfeng, Liu Min, Egolf Peter W., Kitanovski Andrej // Int. J. Refrig. 2010. V. 33. № 6. P. 1029.
6. Teybera R., Holladay J., Meinhardt K. et al. // Appl. Energy. 2019. V. 236. P. 426.
7. Brown G.V. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 8. P. 3673.