

УДК 620.92; 620.97

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ В УЗБЕКИСТАНЕ. Часть 2. Что нужно сделать?

Г. Абдурахманов<sup>1,2</sup>, Г. С. Вахидова<sup>2</sup>, С. А. Маматкулова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр развития нанотехнологий НУУз, 100174 Ташкент, Университетская, 4

<sup>2</sup>Научно-технический центр АО Узбекэнерго, 100025 Ташкент, М. Ашрафи, 9Б  
[vqulbahor@mail.ru](mailto:vqulbahor@mail.ru)

*Иссиқлик электр станциялари ва саноат корхоналарида ҳосил бўлаётган иккиламчи энергия ресурсларидан фойдаланиш (асосан электр энергияси олиш) усуллари ҳамда қурилмаларининг хоссалари таҳлил қилинади. Иккиламчи энергия ресурсларидан фойдаланишда термоэлектрик генераторлар энг мақбул эканлиги, аммо уларнинг кенг тарқалиши учун янги термоэлектрик материаллар яратилиши лозимлиги кўрсатилган. Иккиламчи энергия ресурсларининг манбалари ва ҳажми мақоланинг биринчи қисмида муҳокама қилинган.*

*Рассмотрены способы использования (в основном получение электроэнергии) вторичных энергоресурсов тепловых электростанций и промышленных предприятий. Показано, что для утилизации вторичных энергоресурсов наиболее подходящими являются термоэлектрические генераторы, однако для их широкого применения требуется создание новых термоэлектрических материалов. Источники и объемы вторичных энергоресурсов рассмотрены в первой части статьи.*

*Methods and behavior of equipment for utilization of waste energy (mainly to generate electric power) of thermal power plants and industrial enterprises are discussed. It is shown that thermoelectric generators are most suitable for this purpose but new thermoelectric materials are required to wide use of the method. Sources and volume of the waste energy are considered in the part 1 of the paper.*

В первой части настоящей статьи было показано, что используемые в настоящее время способы и устройства преобразования вторичных энергоресурсов в электричество при высокой цене не обеспечивают необходимую эффективность и требуемый объем преобразования. В настоящей, второй части статьи будут рассмотрены перспективные способы и устройства для преобразования вторичных энергоресурсов в электричество, основанные на других физических принципах (прямые способы преобразования). Исходя из перечисленных в первой части статьи недостатков устройств, используемых в настоящее время (паровой котел-утилизатор, абсорбционный чиллер и установка ОЦР), во всем мире считается, что для получения электроэнергии от вторичных энергоресурсов наиболее подходящими являются прямые способы преобразования - термоэлектрические генераторы - ТЭГ [1], а также менее исследованные с

энергетической точки зрения способы, основанные на таких явлениях, как фазовые переходы ферромагнетик-парамагнетик, сегнетоэлектрик-параэлектрик, пьезо- и пирозлектричество. Главным преимуществом этих способов является отсутствие подвижных частей, что почти исключает техническое обслуживание и ремонт (не считая периодической очистки теплообменных поверхностей от различных загрязнений), обеспечивает большой срок службы (до 25-30 лет), бесшумность, отсутствие вредных выбросов.

Наиболее изучены принцип работы, конструкция и технология изготовления ТЭГ, и в многокаскадных ТЭГ еще в 60-х годах прошлого века был достигнут КПД около 13,5 % [2], а в последнее время – около 20 % [3] (рис. 1). Последняя величина соответствует нижней границе КПД ТЭГ для коммерческого применения [1], что открывает широкие перспективы для их использования в различных сферах – в энергетике, промышленности, бытовых устройствах.

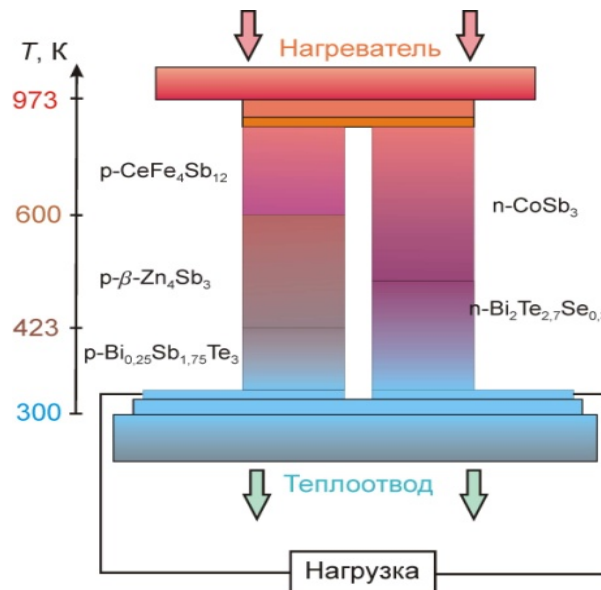


Рис. 1. Многоступенчатая структура, которая обеспечила рекордный КПД  $\eta_{эл}$  [3]

**Надежность** ТЭГ подтверждается тем, что они с 1962 года используются в космических аппаратах различного назначения, в частности, являются единственными источниками электропитания аппаратуры для исследования дальних планет солнечной системы (за Марсом), когда полет продолжается несколько лет и солнечного излучения недостаточно для работы фотоэлектрических генераторов [4]. ТЭГ также используются в автономных источниках электропитания для систем защиты, автоматики, контроля и сигнализации магистральных газопроводов [5], отдаленных и труднодоступных объектов [6]. В настоящее время производятся также ТЭГ для утилизации тепла выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, например, компанией Alphabet Energy Inc. (Калифорния, США) [7].

**Что мешает использованию ТЭГ?** Несмотря на перечисленные преимущества, ТЭГ в настоящее время не получили широкого применения из-за высокой цены (более \$9000/кВт) при недостаточном КПД однокаскадных ТЭГ (менее 6 %) на распространенных термоэлектрических мате-

риалах ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Si-Ge}$ ). Многокаскадные ТЭГ технологически сложны, а наличие резких границ между слоями, размывающихся вследствие термодиффузии, снижает срок службы, особенно в случае сверхрешеток и других наноструктур, показывающих высокую безразмерную термоэлектрическую добротность  $ZT > 3$  (см. ниже).

Коммерческая целесообразность использования различных преобразователей энергии определяется совокупностью приведенной цены (цена единицы генерируемой мощности), электрический КПД  $\eta_{эл}$  и эксплуатационных расходов, включая стоимость используемых первичных энергоносителей (уголь, нефть, природный газ). Обычно для сравнения устройств, вырабатывающих электроэнергию, в том числе и с использованием возобновляемых источников и вторичных энергоресурсов, используют электрический КПД  $\eta_{эл}$  в сочетании с приведенной ценой. Это не совсем правильно, хотя, конечно, последнее влияет на цену – чем выше КПД  $\eta_{эл}$ , тем больше вырабатываемая электрическая мощность и тем ниже приведенная цена при прочих равных условиях. В этом отношении вторичные энергоресурсы (частично и возобновляемые источники энергии) имеют важную особенность – первичная энергия для преобразования в них бесплатная и даже вредная для окружающей среды и соответственно для людей, и ее количество по возможности должно быть уменьшено. Исходя из этого, исследователи [8, 9] обращали внимание на то, что применительно к возобновляемым источникам энергии и вторичным энергоресурсам критерии эффективности преобразователей должны быть пересмотрены. А именно, в данном случае определяющими являются приведенная цена и текущие расходы эксплуатации преобразователей энергии, а КПД  $\eta_{эл}$  является второстепенным показателем. Здесь мы специально выделяем электрический КПД  $\eta_{эл}$ , так как рассматриваем только способы получения электроэнергии.

Электрический КПД ТЭГ определяется в основном свойствами используемого термоэлектрического материала (ТЭМ) [1]:

$$\eta_{\text{тэ}} = \frac{T_{\text{А}} - T_{\text{О}}}{T_{\text{А}}} \frac{\sqrt{ZT + 1} - 1}{\sqrt{ZT + 1} + T_{\text{О}} / T_{\text{А}}},$$

где  $T_{\text{Г}}$  и  $T_{\text{Х}}$  – температура горячей и холодной сторон ТЭГ,  $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$  – безразмерная термоэлектрическая добротность,  $S = \Delta U / \Delta T$ ,  $\sigma$  и  $\kappa = \kappa_{эл} + \kappa_{\text{ф}}$  – коэффициент Зеебека (коэффициент термоэдс), электропроводность и теплопроводность ТЭМ соответственно,  $\kappa_{эл}$  и  $\kappa_{\text{ф}}$  – электронная и фононная составляющие теплопроводности,  $T = (T_{\text{Г}} + T_{\text{Х}}) / 2$  – средняя рабочая температура ТЭГ.  $\Delta U$  – термоэдс, генерируемая ТЭГ,  $\Delta T = T_{\text{Г}} - T_{\text{Х}}$ .

Поэтому, а также учитывая перспективы использования ТЭГ для преобразования энергии Солнца [10-15], во всем мире ведется поиск новых ТЭМ [16-23].

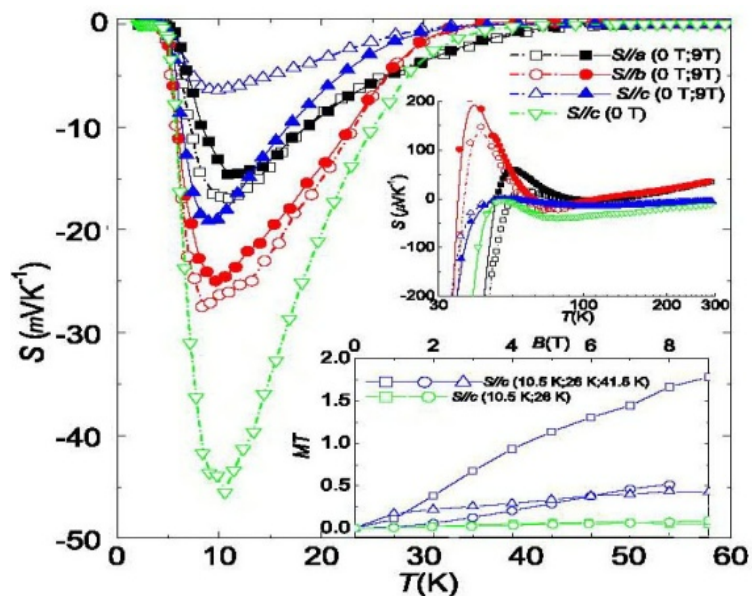
ТЭМ должны удовлетворять ряду требований: 1) производиться из доступного, распространенного и дешевого сырья; 2) быть безвредными для окружающей среды и людей по составу и по технологии; 3) быть устойчивыми к окислению, что упрощает защиту готовых ТЭГ; 4) по возможности простая технология переработки сырья и изготовления ТЭГ (без вакуума или инертной атмосферы); 5) высокие значения  $T_G$ ,  $S$ ,  $\sigma$  и низкая  $\kappa$ , чтобы обеспечить  $ZT > 2$  или  $\eta_{эл} > 20\%$ ; 5) широкий диапазон рабочих температур (большая разность  $T_G - T_X$ ).

Здесь отметим, что многокаскадные ТЭГ, на которых достигнуто рекордное значение  $\eta_{эл} = 20\%$  (см. выше), изготовлены из соединений сурьмы, селена и теллура – редких и дорогих веществ, ядовитых и со сложной технологией (рис. 1). Поэтому такие структуры будут еще дороже, чем распространенные в настоящее время ТЭГ на основе  $Bi_2Te_3$ ,  $PbTe$  и твердые растворы  $Si-Ge$ . Сюда добавляются еще геополитические риски, обусловленные тем, что месторождения этих элементов распределены крайне неравномерно, и экспорт этого сырья в любой момент может быть жестко ограничен государствами, на территории которых расположены месторождения. Например, более 80% разведанных месторождений редкоземельных металлов и редких элементов расположены в Китае, который владеет более 90% их мирового производства [24]. Поэтому введение квот на экспорт (снижение экспорта на 72%) этих элементов в 2009 году [25] вынудило США обратиться во ВТО с иском к Китаю.

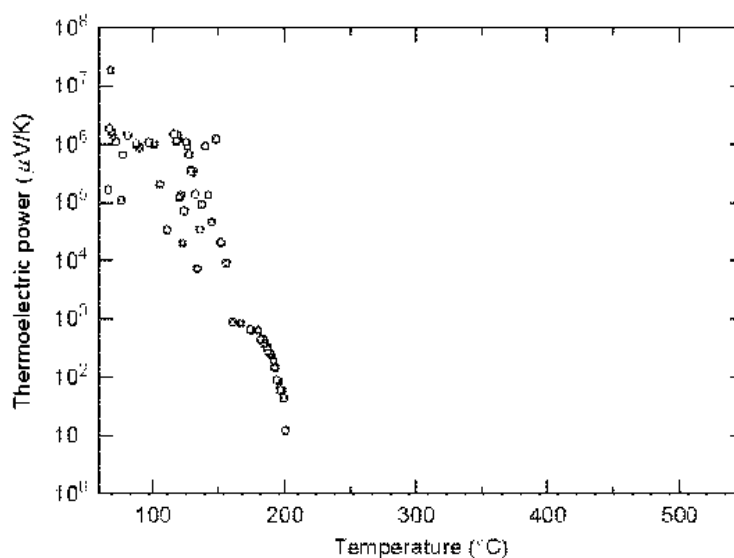
В приведенной выше формуле для  $\eta_{эл}$  не все параметры могут быть изменены произвольно. А именно, для  $\kappa$  существует фундаментальный нижний предел около  $0,1-0,15 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ , достигаемый в стеклообразных (аморфных) материалах. Для  $\sigma$  верхний предел определяется законом Видемана-Франца  $\sigma/\kappa_{эл} = LT$  – с ростом  $\sigma$  растет и электронная теплопроводность  $\kappa_{эл}$ , и наступает момент, когда  $\kappa_{эл} \geq \kappa_{ф}$ , и далее  $ZT$  перестает расти. Основная часть выполненных за последние 20 лет исследований была направлена на повышение  $ZT$  через снижение  $\kappa$  (скуттеридиты, клатраты, сверхрешетки, а также другие неоднородности наномасштаба, усиливающие рассеяние фононов). При этом основной идеей была формула Слэка «электронный кристалл, фононное стекло» [26]. Таким путем были достигнуты  $ZT > 3$ .

В то же время из формулы для  $\eta_{эл}$  видно, что влияние  $S$  на  $ZT$  может быть существеннее, чем влияние  $\sigma$  и  $\kappa$ . Однако существующие физические теории описывают связь величины  $S$  с составом и структурой материалов только в общих чертах, и поиск новых материалов с высокими значениями  $S$  ведется сугубо эмпирическим путем, исследуются различные оксидные соединения, природные минералы (манганаты, кобальтаты, тетраэдрит, и др.). Отметим, что таким путем к настоящему времени обнаружены материалы с  $S = 45 \text{ мВ/К}$  при температуре 10 К [27], и даже 10

В/К вблизи комнатной температуры [28]. К сожалению, в первом случае высокая теплопроводность сводит на нет эффект от  $S$ , а во втором случае величины  $\sigma$  и  $\kappa$  не приведены, что не позволяет оценить  $ZT$ .



а



б

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС соединений (а)  $\text{FeSb}_2$  [27] и (б)  $\text{TlInSe}_2$  [28].

**Что предлагается?** При исследовании механизма электропроводности силикатных стекол, легированных оксидами переходных металлов

[29], было обнаружено, что в них при определенных условиях коэффициент термоэдс  $S$  в несколько раз превосходит коэффициент термоэдс классических ТЭМ на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  и твердого раствора  $\text{Si-Ge}$ . При этом легирование повышает электропроводность  $\sigma$  более чем на 18-19 порядков (от  $10^{-16}$  до  $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ). Эти результаты вкупе с низкой (по определению стекла) теплопроводностью ( $\kappa \leq 0,5-1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ) дают основание говорить о возможности создания дешевого, безопасного ТЭМ с достаточно высоким КПД из местного сырья и по простой технологии. При этом было установлено влияние состава и структуры стекла, типа лигатуры и условий легирования на  $\sigma(T)$ . Однако указанные исследования проводились с целью выяснить механизм электропроводности, а термоэлектрические свойства исследовались, только как дополнительный способ получения информации о состоянии электронной подсистемы. Поэтому имеющиеся сведения о термоэлектрических свойствах легированных силикатов отрывочные, а другими исследователями такие работы не проводились. Для того, чтобы определить возможности использования легированных силикатов в качестве ТЭМ, необходимо дальнейшее исследование их свойств в двух направлениях:

1. Изучить влияние состава и структуры стекла, типа лигатуры и условий легирования одновременно на  $S(T)$  и  $\sigma(T)$ . Это позволит определить возможности использования легированных силикатов как ТЭМ;
2. Исследовать теоретически и экспериментально механизмы генерации термоэдс в различных материалах в широком диапазоне температур с тем, чтобы определить, какой же механизм ответственен за высокие значения  $S$  в легированных силикатах.

Первое направление исследований не вызывает вопросов. Второе направление обусловлено тем, что даже беглый анализ литературных сведений [27]-[33] об экспериментальных  $S(T)$  разных материалов, в том числе используемых в термопарах металлов и сплавов [30], [31], полупроводников германия [32] и [33], и многих других, показывает – имеющиеся величины  $S$  и аномалии в определенных диапазонах температур не согласуются с теорией [34]. Ярким примером этих аномалий является  $S(T)$  соединений  $\text{FeSb}_2$  [27] и  $\text{TlInSe}_2$  [28]. (рис. 2), Это приведет, возможно, к некоторому пересмотру устоявшихся представлений о механизмах генерации термоЭДС и факторах, ограничивающих ее величину, как уже сообщается в некоторых публикациях [35].

В целом решение этих задач может дать хорошие возможности для развития электроэнергетики в Узбекистане по экономичному и экологически менее вредному пути.

## Литература

- [1] Thermoelectric Handbook: Macro to Nano. Ed. D. M. Rowe. CRC Press, Boca Raton, 2006. - 954 p.
- [2] Иорданишвили Е. К. Термоэлектрические источники питания. Сов. радио, М., 1968. – 186 с.
- [3] Caillat T., Fleunal J.-P. and Borshchevsky A. (1997) Development of high efficiency thermoelectric generators using advanced thermoelectric materials. DOI: 10.1063/1.54794.
- [4] Bennett G. L., et al., Mission of Daring: The General-Purpose Heat Source Radioisotope Thermoelectric Generator, AIAA 2006-4096, 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), 26–29 June 2006, San Diego, California
- [5] [http://sargazav.ru/product/catalogue/auton\\_energy](http://sargazav.ru/product/catalogue/auton_energy)
- [6] <https://geektimes.ru/post/231197/>
- [7] <https://www.alphabetenergy.com/product/e1/>
- [8] S. Yee K., LeBlanc S., Goodson K. E. and Dames C./ \$ per W metrics for thermoelectric power generation: beyond ZT // Energy Environ. Sci., **6** (2013), 2561-2571. DOI: 10.1039/c3ee41504j.
- [9] Абдурахманов Г., Захидов Р. А., Вахидова Г. С., Маматкулова С. А. / О критерии эффективности солнечного энергоснабжения индивидуального жилья с использованием термо- и фотоэлектрических преобразователей // Гелиотехника 2010, №3, 3-6.
- [10] Raag V., Berlin R.E. / A silicon-germanium solar thermoelectric generator // Energy Conversion **8** (1968) 4. - 161–168.
- [11] Fuschillo N., Gibson R., Eggleston F.K., Epstein J./ Flat plate solar thermoelectric generator for near-Earth orbits // Advanced Energy Conversion **6** (1966) 2. - 103–118.
- [12] Kraemer D., Poudel Bed, Hsien-Ping Feng et al. / High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration // Nature Materials **10** (2011), 532-538. DOI: 10.1038/NMAT3013.
- [13] Lewis, N. et al. / Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. (DOE Office of Science, 2005); <http://www.er.doe.gov/bes/reports/abstracts.html>.
- [14] Касымаханова А.М., Набиев М. / Фототермоэлектрические преобразователи концентрированного излучения // Письма в ЖТФ **29** (2003) 6, 76-81.
- [15] Iordanishvili E. K. / Photothermoelectric converter: A new design concept // Technical Physics Letters **32** (2006) 12. DOI: 10.1134/S1063785006120248.
- [16] Scullin M. L., Yu C., Huijben M. et al. / Anomalously large measured thermoelectric power factor in Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films due to SrTiO<sub>3</sub> substrate reduction // Applied Physics Letters **92** (2008), 202113 (3 p.). DOI: 10.1063/1.2916690/.

[17] Sparks T. D., Oxide Thermoelectrics: The Role of Crystal Structure on Thermopower in Strongly Correlated Spinels. PhD Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, May 2012.

[18] Jian Wang, Xiao-Cun Liu, Sheng-Qing Xia, and Xu-Tang Tao /  $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{Ag}_{1-y}\text{Sb}$  ( $\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ): Interesting Structural Transformation and Enhanced High-Temperature Thermoelectric Performance // J. American Chemical Society **135** (2013) 11840-11848. DOI: [dx.doi.org/10.1021/ja403653m](https://doi.org/10.1021/ja403653m).

[19] Funahashi R., Urata S., Mizuno K., Kouuchi T., and Mikami M./  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9/\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$  thermoelectric devices with high output power density // Applied Physics Letters **85** (2004); 1036-1038 DOI: [10.1063/1.1780593/](https://doi.org/10.1063/1.1780593/)

[20] Bocher L., Aguirre M. H. and Logvinovich D./  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.08$ ) Perovskite-Type Phases As Promising New High-Temperature n-Type Thermoelectric Materials // Inorganic Chemistry **47** (2008) 18: 8077-85 · September. DOI: [10.1021/ic800463s](https://doi.org/10.1021/ic800463s).

[21] Pande D., Banerjee M.K./ Mg-Si-Sn Based Thermoelectrics: A Critical Review // Discovery, 2015, **46** (212), 61-70.

[22] Jun He, Jingtao Xu, Guoqiang Liu, et al. / Enhanced power factor in the promising thermoelectric material  $\text{SnPb}_x\text{Te}$  prepared via zone-melting // RSC Adv., 2015, **5**, 59379-59383.

[23] Felix Fahrnbauer, Daniel Souchay, Gerald Wagner, and Oliver Oeckler / High Thermoelectric Figure of Merit Values of Germanium Antimony Tellurides with Kinetically Stable Cobalt Germanide Precipitates // J. Am. Chem. Soc., 2015, **137** (39), pp 12633–12638. DOI: [10.1021/jacs.5b07856](https://doi.org/10.1021/jacs.5b07856).

[24] [https://ru.wikipedia.org/wiki/Редкоземельные\\_элементы](https://ru.wikipedia.org/wiki/Редкоземельные_элементы)

[25] <http://www.bigness.ru/news/2012-03-13/metall/133668/>

[26] Slack G. A. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Coolers. In: CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. D. M. Rowe. - Boca Raton: CRC Press Chemical Rubber, 1995. p. 407.

[27] Bentien A. et al., Colossal Seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor  $\text{FeSb}_2$ . EPL **80** (2007) 17008 doi: [10.1209/0295-5075/80/17008](https://doi.org/10.1209/0295-5075/80/17008).

[28] Mamedov N. et al., Super thermoelectric power of one-dimensional  $\text{TlInSe}_2$ . Thin Solid Films **499** (2006) 275 – 278.

[29] Абдурахманов Г., Особенности структуры и транспортных свойств бесщелочных свинцовосиликатных стекол, легированных оксидами металлов. Дисс. докт. физ.-мат. наук. Ташкент, 2014.

[30] Dugdale J. S. The Electrical Properties of Metals and Alloys. Edward Arnold Ltd., London, 1977. – 304 p. (Reprinted: Dower Publ., London, 2016).

[31] Christian, J. W.; Jan, J.-P.; Pearson, W. B.; Templeton, I. M. "Thermo-Electricity at Low Temperatures. VI. A Redetermination of the Absor-



---

lute Scale of Thermo-Electric Power of Lead". Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1958, **245** (1241): 213. DOI: 10.1098/rspa.1958.0078.

[32] Баранский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев, Наукова думка, 1975. - 706 с.

[33] Зеегер К. Физика полупроводников. Пер. с англ., - М., Мир, 1977. - 616 с.

[34] Goldsmid H. J. Introduction to Thermoelectricity. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010. – 250 p.

[35] Rawat P. K., Paul B. and Banerji P. / An alternative approach for optimal carrier concentration towards ideal thermoelectric performance // Phys. Status Solidi **RRL** 6 (2012) 12, 481–483. DOI 10.1002/pssr.201206475.