

СОВРЕМЕННЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ СОЛНЕЧНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

А. В. Шашев¹, Е. А. Герман¹, Ю. Ю. Почекайлов²

¹ Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул

² ООО «Котельный завод «Энергия», г. Барнаул

В статье приведен обзор и сравнительный анализ селективных свойств современных покрытий абсорберов солнечных коллекторов. В качестве критерия эффективности селективной поверхности приведено отношение поглощающей к излучательной способности α/ε . Представлены методы нанесения селективных покрытий на различные основания абсорберов, оптимальное значение толщины селективного слоя. Уделено внимание одной из ключевых проблем использования селективных покрытий – вопросу их долговечности.

Ключевые слова: возобновляемые источники энергии, солнечная энергетика, солнечный коллектор, селективные покрытия.

Широкое использование солнечных коллекторов в качестве устройств, позволяющих преобразовывать энергию солнца в тепловую, определяет перспективность исследований в этой области. Вклад преобразованной солнечной энергии в энергетические ресурсы будущего сможет оказаться весомым только в том случае, если будет существенно повышена эффективность существующих устройств и снижена их стоимость.

Абсорбер солнечного коллектора должен обладать высокой поглощающей способностью в спектре солнечного излучения. Вместе с тем, абсорбер теряет энергию за счет теплового излучения поглощающей поверхности, поэтому для уменьшения потерь необходимо, чтобы излучательная способность этой поверхности в длинноволновой области была как можно ниже. Температура поглощающей поверхности у большинства плоских коллекторов не превышает 200°C (473 K), в то время как эффективная температура поверхности Солнца приблизительно равна 6000 K. Это означает, что спектральные диапазоны падающего солнечного излучения и испускаемого поверхностью длинноволнового излучения перекрываются незначительно (на область длин волн менее 3 мкм приходится 98% спектра заатмосферного солнечного излучения и менее 1% излучения черного тела при температуре 200°C). Именно это обстоятельство делает возможным создание поверхностей с высокой поглощающей способностью относительно солнечного излучения и низкой излучательной способности в области длинноволнового излучения, то есть селективных поверхностей [1].

Смысл понятия селективной поверхности наглядно иллюстрируется на рисунке 1. Представленная на нем идеальная поверхность называется полусерой, поскольку ее можно рассматривать как серую в области солнечного спектра (т. е. в диапазоне длин волн, меньших ~3,0 мкм) и тоже как серую, но с другими свойствами, в инфракрасной области спектра (т. е. в диапазоне длин волн, больших ~3,0 мкм). Такая идеальная поверхность обладает очень низкой спектральной отражательной способностью в области длин волн, меньших пороговой.

Поглощающая способность в солнечном спектре и излучательная способность в области длинноволнового излучения определяются по данным о спектральной отражательной способности путем интегрирования в соответствующих диапазонах длин волн.

Расчет поглощающей способности относительно солнечного излучения, обычно обозначаемой в литературе по использованию солнечной энергии просто как α , и излучательной, обозначаемой как ε .

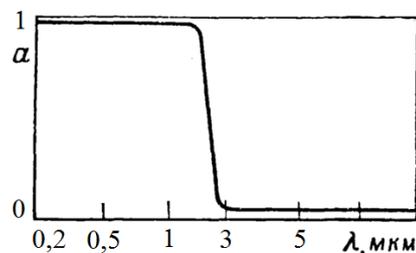


Рисунок 1 – Идеальная селективная поверхность с пороговой длиной волны 3 мкм

Поскольку плоские солнечные коллекторы обычно работают при достаточно низких температурах, практически все испускаемое ими излучение приходится на область длин волн, больших 3 мкм.

Поглощающая способность α определяет долю лучистой энергии Солнца, поглощаемой поверхностью. Независимо от режима работы эту величину необходимо повысить до ее максимального значения, равного единице.

Излучательная способность ϵ показывает, какую часть составляет, лучистая энергия, испускаемая поверхностью, от энергии, излучаемой при той же температуре черным телом.

В качестве критерия эффективности селективной поверхности часто используется отношение α/ϵ . При данном коэффициенте концентрации излучения это отношение определяет наибольшую достижимую температуру и тем самым максимальный КПД. Однако для определения общего КПД системы важно задать значения α и ϵ отдельно.

Оптические параметры α и ϵ , входящие в критерий эффективности определяют ту часть падающей энергии, которая отводится в виде полезного тепла из преобразователя данной конструкции при данной температуре. Увеличение оптической селективности преобразователя по отношению к некоторым пороговым значениям α и ϵ обеспечит его экономичную работу при условиях, которые потребовали бы недопустимо высоких затрат в случае более слабой селективности.

Покрытия, имеющие высокую поглощательную способность относительно солнечного излучения и высокую пропускающую способность в области длинноволнового излучения, могут быть нанесены на поверхности, обладающие малой степенью черноты. В результате покрытие поглощает солнечное излучение, а подложка является излучателем (причем плохим) в длинноволновой части спектра. Покрытия могут быть однородными или иметь мелкозернистую структуру, вследствие этого их свойства определяются либо только оптическими свойствами, присущими материалу покрытия, либо свойствами и структурой покрытия. Применяются покрытия из оксидов металлов на металлических подложках, например, оксид меди на алюминии и оксид меди на меди, покрытие из никель-цинкового сульфида, нанесенного на оцинкованное железо.

В солнечных коллекторах широко используются покрытия из черного хрома. Под-

ложкой служит обычно никель, нанесенный на сталь или медь. Покрытие наносится путем электроосаждения из гальванической ванны, содержащей хромовую кислоту и другие реактивы. На лабораторных образцах достигнуты значения поглощательной способности до 0,95 и излучательную способность 0,14. Обнаружено, что интервал длин волн, в котором совершается переход от низкой отражательной способности к высокой, составляет от 1,5 до 5 мкм. Причем при возрастании толщины покрытия переход перемещается в сторону более длинных волн. Покрытия представляют собой совокупность частиц и пустот.

Для получения селективного покрытия из черной меди на поверхности медной пластины создают слой оксида меди, для чего тщательно обезжиренную пластину обрабатывают в течение различных промежутков времени в нагретых до 140°C растворах гидроокиси натрия и хлористоокислого натрия [2]. Аналогичный запатентованный процесс чернения используется в США под названием «Эбанол».

Поглощающая способность покрытий можно увеличить за счет использования интерференции. На высокоотражающую (с низкой степенью черноты) подложку наносится покрытие, обладающее высокой поглощающей способностью относительно солнечного излучения и высокой пропускающей способностью в области длинноволнового излучения. Многие из таких материалов имеют высокий показатель преломления и поэтому отражают падающее солнечное излучение. Потери отражением могут быть уменьшены путем нанесения дополнительных просветляющих покрытий. Показано [2], что трехслойные покрытия, такие как $\text{SiO}_2\text{-Al-SiO}_2$, на подложках из алюминия позволяют получить поглощающую способность более 0,9 относительно солнечного спектра и излучательную способность менее 0,1 в области длинноволнового излучения. Селективность свойств поверхностей кремния и германия с просветляющими покрытиями была продемонстрирована в [3].

Процесс создания селективных поверхностей в трубчатых вакуумированных коллекторах методом напыления в вакууме изучался в [7, 8]. Напыление можно проводить в инертной атмосфере (в аргоне), чтобы получить металлическое покрытие, или в реакционно-способной атмосфере (аргон с примесью 1-2% метана), чтобы создавать покрытия металл-карбит металла. Сообщается, что эти

покрытия обладают исключительно низкой излучательной способностью ($\epsilon = 0,03$) при умеренной поглощающей способности ($\alpha = 0,8$). Для большинства применений желательнее иметь более высокую поглощающую способность.

Для создания селективных металлокерамических покрытий на приемниках параболических концентрирующих коллекторов с рабочей температурой от 300 до 400°C [5] применяется метод напыления. На приемную поверхность стальных труб наносится четыре слоя: антидиффузионный слой оксида, предотвращающий диффузию молекул стальной подложки в покрытие; слой, отражающий инфракрасное излучение и обеспечивающий низкую степень черноты; поглощающий слой металлокерамики и просветляющий слой оксида. Такие покрытия работают в вакуумной изоляции, имеют поглощательную способность относительно солнечного излучения 0,96, расчетное значение степени черноты в области длинноволнового излучения 0,16 при 350°C и обладают исключительной стабильностью при температуре приемника около 400°C. Способ создания таких покрытий основан на разработках [6].

Структура поверхности металла, обычно обладающей высокой отражательной способностью, может быть сформирована таким образом, чтобы поглощательная способность поверхности относительно солнечного излучения существенно увеличилась. Этого можно достигнуть путем нанесения царапин или травления поверхности для создания углублений, размеры которых соизмеримы с пороговой длиной волны. Для коротковолнового излучения такая поверхность представляет собой набор полостных поглотителей, ее отражательная способность в этой области спектра уменьшается, а в области длинноволнового излучения она излучает как гладкая поверхность и поэтому обладает низкой излучательной способностью. Нужная структура покрытия получалась путем образования на подложке дендритных кристаллов вольфрама методом восстановления фтористого вольфрама водородом [3] или химическим осаждением из паровой фазы дендритных кристаллов никеля из карбонила никеля. Некоторую селективность свойств проявляют интерметаллические соединения высокопористой структуры, такие как Fe_2Al_3 . Степень селективности таких покрытий ограничена, а степень черноты, достигнутая в настоящее время, составляет порядка 0,5. Однако создание шероховатостей на подложке, на кото-

рую сверху наносится оксидное (или другое) покрытие, может привести к улучшению поглощающей способности.

Направленная селективность может быть получена путем развития площади поверхности. Поверхность глубоких V-образных канавок достаточно больших размеров относительно всех рассматриваемых длин волн могут быть расположены таким образом, что излучение, падающее в направлениях, близких к направлению нормали к поверхности в целом, будет несколько раз отражаться внутри канавок, причем при каждом отражении часть излучения будет поглощаться. Такое многократное поглощение приводит к увеличению поглощающей способности относительно солнечного излучения, но в то же время увеличивает излучательную способность в длинноволновой части спектра. Однако подходящая фигурация поверхности позволяет существенно улучшить эффективность частично селективной поверхности.

Отражательная способность поверхности зависит от структуры покрытия, нанесенного на отражающую подложку. Отражательная способность покрытий из сульфида свинца определяется их структурой, и что покрытия мелкозернистой структуры с большой долей пустот имеют малое значение эффективного показателя преломления и низкую отражательную способность в области солнечного спектра (покрытия из черного хрома имеют подобную структуру: твердые частицы распределены в пустотах). Это послужило основанием для экспериментальных исследований селективных красок, прочность покрытий из которых обеспечивается связующим, прозрачным (насколько это возможно) для солнечного излучения. Например, покрытия из PbS с долей пустот 0,8-0,9, нанесенные на подложку из чистого (99,99) полированного алюминия обладают α от 0,8 до 0,9 и ϵ от 0,2 до 0,3 без связующего и $\epsilon = 0,37$ – с кремнийорганической смолой. В [4] сообщается об исследовании ряда красителей (в основном, оксидов металлов) и связующих на алюминиевых подложках и отмечаются лучшие результаты, полученные в лабораторных условиях для красок из оксидов железа-марганца – меди с кремнийорганической смолой: $\alpha = 0,92$, $\epsilon = 0,13$. Контроль качества нанесения покрытия на подложку (толщина покрытия сильно влияет на значения α и ϵ) остается большой проблемой, которую необходимо решить, прежде чем эти селективные краски смогут найти практическое применение.

Одной из ключевых проблем использования селективных покрытий является их долговечность. Солнечные коллекторы должны быть рассчитаны на работу в течение многих лет по существу без обслуживания, так чтобы их покрытия и подложки сохраняли свои свойства во влажной, коррозионно-активной среде при повышенных температурах. По опыту применения черного хрома в других областях можно считать, что селективные свойства этих покрытий остаются вполне удовлетворительными. Годы эксплуатации израильских покрытий из черного никеля, австралийских из оксида меди на меди и более поздних из черного хрома показали, что эти покрытия могут быть долговечными

В плоских солнечных коллекторах, как правило, иметь высокую поглощающую способность поглощающей панели важнее, чем излучательную способность. Для многих поверхностей характерна зависимость между α и ϵ , аналогичная приведенной на рисунке 2.

Для рассмотренного там покрытия из черного хрома явно виден оптимум времени осаждения (толщина покрытия). Для других селективных покрытий оптимальное значение массы на единицу площади или другого количественного показателя, характеризующего физические свойства покрытия, не столь очевидно. Наилучшее сочетание свойств, в конечном счете, следует выбирать на основе оценки влияния α и ϵ на круглогодичную работу солнечной установки в целом. Однако общее правило состоит в том, что наиболь-

шая эффективность достигается при значениях α , близких к максимальным.

Данные об угловой зависимости поглощающей способности относительно солнечного излучения для большинства покрытий поглощающих панелей солнечных коллекторов отсутствуют.

В таблице 1 приведены значения поглощающей способности относительно солнечного излучения и излучательной способности в области длинноволнового излучения поверхностей с селективным покрытием.

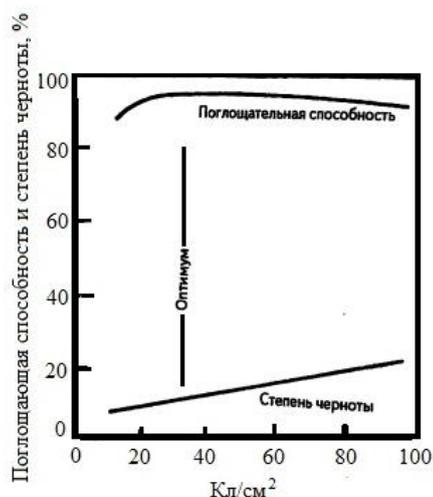


Рисунок 2 – Изменение α и ϵ в зависимости от плотности тока и времени осаждения черного хрома

Таблица 1 – Свойства селективных поверхностей

Поверхность	Поглощающая способность для солнечной энергии, α	Излучательная способность для длинноволнового излучения поверхностей, типичных для солнечных коллекторов, ϵ
Черный никель, содержащий окиси и сульфиды Ni и Zn на полированном Ni	0,91-0,94	0,11
Черный никель на оцинкованном железе	0,89	0,16-0,18
Черный никель два слоя поверх гальванопокрытия из Ni на мягкой стали (α и ϵ после 6-часового погружения в кипящую воду)	0,94	0,07
CuO на Ni (медь в качестве электрода с последующим окислением)	0,81	0,17
Co ₃ O ₄ на серебре (методом осаждения и окисления)	0,90	0,27
CuO на Al методом набрызгивания разбавленного раствора Cu(NO ₃) ₂ на горячую алюминиевую пластину с последующей горячей сушкой	0,93	0,11
Черная медь на Cu методом обработки Cu раствором NaOH и NaClO ₂	0,89	0,17
«Эбанол С» на Cu (промышленная обработка чернением Cu, обеспечивающая покрытия в основном на CuO)	0,90	0,16
CuO на анодированном Al (обработка Al горячим раствором Cu(NO ₃) ₂ —KMnO ₄)	0,85	0,11
Горячая сушка Al ₂ O ₃ —Mo—Al ₂ O ₃ Mo—Al ₂ O ₃ Mo—Al ₂ O ₃ промежуточные слои на Mo (ϵ измеряется при 260°C)	0,91	0,085
Кристаллы PbS на Al	0,89	0,20

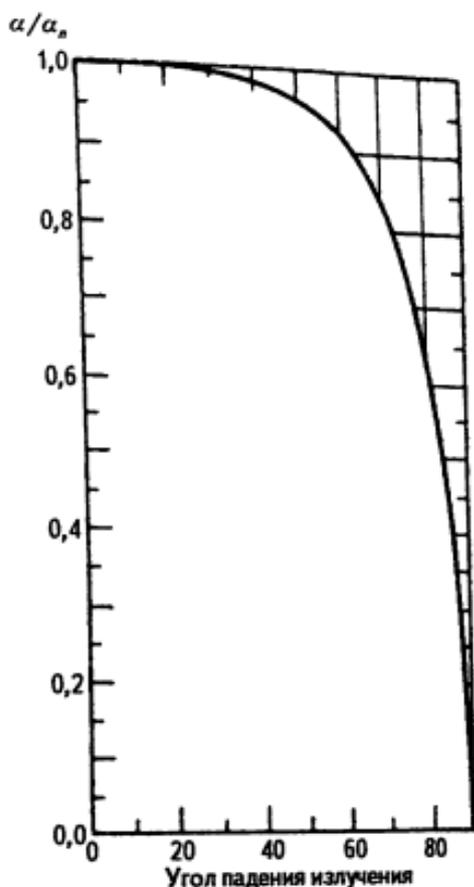


Рисунок 3 – Отношение поглощающей способности в области солнечного спектра к поглощающей способности при нормальном падении солнечного излучения на плоскую поверхность

Данные об угловой зависимости поглощающей способности относительно солнечного излучения для большинства покрытий поглощающих панелей солнечных коллекторов отсутствуют.

Направленная поглощательная способность зачерненных поверхностей (таких, которые используются в солнечных коллекторах) в области солнечного спектра является функцией угла падения излучения на эту поверхность.

Пример зависимости поглощательной способности от угла падения излучения приведен на рисунке 3 [16].

Имеющиеся ограниченные данные позволяют предположить, что селективные поверхности проявляют себя подобным образом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agnihotri O. R., Gupta B. K. Solar Selective Surfaces. Wiley. New York. 1981.
2. Close D. J. Flat-Plate Solar Absorbers: The Production and Testing of Selective Surface for Copper Absorber Plates // Report E.D.7. Engineering Section Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization. Melbourne. Australia, 1962.
3. Cuomo J. J., Woodall J. M., DiStefano T. W. Dendritic Tungsten for Solar Thermal Conversion // In AES Coatings for Solar Collectors Symposium, Electroplaters Society. Ed. G. McDonald. Winter Park. FL, 1976.
4. Duffie J. A., Beckman W. A. Solar Energy Thermal Processes. Wiley. New York, 1974.
5. Harats Y., Kearney D. Advances in Parabolic Trough Technology in the SEGS Plants // paper presented at ASME Meeting. San Diego, 1989.
6. Thornton J. A., Lamb J. A. Evaluation of Cermet Selective Absorber Coatings Deposited by Vacuum Sputtering. Report SERI/STR-225-3040. Solar Energy Research Institute, 1987.
7. Grimmer C. P., Hen K. C., McCreary W. V. A Possible Selective Solar Photothermal Absorber: Ni Dendrites Formed on Al Surfaces by the CVD of MC04 // In: AES Coatings for Solar Collectors Symposium, American Electroplaters Society. ed. G. McDonald. Winter Park. FL, 1976. – P.79.
8. Harding G. L., McKenzie D. L., Window B. The dc Sputter Coating of Solar-Selective Surfaces onto Tubes // J. Vacuum Sci. Technol. V.13, 1976. – P. 1073.

Шашев А.В. – к.т.н., доцент кафедры «Теплогасоснабжение и вентиляция» ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: shashev4@mail.ru.

Герман Е.А. – к.т.н., доцент кафедры «Двигатели внутреннего сгорания» ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: evg.german@mail.ru.

Почекайлов Ю.Ю. – ведущий инженер-проектировщик ООО «Котельный завод «Энергия», E-mail: yan-pochekaylov@yandex.ru.