

Stato dell'arte dei sistemi per il recupero energetico da cascami termici mediante effetto termoelettrico

Elena Fini, Politecnico di Torino

Introduzione

Sin dalla prima metà dell'Ottocento sono note le proprietà termoelettriche di numerosi materiali, ma la bassa efficienza di conversione e i costi spesso elevati hanno limitato per decenni l'espansione del mercato della produzione termoelettrica al di fuori del settore aerospaziale. In passato, nel recupero di energia termica di scarto, sono stati preferiti competitori quali il ciclo di Rankine o il motore Stirling; tuttavia negli ultimi anni, grazie allo studio di nuovi materiali termoelettrici e a un'attenta progettazione, è stato possibile produrre generatori termoelettrici capaci di competere anche nel settore industriale.

La seguente relazione inizierà trattando i concetti fisici alla base dell'effetto termoelettrico e i parametri utilizzati abitualmente per la caratterizzazione dell'efficienza di un materiale termoelettrico; in seguito saranno presentate le *performance* delle principali famiglie di materiali termoelettrici tradizionali e di più recente sviluppo. Per ultimo saranno descritte le potenzialità economiche (raccolte dalle più recenti ricerche sul mercato del settore) dei generatori termoelettrici per il recupero termico industriale, differenti a seconda della temperatura a cui è fornita l'energia termica e del metodo di trasmissione di quest'ultima.

1. La termoelettricità

1.1. L'effetto Seebeck

Una delle manifestazioni della termoelettricità nei materiali è l'effetto Seebeck, grazie al quale è possibile convertire energia termica (anche a bassa temperatura) in energia elettromagnetica. Questo effetto è alla base del funzionamento delle termocoppie (figura 1) e dei generatori termoelettrici.

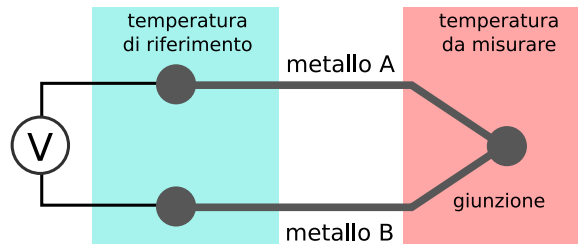


Figura 1: Schema di funzionamento di una sonda a termocoppia; la differenza di potenziale misurata tra i due metalli fornisce informazioni sulla differenza di temperatura tra le zone rossa e azzurra.

Si osserva che, in presenza di un gradiente di temperatura tra gli estremi di due metalli con diverse proprietà conduttive connessi elettricamente, si genera una differenza di potenziale ΔV alle estremità libere degli stessi.

La differenza di potenziale è data da:

$$\Delta V = -S_{AB}\Delta T \quad (1)$$

Dove $S_{AB} = S_B - S_A$ è il coefficiente di Seebeck relativo alla coppia di metalli A e B ed è strettamente dipendente dalla temperatura.

1.2. La figura di merito ZT e il generatore termoelettrico (TEG)

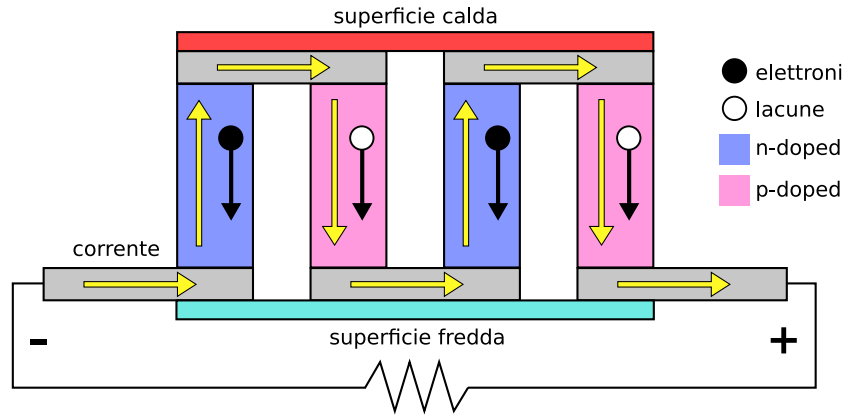


Figura 2: Schema del funzionamento di un generatore termoelettrico, composto di due semiconduttori con diverso *doping*, per la conversione di energia termica in energia elettrica.

Risulta necessario, nella pratica, definire un parametro di usabilità associato ad ogni materiale termoelettrico; si introduce allora la figura di merito adimensionale ZT , definita come:

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\lambda}T \quad (2)$$

Dove S è il coefficiente di Seebeck assoluto, σ la conducibilità elettrica, λ la conducibilità termica e T è la temperatura assoluta.

L'effetto Seebeck può essere utilizzato per la produzione di energia elettrica a partire da una fonte di calore, combinando moduli come quello mostrato in figura 2. È possibile definire un valore di ZT per l'intero modulo, tenendo conto delle proprietà caratteristiche di entrambi i materiali, secondo la seguente relazione [1]:

$$ZT_m = \frac{(S_A - S_B)^2 T_m}{(\sqrt{\sigma_A \lambda_A} + \sqrt{\sigma_B \lambda_B})^2} \quad (3)$$

Dove T_m è la temperatura media tra la superficie calda e quella fredda.

Il coefficiente ZT_m determina la massima efficienza raggiungibile da un generatore termoelettrico, come dato da:

$$\eta_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_2}{T_1}} \quad (4)$$

Accanto all'efficienza, è spesso utile valutare anche il fattore di potenza di un dato materiale termoelettrico:

$$PF = \sigma S^2 \quad (5)$$

Per alti valori del fattore di potenza e a parità di ΔT , si ottiene in output una potenza maggiore (senza che ciò implichi una maggiore efficienza del dispositivo).

2. Tipologie e *performance* dei materiali termoelettrici

Per quanto si è visto nella sezione 1 risulta di fondamentale importanza ricercare materiali con un valore di ZT sempre più elevato. Questo può non essere semplice; i materiali ideali possiedono una bassa conducibilità termica e un'alta conducibilità elettrica, ma le due grandezze sono legate dalla legge di Wiedemann-Franz ed è difficile ottenere un incremento dell'una senza far aumentare anche l'altra.

I migliori materiali attualmente testati e commercializzati hanno uno ZT compreso tra 1 e 2, ma sono in fase di studio e sperimentazione prototipi con ZT fino a 4.

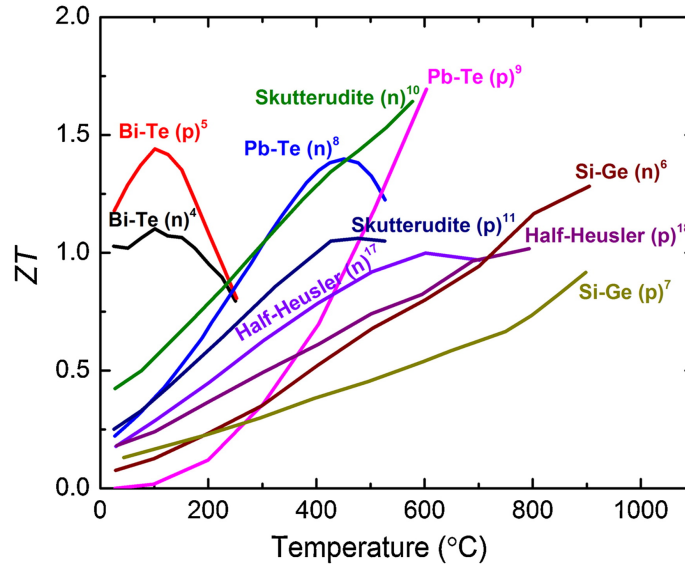


Figura 3: Figura di merito ZT in funzione della temperatura per alcuni dei materiali termoelettrici più studiati negli ultimi anni, in entrambe le condizioni di drogaggio. Fonte: [2]

2.1. Calcogenuri e siliciuri

Negli ultimi cinquant'anni, per il recupero termico e per la refrigerazione il principale materiale usato è stato il tellururo di bismuto (Bi_2Te_3) [3], preferito a causa della buona efficienza mostrata nel *range* delle basse temperature ($ZT \sim 1$) e i costi contenuti delle materie prime. Tuttavia il tellurio è uno degli elementi più rari sulla Terra, il che rende improbabile un suo utilizzo su larga scala.

Nelle applicazioni spaziali si è invece consolidato l'utilizzo di leghe silicio-germanio (SiGe), più costose, che operano ottimalmente nel *range* 800 – 1300 K e mantengono uno ZT non superiore a 0.65 in entrambe le condizioni di *doping* (ma raggiungono prestazioni nettamente migliori nel caso di materiali nanostrutturati) [4][5].

2.2. Nuovi materiali e nanostrutture

Sono correntemente oggetto di studio le proprietà termoelettriche di altre famiglie di materiali, quali le fasi di Zintl e le skutteruditi. Particolarmente promettenti risultano Zn_4Sb_3 [6] e le skutteruditi [7], con valori di ZT in laboratorio che superano la soglia definita critica per l'usabilità del materiale ($ZT = 1$) rispettivamente alle alte e alle medie temperature.

Nuove ricerche e simulazioni numeriche mostrano inoltre che l'utilizzo delle nanotecnologie può portare significativi miglioramenti di ZT (si veda ad esempio i risultati ottenuti in [8], in cui sono stati studiati cristalli misti MoS_2/WS_2 nella configurazione di *nanoribbons*, con uno ZT previsto di 5.5).

Tuttavia, molti di questi rami di ricerca sono ancora fermi allo stadio teorico e in generale la produzione di materiali nanostrutturati non è ancora accessibile alle industrie, se non in pochi settori di nicchia.

3. Il recupero termico nei processi industriali

Per decenni le uniche applicazioni dei generatori termoelettrici sono state nel settore aerospaziale, o in ogni applicazione che richiedesse l'alimentazione di sensori e dispositivi in aree remote, non connesse alla rete e dove la manutenzione fosse difficoltosa.

Tuttavia, a causa della pressione data congiuntamente dalla necessità di diminuire l'impatto ambientale della produzione di energia e dal crescente costo dei combustibili fossili, di recente sono state messe in luce numerose opportunità di integrazione dei generatori termoelettrici anche nei processi industriali.

3.1. Quantità e qualità dell'energia termica disponibile per il recupero

Non tutte le fonti di calore sono ottimali allo sfruttamento tramite generatore termoelettrico. Infatti, materiali con ZT dell'ordine di quelli attualmente disponibili non sono efficienti alle basse temperature. Inoltre, la superficie calda del generatore potrebbe essere danneggiata da eventuali fumi corrosivi presenti nell'ambiente in cui deve essere recuperato il calore (da questo problema nasce un'altra branca di ricerca, dedicata allo sviluppo di ceramiche opportunamente resistenti ma che mantengano condizioni di conducibilità termica tali da non compromettere le prestazioni del materiale termoelettrico).

In [9] è stato studiato l'eventuale inserimento di TEG per il recupero termico nell'industria americana. Le fonti di energia termica considerate sono i gas di scarico provenienti da vari processi industriali; i settori a cui è stata dedicata particolare attenzione sono:

- **Caldaje in ambienti commerciali e industriali:** nonostante l'abbondanza di calore di scarto e la buona composizione chimica dei gas che lo veicolano, le basse temperature non risultano promettenti in vista di un efficiente recupero con TEG.
- **Industria vetraria:** la temperatura dei gas di scarico provenienti dai forni varia a seconda del tipo di combustione implementata. Si va dai 450°C di un

bruciatore rigenerativo ai 1425°C dei moderni bruciatori a ossigeno. Quest'ultimo genere di forni industriali è dunque quello che offre più opportunità all'utilizzo di generatori termoelettrici; tuttavia questi gas contengono pericolose frazioni di sostanze corrosive, la cui composizione varia a seconda del tipo di vetro e della sua lavorazione.

- **Industria metallurgica:** le temperature vanno dai 250/500°C dei gas di scarico dei forni per la fusione di ferro e acciaio (temperature molto inferiori a quella del forno, poiché buona parte del calore di scarto è già efficientemente recuperato nel pre-riscaldamento delle materie prime) alle 750/900°C tipiche della lavorazione dell'alluminio; in particolare, i fusori dell'alluminio disperdono circa il 22% dell'energia prodotta sotto forma di calore a 750°C (temperatura ottimale per il termoelettrico) ma producono gas di scarico ricchi di impurità.

Un'altra possibilità è quella di recuperare il calore disperso per radiazione da materiali incandescenti (alluminio o acciaio, ad esempio) durante il raffreddamento, anche se il rischio della presenza di particolati nell'ambiente di lavoro rimane una sfida tecnica nella produzione dei materiali che costituiscono gli scambiatori di calore del TEG [10].

In [11] è stato studiato un prototipo di area 0.25m² basato su giunzioni Bi₂Te₃ drogate p ed n; il TEG è stato utilizzato per recuperare energia termica dalle colate di silicio incandescente a 1450°C in una fabbrica metallurgica (figura 4). I dati raccolti sono stati utilizzati per convalidare un modello matematico, con cui in seguito sono state fatte previsioni sulla potenza generata al variare del design e della posizione del generatore rispetto alla fonte di calore.



Figura 4: Generatore termoelettrico per recuperare energia termica dal raffreddamento del silicio.
Fonte: [11]

Il prototipo ha generato un picco di potenza pari a 40.5W, ma considerazioni teoriche mostrano che in condizioni ottimali il picco raggiungerebbe i 97.5W. La massima differenza di temperatura misurata tra le superfici fredda e calda del TEG è stato di circa 100K, come mostrato in figura 5.

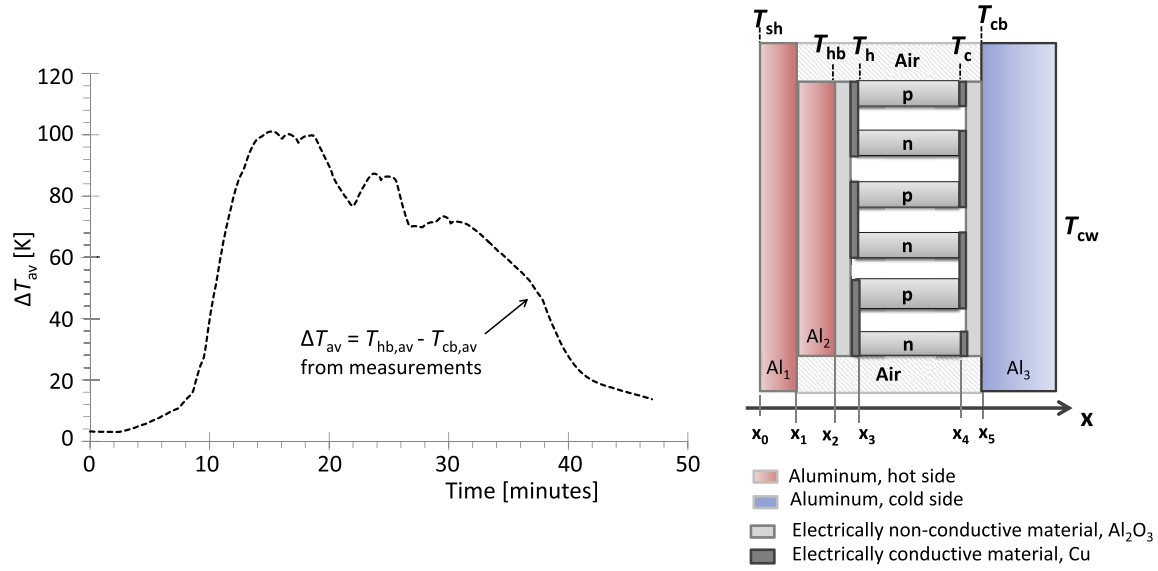


Figura 5: A sinistra: andamento della differenza di temperatura tra le superfici fredda e calda del generatore in funzione del tempo. I valori sono medie ottenute dalle misure effettuate su diversi cicli di colate. A destra: schema del prototipo TEG utilizzato. Fonte: [11]

Sempre nell'ambito dell'industria metallurgica, dove le alte temperature di fusione dei metalli permettono buone prestazioni, il *VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (BFI Research Institute)* sta sperimentando l'utilizzo di TEG per il recupero dell'energia termica dispersa durante la laminazione a caldo dell'acciaio (figura 6), con una percentuale di recupero prevista del 4 – 6% [2].

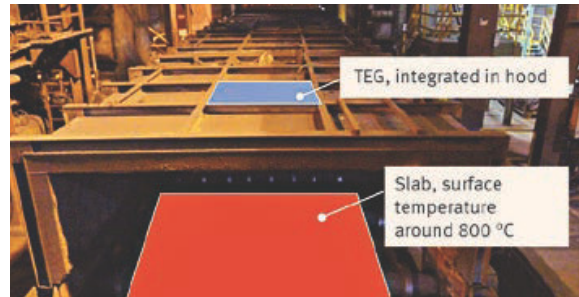


Figura 6: Ipotetico posizionamento di un generatore termoelettrico per recuperare energia termica lungo una linea di laminazione a caldo. Fonte: [2]

Infine, sono degne di nota anche le applicazioni in ambito *automotive* per il recupero del calore dai gas di scarico; si stima che l'utilizzo di sistemi termoelettrici (eventualmente accoppiati con altri sistemi di recupero) in serie al convertitore catalitico possa diminuire il consumo di carburante nelle automobili fino al 5% [2]. Per questo motivo ha recentemente preso il via un progetto europeo finanziato, tra gli altri, da *Jaguar Land Rover* e *Ford*, con lo scopo di recuperare fino a 300W di energia termica da utilizzare nella circuiteria di bordo o in un motore ibrido (figura 7).

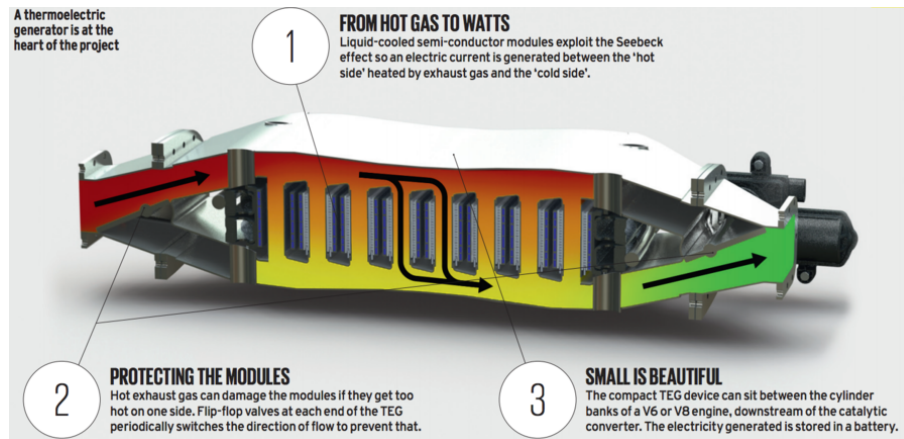


Figura 7: Schema di un generatore, da inserire in serie al catalizzatore, per il recupero termico dei gas di scarico nelle automobili. Fonte: <https://www.autocar.co.uk/car-news/design/jlr-led-project-recover-waste-exhaust-heat-5-economy-boost>

3.2. Confronto con altre tecnologie

In figura 8 è stata messa a confronto l'efficienza di ipotetici generatori termoelettrici a diversi valori di ZT con le principali tecnologie già in uso per la produzione di energia e il recupero termico in applicazioni industriali.

Si osserva che è altamente improbabile che i generatori termoelettrici possano competere - almeno in termini di efficienza - nell'immediato futuro con le tecnologie già esistenti (ciclo di Rankine organico o motore Stirling), se non in settori in cui l'efficienza sia trascurabile in favore di altre caratteristiche tipiche del termoelettrico: assenza di parti in movimento, nessuna necessità di manutenzione, scalabilità e bassi costi di installazione.

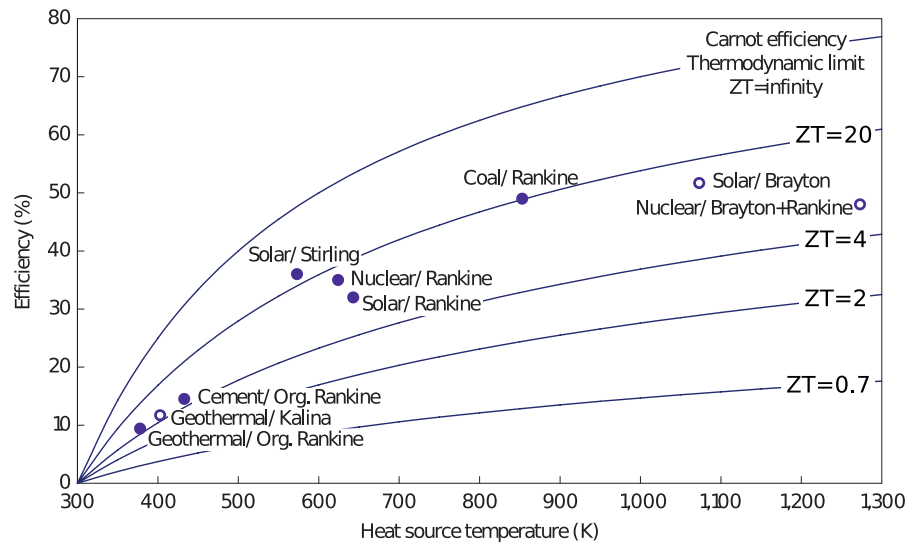


Figura 8: Grafico che mostra l'andamento dell'efficienza di un materiale termoelettrico con ZT fissato in funzione della temperatura. Per un confronto è indicata anche l'efficienza di altri generatori termomeccanici, in corrispondenza della relativa temperatura di lavoro ottimale. Fonte: [12]

Tuttavia, è noto che l'efficienza dei sistemi di conversione tradizionale dipende dalle condizioni di carico (ossia dal *range* di potenza prodotta). Al contrario, proprio per la loro natura, i generatori termoelettrici mantengono la stessa efficienza a scale diverse e risultano quindi altamente convenienti (anche senza valori straordinari di ZT) nelle applicazioni in cui la potenza termica a disposizione per il recupero sia al di sotto di una soglia critica ($\sim 150\text{kW}$).

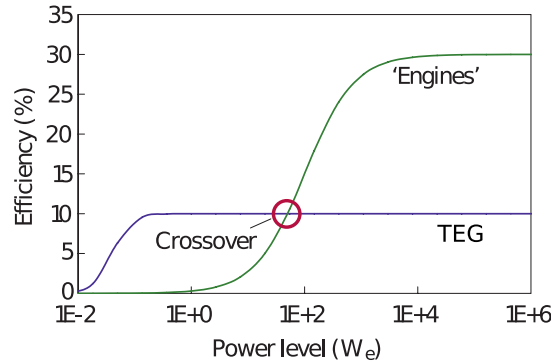


Figura 9: Correlazione qualitativa tra efficienza e dimensioni (in termini di potenza in *output*) dei materiali termoelettrici e dei sistemi meccanici tradizionali. Fonte: [12]

4. Considerazioni sullo stato attuale del mercato

4.1. Impatto ambientale ed economico del termoelettrico

I dispositivi termoelettrici potrebbero senza dubbio inserirsi nel panorama più ampio delle energie rinnovabili e dell'*energy harvesting*. Nonostante le basse potenze recuperabili con buona efficienza da questa tecnologia, esse non possono essere trascurate in un futuro in cui la progettazione accurata di impianti e dispositivi sarà mirata alla minimizzazione dei consumi.

Tuttavia, alcune famiglie di materiali termoelettrici sono tossiche [2]. Questo è il caso ad esempio del PbTe, che nonostante le ottime prestazioni in laboratorio non vedrà probabilmente mai un proprio utilizzo su larga scala proprio a causa delle regolamentazioni restrittive legate alla sua tossicità.

Per quanto riguarda l'aspetto economico, in [13] è presentata un'analisi dettagliata dei costi relativi a un generatore termoelettrico nell'ipotesi di calore fornito a costo zero (ossia il caso del recupero termico); l'analisi tiene conto dei costi dei materiali termoelettrici, di quelli utilizzati per le superfici di scambio termico e della fabbricazione del generatore. Lo studio utilizza un nuovo parametro G per misurare in $\$/W$ la commerciabilità dei materiali, calcolato come [14]:

$$G = \frac{4}{(S_n - S_p)^2 \sigma \Delta T^2} \frac{(m+1)^2}{m} \left(C_v L^2 + C_s L + \frac{C_{st} U L}{F} \right) \quad (6)$$

Dove:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_n, S_p = \text{coefficienti di Seebeck delle giunzioni drogate n e p} \\ \sigma = \text{conducibilità elettrica} \\ m = \text{rapporto tra la resistenza del carico e quella del generatore} \\ C_v, C_s = \text{costo Per volume e per area del materiale} \\ C_{st} = \text{costo dello scambiatore di calore} \\ U = \text{coefficiente di scambio termico dello scambiatore di calore} \\ L = \text{lunghezza dei segmenti di un singolo modulo TE} \\ F = \text{fattore di riempimento, rapporto tra l'area di materiale TE e l'area totale} \end{array} \right.$$

Come è evidente, nella realizzazione pratica di un generatore termoelettrico destinato ad essere commercializzato non si può semplicisticamente tenere conto solo della figura di merito ZT e dell'efficienza di conversione.

Per quanto evidenziato in [13], nel *range* delle basse temperature i migliori risultati sono ottenuti dal Bi_2Te_3 , se si esclude il caso in cui sia nanostrutturato. Per le temperature medio-alte, invece, sono di particolare interesse ($G < \$6/\text{W}$) i siliciuri, le skutteruditi e le leghe *Half-Heusler*.

Pur non risultando, dopo un opportuno confronto con i costi delle tecnologie già esistenti, un buon candidato per la produzione di energia elettrica, il generatore termoelettrico risulta competitivo rispetto ai sistemi per il recupero del calore di scarto. Ad esempio alle medio-basse temperature sono presenti competitori quali il ciclo Rankine organico, per il quale è stato stimato un costo di $\$4 - 5/\text{W}$; questo valore è comparabile a quello di alcune famiglie di materiali termoelettrici.

4.2. Prodotti disponibili sul mercato

Alphabet, azienda americana tra le più importanti nel settore del recupero termico con TEG, distribuisce *PowerCard- γ^{TM}* , un generatore che sfrutta materiali termoelettrici quali la tetraedrite e i siliciuri di magnesio ed è alla base di quasi tutti gli altri prodotti di *Alphabet*, utilizzati per recuperare energia sia in ambito industriale sia in ambito automobilistico.

Nel 2016 l'ottimalità della combinazione dei materiali proprietari di *Alphabet* è stata verificata dal *Fraunhofer Institute for Physical Measurement Techniques IPM*; come riportato sul sito dell'azienda, durante i test di laboratorio la *PowerCard- γ^{TM}* ha generato $\sim 9\text{W}$ con un'efficienza del 5% e temperature alle giunzioni calda e fredda rispettivamente di 400°C e 100°C . Per effettuare un paragone, nelle stesse condizioni altri materiali quali skutteruditi e composti bismuto-tellurio hanno generato potenze al di sotto dei 6W.

Oltre ai buoni risultati ottenuti sul piano tecnico, i materiali di *Alphabet* si caratterizzano anche per i costi molto più accessibili e per l'abbondanza in natura (si ricordi che uno dei principali ostacoli alla commercializzazione di alcuni materiali termoelettrici è la rarità degli elementi che li costituiscono).

In Europa, invece, *RGS Development* commercializza *Thermagy $^{\text{TM}}$* , un generatore termoelettrico ottimizzato per recuperare energia alle alte temperature tipiche

dell'industria metallurgica. I materiali utilizzati sono basati sulla classica famiglia di composti dei siliciuri (in particolare, SiGe) ma nanostrutturati tramite un procedimento brevettato.

Degna di nota è infine anche *Phononic* che, pur essendosi specializzata nella refrigerazione e nel *micro-harvesting* tramite effetto termoelettrico, offre moduli termoelettrici su misura per l'utilizzo in ambito industriale, sulla base di materiali sotto licenza esclusiva dell'Università dell'Oklahoma.

5. Conclusioni

Le possibilità di applicazione del generatore termoelettrico per il recupero termico in ambito industriale sono molteplici, non solo per quanto riguarda il calore dei gas di scarico ma anche per il calore radiativo emesso durante il raffreddamento di materiali ad alte temperature. La scalabilità e i bassi costi di installazione e manutenzione potrebbero senza dubbio favorire questo tipo di generatori, là dove le prestazioni e i costi di produzione sono comparabili a quelli delle principali tecnologie già presenti sul mercato.

La figura di merito ZT e l'efficienza associate a un dato materiale si rivelano insufficienti a descrivere completamente l'usabilità e la commerciabilità di un prodotto; tenendo conto di altri fattori, è plausibile che anche materiali con valori di ZT non eccezionali ma con un basso costo delle materie prime o dei processi di manifattura risultino competitivi rispetto alle alternative disponibili.

In generale, si può affermare che il settore del termoelettrico è di grande interesse sia per il mondo accademico sia per le aziende che si occupano di *energy harvesting*, con alcuni esempi di prodotti già commercializzati con successo e numerose sperimentazioni attualmente in corso presso università ed enti di ricerca.

Riferimenti bibliografici

- [1] Xiao Zhang e Li-Dong Zhao. «Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity». In: *Journal of Materiomics* 1.2 (2015), pp. 92–105.
- [2] FIZ Karlsruhe - Leibniz-Institut. *Thermoelectrics: power from waste heat*. 2016. URL: <http://www.bine.info/en/publications/themeninfos/publikation/thermoelektrik-strom-aus-abwaerme/>.
- [3] H. Julian Goldsmid. «Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation». In: *Materials* 7.4 (2014), pp. 2577–2592.
- [4] X. W. Wang et al. «Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy». In: *Applied Physics Letters* 93.19 (2008).
- [5] Giri Joshi et al. «Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys». In: *Nano Letters* 8.12 (2008), pp. 4670–4674.
- [6] Tianhua Zou et al. «Recent Developments in β -Zn4Sb3 Based Thermoelectric Compounds». In: *Journal of Nanomaterials* (2015).
- [7] G. Rogl e P. Rogl. «Skutterudites, a most promising group of thermoelectric materials». In: *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 4 (2017), pp. 50–57.
- [8] Zhongwei Zhang et al. «A theoretical prediction of super high-performance thermoelectric materials based on MoS₂/WS₂ hybrid nanoribbons». In: *Scientific Reports* (ott. 2016).

-
- [9] Terry Hendricks e William T. Choate. «Engineering Scoping Study of Thermoelectric Generator Systems for Industrial Waste Heat Recovery». In: (ott. 2006). DOI: 10.2172/1218711.
 - [10] Arvind Thekdi e Sachin U. Nimbalkar. «Industrial Waste Heat Recovery - Potential Applications, Available Technologies and Crosscutting R&D Opportunities». In: (2015). DOI: 10.2172/1185778.
 - [11] Marit Takla Børset et al. «Exploring the potential for waste heat recovery during metal casting with thermoelectric generators: On-site experiments and mathematical modeling». In: *Energy* 118 (2017), pp. 865–875.
 - [12] Cronin B. Vining. «An inconvenient truth about thermoelectrics». In: *Nature Materials* 8 (2009), pp. 83–85.
 - [13] Saniya LeBlanc et al. «Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), pp. 313–327.
 - [14] Shannon K. Yee et al. «\$ per W metrics for thermoelectric power generation: beyond ZT». In: *Energy Environ. Sci.* 6 (9 2013), pp. 2561–2571.