

Renata SULIMA

## EKOLOGICZNE CHŁODZIARKI MAGNETYCZNE

**STRESZCZENIE** *Artykuł opisuje cykl przemiany energii w materiałach magnetokalorycznych, prototypy wybranych konstrukcji układów chłodzących, ich wady i zalety. Przedstawiono również tło polityczne i warunki środowiskowe wymagane przez UE w stosunku do urządzeń chłodniczych i klimatyzacyjnych.*

**Słowa kluczowe:** *chłodzenie magnetyczne, materiały magnetokaloryczne, magnesy trwałe, analiza polowa 2D i 3D*

### 1. WSTĘP

---

W trosce o klimat Unia Europejska podjęła bardzo radykalne działania w kwestii urządzeń chłodniczych, które wykorzystują do działania syntetyczne czynniki chłodnicze. Substancje te zasadniczo należą do dwóch grup: pierwsze to substancje zubażające warstwę ozonową drugie to fluorowane gazy cieplarniane. Ponadto zauważyć należy, że urządzenia chłodnicze zanieczyszczają środowisko nie tylko substancjami chłodzącymi, ale również poprzez znaczne zużycie energii elektrycznej potrzebnej do ich działania. Z tego względu UE postanowiła stopniowo zmieniać rynek urządzeń chłodniczych, przez wycofywanie

---

**dr inż., Renata SULIMA**  
e-mail: r.sulima@iel.waw.pl

Zakład Maszyn Elektrycznych  
Instytut Elektrotechniki

substancji chlorofluorowęglowodorowych (HCFC), głównie popularne R22. Już od stycznia 2010 r. nie można stosować tzw. świeżych czynników chłodniczych HCFC tzn. nowych pochodzących od producenta (można stosować tylko z recyklingu), a od stycznia 2015 r. nie można będzie stosować ich w ogóle [6]. Takie postanowienia stwarzają konieczność wykorzystania nowych technik chłodzenia odkrytych kilkanaście czy też kilkadziesiąt lat temu, a do tej pory nie stosowanych na skalę przemysłową.

Jedną z nich jest chłodzenie magnetyczne odkryte w roku 1881 przez Warburga [2, 9]. Chłodzenie magnetyczne oparte jest na zjawisku magnetokalorycznym opisanym w 1918 roku przez zespół badaczy Wiessa i Piccarda. Pierwsze próby praktycznego wykorzystania tego efektu były w chłodziarce laboratoryjnej (niskich temperatur rzędu kilku kelwinów) do skraplania helu w latach dwudziestych XX w. skonstruowanej przez Debye i Giauque. Kilka lat później w 1933 Giauque z MacDougall potwierdzili eksperymentalnie tę metodę chłodzenia. Więc od lat trzydziestych ubiegłego wieku chłodziarki magnetyczne stały się standardowym wyposażeniem techniki niskich temperatur z zakresu od kilku do setnych części kelwina czy też w zaawansowanych aplikacjach do tysięcznych części kelwina [2].

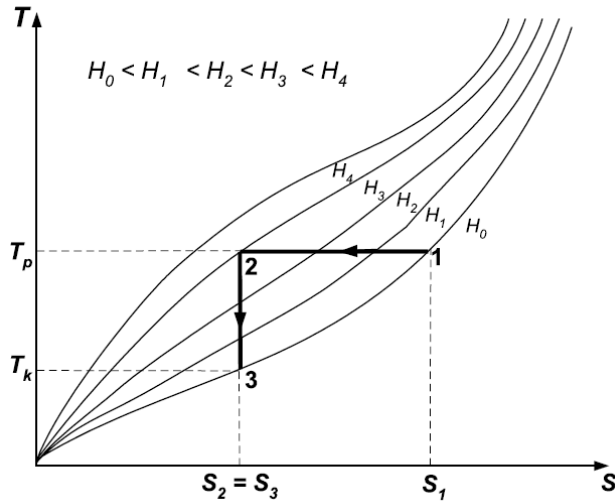
## 2. PROCESY FIZYCZNE PODCZAS CHŁODZENIA MAGNETYCZNEGO

---

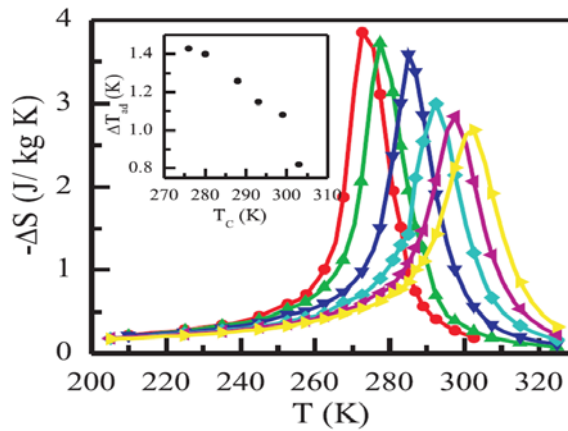
Efekt magnetokaloryczny (*magnetocaloric effect* MCE) [5] – jest to proces termodynamiczny, w którym zmiany temperatury materiału paramagnetycznego są następstwem cyklicznie zmieniającego się zewnętrznego pola magnetycznego. Proces obniżenia temperatury wynika z uporządkowania dipoli w paramagnetyku, co jest połączone z obniżeniem entropii.

Chłodzenie zachodzi w dwóch etapach:

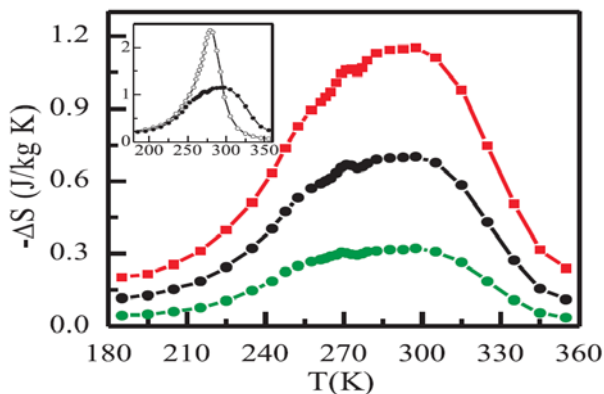
- pierwszym jest izotermiczne namagnesowanie materiału, podczas którego wzrasta natężenie pola magnetycznego od  $H_0$  do  $H_3$  (rys.1, proces 1-2); w trakcie namagnesowania dipole paramagnetyka układają się równolegle do kierunku natężenia zewnętrznego pola magnetycznego i entropia materiału maleje od  $S_1$  do  $S_2$ ; w wyniku namagnesowania do otoczenia zostaje przekazane ciepło w ilości  $q = T_p(S_1 - S_2)$  proporcjonalnej do pracy wykonanej przez pole magnetyczne;
- drugi etap to adiabatyczne rozmagnesowanie paramagnetyka do wartości natężenia pola  $H_0$ , podczas którego występuje spadek temperatury materiału od temperatury początkowej  $T_p$  do temperatury końcowej  $T_k$  (rys. 1, proces 2-3).



Rys. 1. Proces adiabatyicznego rozmagnesowania [6]



Rys. 2. Efekt magnetokaloryczny zachodzący w związku (ang. perovskite oxide material  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1.05}\text{O}_3$ ) przy wzroście  $x$  (od lewej do prawej od  $x = 0,0375$  do  $x = 0,09$ ). Rysunek wewnątrz pokazuje odpowiadające temperatury przemiany adiabatyicznej. Pomiaru wykonano przy zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji  $B = 1 \text{ T}$ , zmiana entropii  $\Delta S$  mierzona jest pośrednio przez pomiar namagnesowania zaś przyrost temperatury  $\Delta T_{\text{ad}}$  mierzony jest bezpośrednio [4, 7]



Rys. 3. Efekt magnetokaloryczny w związku (ang. perovskite oxide material  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,1$ )) przy wzroście indukcji zewnętrznego pola magnetycznego od 0,5; 1,2; 1,6 T (krzywe odpowiednio od dołu do góry) [4, 7]

Temperatura paramagnetyka po rozmagnesowaniu jest dana wyrażeniem:

$$T_k = T_p \sqrt{1 - \frac{\mu_0 C H_0^2}{c_H T_0^2}}$$

w którym:

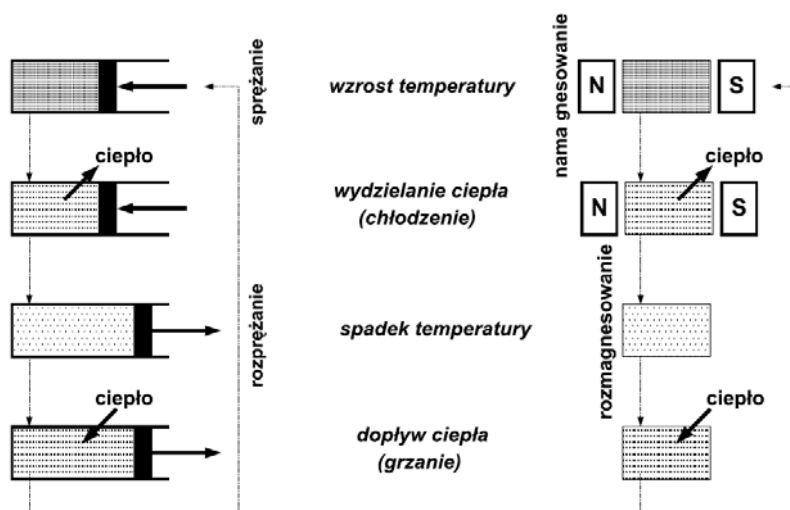
- $H_0$  – początkowe natężenie pola magnetycznego,
- $C$  – stała materiałowa Curie-Weissa,
- $c_H$  – ciepło właściwe paramagnetyka przy stałym natężeniu pola magnetycznego  $H$ ,
- $\mu_0$  – przenikalność magnetyczna próżni.

Proces chłodzenia magnetycznego można porównać z procesem sprężania i rozprężania gazu. Izotermiczne namagnesowanie to odpowiednik izotermicznego sprężania, natomiast adiabaticzne rozmagnesowanie jest odpowiednikiem izentropowego rozprężania gazu (rys. 4).

W celu zwiększenia wydajności MCE (efektu magnetokalorycznego) [1] w chodziarkach magnetycznych stosuje się proces regeneracji. Zwykle wykorzystuje się dwa rodzaje regeneratorów: pasywne i aktywne.

Regenerator pasywny [8] – jest to urządzenie termiczne, które przenosi ciepło pomiędzy częściami termodynamicznego regeneracyjnego obiegu chłodniczego w przeciwnych kierunkach (z ciepłego odbiornika do zimnego źródła i z zimnego źródła do ciepłego odbiornika). Kiedy gaz (nośnik ciepła) o wysokiej

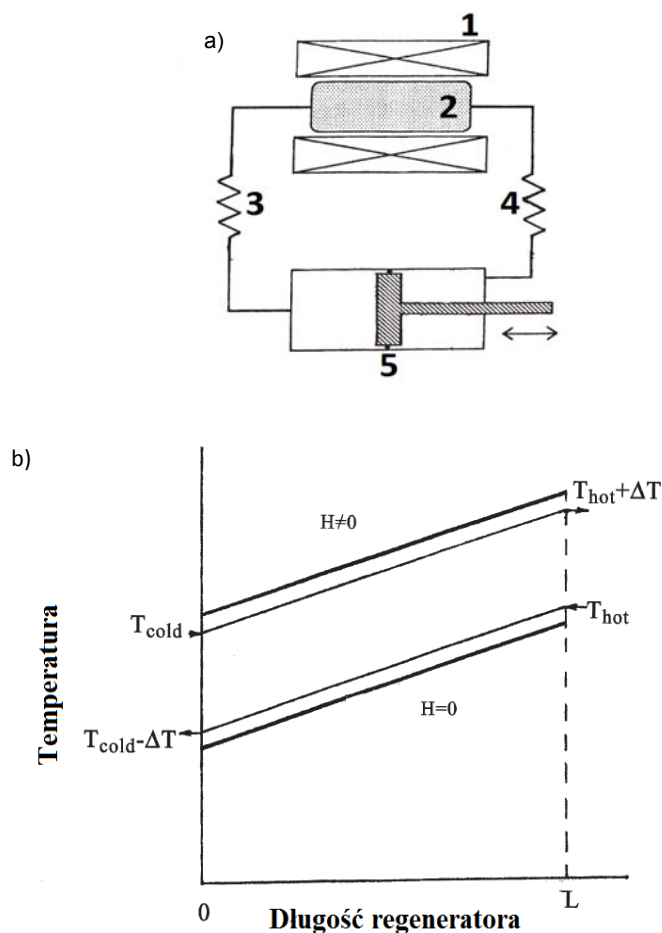
temperaturze i wysokim ciśnieniu przechodzi przez regenerator to regenerator absorbuje ciepło od gazu. Gaz się ochładza i rozpręża; w przeciwnym kierunku kiedy przez regenerator przechodzi zimny i rozprężony gaz, to pobiera on ciepło z regeneratora. Regenerator służy rozszerzaniu zakresu temperaturowego chłodziarki oraz zwiększeniu wydajności chłodziarki ponieważ zakres temperatur otrzymywany z procesu adiabatycznego jest niewystarczający do otrzymania satysfakcjonującego spadku temperatury. W regeneratorach pracujących powyżej 50 K (górny próg dwu-stopniowej kriochłodziarki Gifforda-McMahona) zwykle używany jest brąz lub stal nierdzewna. Dla chłodziarek o niższych temperaturach regeneratorem jest ołów.



Rys. 4. Porównanie obiegu parowo-sprężarkowego i procesu obiegu chłodzenia magnetycznego [6]

Aktywny Regenerator Magnetyczny AMR (*Activ Magnetic Regenerator*) [8] – w urządzeniach z AMR materiał magnetyczny służy nie tylko jako czynnik chłodniczy zmieniający temperaturę pod wpływem magnesowania i rozmagnesowania, ale również jako regenerator dla nośnika ciepła.

Typowa chłodziarka wyposażona w AMR powinna zawierać następujące elementy (rys. 5): magnes lub elektromagnes, regenerator z materiałem magnetycznym, wymienniki ciepła: gorący i zimny, tłok lub inne urządzenie pozwalające na przemieszczanie nośnika ciepła w obie strony przez regenerator. Cykl AMR zawiera dwa etapy adiabatyczne (magnesowanie, rozmagnesowanie) i dwa etapy bez zmiany pola magnetycznego odpowiadające przepływowi nośnika ciepła przez regenerator.



**Rys. 5. Schemat lodówki z AMR (a):** (1) magnes, (2) regenerators z materiałem magnetycznym, (3) zimny wymiennik ciepła, (4) ciepły wymiennik ciepła, (5) tłok

**Uprozczone krzywe temperatury wewnątrz regeneratora AMRR (b):** linia gruba – materiał magnetyczny, linia cienka nośnik – ciepła [8]

### 3. WYBRANE PROTOTYPY CHŁODZIAREK MAGNETYCZNYCH

Od odkrycia efektu magnetokalorycznego minęło prawie sto trzydzieści lat, w ciągu których powstało kilkadziesiąt prototypów urządzeń chłodzących działających w temperaturach pokojowych, jednak nadal nie ma rozwiązania na skalę

przemysłową. W ostatnich dziesięciu latach powstało wiele opracowań dotyczących głównie materiałów zawierających gigantyczny efekt magnetokaloryczny w temperaturach pokojowych. Więc do ostatecznego rozwiązania problemu pozostało niewiele czasu.

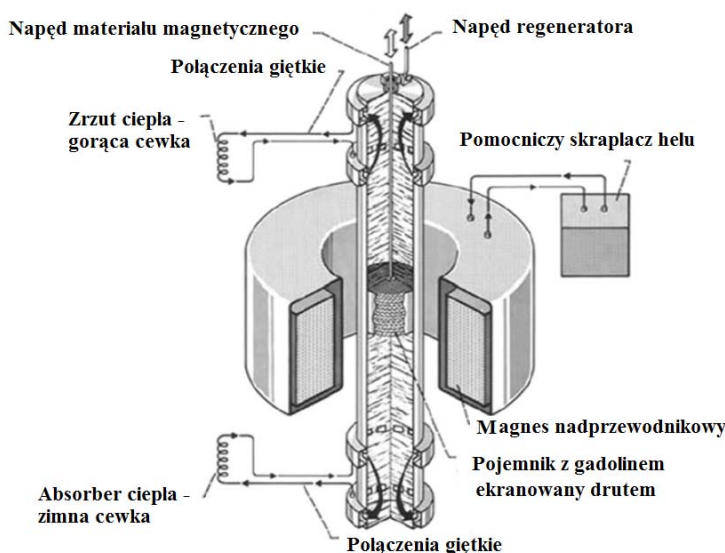
### 3.1. Chłodziarki pierwszej generacji

Pierwsze chłodziarki magnetyczne były stosowane w fizyce niskotemperaturowej. Chłodziarki wykorzystywały zwykle sole paramagnetyków do otrzymywania subkelwinowych temperatur.

Pierwsza generacja chłodziarek magnetycznych działających w temperaturach bliskich temperaturom pokojowym charakteryzowała się następującymi cechami: wykorzystaniem magnesów nadprzewodzących oraz pracą z niską częstotliwością przemian adiabatycznych.

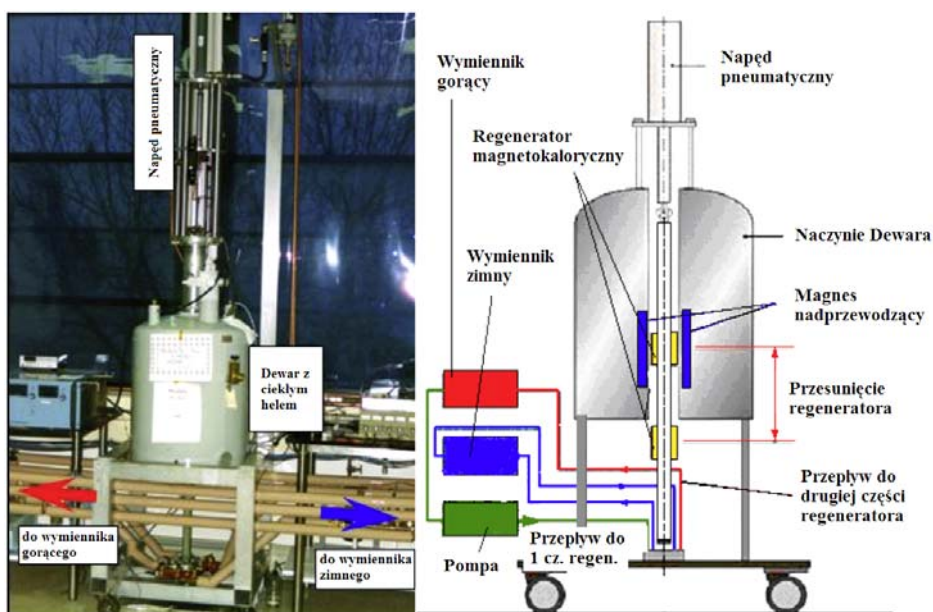
Wykonano również kilka projektów urządzeń wykorzystujących magnesy trwałe, lecz z powodu słabego pola magnetycznego ówczesnych magnesów sprawność tych chłodziarek była bardzo niska.

Przełomowym momentem było zbudowanie przez Browna (1976) magnetycznej pompy ciepła pracującej w temperaturze pokojowej. Urządzenie zawierało magnesy nadprzewodnikowe chłodzone ciekłym helem, które wytwarzały pole magnetyczne o indukcji 7 T.



Rys. 6. Pierwsza pompa ciepła pracująca w temperaturze pokojowej zbudowana przez Browna (1976) [9]

Całość pracowała w temperaturach 273 K do 320 K co maksymalnie dawało różnicę pomiędzy źródłem ciepła a odbiornikiem ciepła 47 K. Taką różnicę temperatur otrzymywano po 50 cyklach magnesowania i rozmagnesowania. Zasada działania maszyny Browna oparta jest na cyklu magnetycznym Stirlinga, w którym stos materiału magnetokalorycznego złożonego z płytek gadolinowych o grubości 1 mm jest przesuwany wzdłuż pola magnetycznego. Cieczą roboczą w urządzeniu była mieszanina alkoholu etylowego (20%) i wody. Po pierwszych testach prototypu zwiększono maksymalną różnicę temperatur stosu do 80 K jednakże moc chłodząca i sprawność pozostawały niskie.



**Rys. 7. Chłodziarka magnetyczna prezentowana przez laboratorium AMES we współpracy z korporacją astronautyczną w 1997 roku [9]**

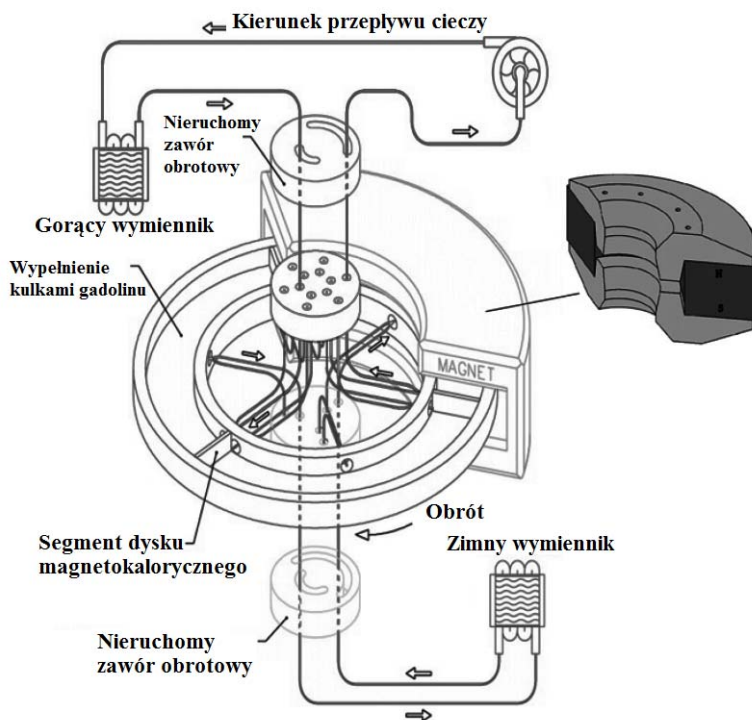
Chłodziarka AMES (rys. 7) była znacznym osiągnięciem gdyż działała bez awarii ponad 5000 godzin w ciągu 18 miesięcy w porównaniu z wcześniejszymi modelami, które pracowały zaledwie kilka dni. Chłodziarka była wyposażona w magnesy nadprzewodzące, które wytwarzały pole magnetyczne o indukcji ponad 5 T. Jako materiał magnetokaloryczny wykorzystano gadolin w formie kulek o wymiarach 0,15 x 0,3 [mm] upakowanych w bryle regeneratora. Maksymalna moc chłodzenia wynosiła 600 W, maksymalny COP (współczynnik wydajności *Coefficient of Performance*) w obiegu Carnota wynosił 60%. Otrzymano maksymalny przyrost temperatury 38 K, w przedziale pomiędzy 274-312 K.



### 3.2. Chłodziarki drugiej generacji

Od 1997 kiedy to Pecharsky i Gschneider odkryli gigantyczny efekt magnetokaloryczny w związku  $Gd_5Si_2Ge_2$  oraz w kilku innych związkach między-metalicznych, zainteresowanie chłodzeniem magnetycznym nagle wzrosło.

Druga generacja chłodziarek magnetycznych określona jest dwoma kryteriami: pierwszym jest nagły wzrost liczby prototypów, drugim zmiany w kryteriach technicznych jak np. wyższa częstotliwość pracy, zastosowanie silniejszych magnesów a także wykorzystanie wirującego elementu chłodzącego. Ponadto dla chłodziarek drugiej generacji opracowuje się specjalne materiały magnetokaloryczne dopasowane do danego urządzenia.

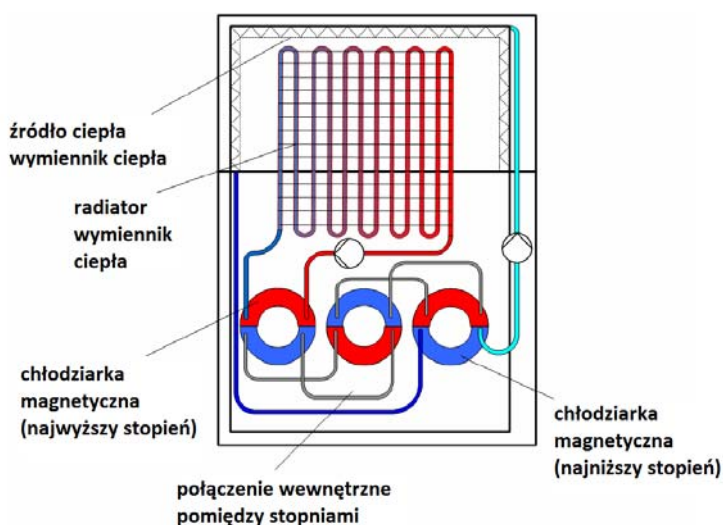


Rys. 8. Pierwsza na świecie lodówka magnetyczna z wirującym elementem magnetokalorycznym zbudowana przez Zimma (2005, 2006) [9]

Pierwsza na świecie lodówka zawierająca magnesy trwałe (rys. 8) powstała w 2001 roku. Działanie jej oparte jest na wirującym dysku magnetokalorycznym umieszczonym w statycznym polu magnetycznym wytwarzanym przez zespół magnesów neodymowych połączonych z rdzeniem stalowym. Połączenie

to zwiększyło wartość indukcji magnetycznej w szczelinie powietrznej do 1,5 T. Maszyna zawierała specjalne obrotowe zawory do wstrzyknięć i dystrybucji nośnika ciepła. Cieczą roboczą była woda ze specjalnymi inhibitorami. W tym przypadku wirujący dysk podzielony był na trzy sektory wypełnione materiałem magnetokalorycznym w postaci kulek o średnicy 0,25 – 0,5 mm. Dysk magnetokaloryczny wirował w zmieniającym się polu magnetycznym (obszary o wysokiej i niskiej wartości indukcji). Prototyp pracował bezgłośnie w zakresie częstotliwości 0,5 – 4,0 Hz. Po badaniach okazało się że wydajność chłodzenia zmniejsza się ze wzrostem zakresu temperatur i zmniejszeniem się przepływu. Urządzenie osiągnęło 50 W maksymalnej mocy chłodzenia, co w zupełności wystarcza do nowoczesnych lodówek domowych. Rozpiętość zakresu temperatur wynosiła 25 K.

Tura i Rowe zbudowali w 2009 roku nowy regeneratory, w którym zastąpili 43 g płytek Gd przez 55 g kulek Gd o średnicy 0,3 mm. Długość nowego regeneratory wynosiła 55 mm a objętość 10,8 cm<sup>3</sup>. Dzięki temu zabiegowi udało się zmniejszyć ilość powietrza w przewodach hydraulicznych, autorzy zaprojektowali też nowy koniec zimnego wymiennika, który okazał się bardziej efektywny. Eksperymentalnie stwierdzono, że modyfikacja ta zwiększa zakres temperaturowy mocy chłodniczej w całym zakresie częstotliwości pracy aż do 4 Hz. Prototyp osiągnął bez obciążenia największy jak dotychczas maksymalny przedział temperatur  $\Delta T = 29^\circ\text{C}$ . Natomiast współczynnik wydajności COP systemu przy częstotliwości 1,4 Hz wynosił 1,6 przy mocy chłodzenia 50 W.



Rys. 9. Szkic trzystopniowej magnetycznej lodówki domowej opartej na patencie HEIG-VD/SIT, projekt posiada trzy wirujące koła czerwono-niebieskie pozwalające na cykle regeneracji oraz dwie pompy [3]

Na rysunku 9 przedstawiono przykładową koncepcję budowy chłodziarki magnetycznej do zastosowań domowych. Układ chłodzący składa się z trzech stopni pośrednich w postaci wirujących dysków magnetokalorycznych (na rysunku oznaczone są jako dwukolorowe pierścienie). Do przemieszczania czynnika chłodzącego przez materiał regeneratora wykorzystane są dwie pompy. Ciepło z komory chłodniczej pobierane jest przez ciecz chłodzącą i przenoszone w procesie magnesowania i rozmagnesowania wirujących dysków do chłodnicy, skąd wydziela się do otoczenia.

## 4. WNIOSKI

W związku z zaostrzonymi wymaganiami klimatycznymi w UE konieczne jest wprowadzenie na rynek nowej generacji urządzeń chłodniczych i klimatyzacyjnych. Dotychczasowe urządzenia sprężarkowe oparte na cyklu sprężania i rozprężania gazów chłodniczych głównie z grupy HCFC będą systematycznie zastępowane innymi mechanizmami.

Bardzo obiecującą grupą urządzeń chłodniczych wydają się maszyny wykorzystujące zjawisko chłodzenia magnetycznego w temperaturze pokojowej. Do obecnej chwili wykonano kilkadziesiąt mniej lub bardziej sprawnych prototypów lecz ciągle jeszcze brakuje finalnego wyrobu komercyjnego. IEL planuje zaprojektowanie modelu klimatyzatora opartego na materiałach magnetokalorycznych, który mógłby być wykorzystany do chłodzenia projektowanych wcześniej pojazdów ekologicznych.

Chłodzenie magnetyczne oprócz walorów ekologicznych (brak czynników chemicznych wpływających na efekt cieplarniany) ma jeszcze inne zalety tj: cichą pracę urządzenia, mniejszy pobór energii, małą awaryjność, gdyż nie ma w tym procesie skomplikowanych urządzeń mechanicznych np. sprężarek.

Z wstępnych oszacowań wynika, że lodówka magnetyczna może pobierać nawet o 40% mniej energii elektrycznej w porównaniu z jej klasyczną wersją.

## LITERATURA

1. Duraj M., Szytuła A.: Własności magnetyczne i efekt magnetokaloryczny w związkach  $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$ , *Nauki Podstawowe Czasopismo Techniczne*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 1-NP./2010, zeszyt 1 rok 107, Kraków 2010.
2. Kitanovski A., Egolf P.W.: Review Article Thermodynamics of magnetic refrigeration, *International Journal of Refrigeration* 29 (2006) pp. 3–21.

3. Kitanovski A., Vuarnoz D., Diebold M., Gonin C., Egolf P.W.: Application of magnetic refrigeration and its assessment, Annual report 2007, University of Applied Sciences of Western Switzerland.
4. Kuhn L.T., Pryds N., Bahl C.R.H., Smith A.: Magnetic refrigeration at room temperature – from magnetocaloric materials to a prototype, Joint European Magnetic Symposia – JEMS 2010, Journal of Physics: Conference Series 303 (2011) 012082, pp. 1-10.
5. Nakamura K., Kawanami T., Hirano S., Ikegawa M., Fumoto K.: Improvement of room temperature magnetic refrigerator using air as heat transfer fluid, Thermal Issues in Emerging Technologies, ThETA 2, Cairo, Egypt, Dec 17-20 2008.
6. Skrzypulec W., Konopka-Ciupał G.: Efektywne wykorzystanie energii i czyste środowisko – główne kierunki rozwoju w branży chłodniczej i klimatyzacyjno-wentylacyjnej, Polityka Energetyczna, tom 11, zeszyt 2, 2008.
7. Szymczak R., Kolano R., Kolano-Burian A., Pietosa J., Szymczak H.: Cooling by adiabatic pressure application in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  magnetocaloric effect material, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) pp. 1589–1591.
8. Tishin A. M., Spichkin Y. I.: The Magnetocaloric Effect and its Applications, Series in Condensed Matter Physics, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, IOP Publishing Ltd 2003.
9. Yu B., Liu M., Egolf P.W., Kitanovski A.: A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010, Elsevier 2010, International Journal of Refrigeration 33 (2010) pp. 1029-1060.

*Rękopis dostarczono dnia 27.02.2013 r.*

## ECOLOGICAL MAGNETIC REFRIGERATORS

Renata SULIMA

**ABSTRACT** *The magnetocaloric effect (MCE) is a thermodynamic process in which the temperature changes of a paramagnetic material are the effect of an external magnetic field changing in cycles. The refrigeration occurs in two stages: the first one is the isothermal magnetizing of the material, during which the intensity of the magnetic field rises from  $H_0$  to  $H_3$  (Fig. 1 process 1-2); during the magnetizing the dipoles of the paramagnetic material become arranged parallelly to the intensity of the external magnetic field and the entropy of the material decreases from  $S_1$  to  $S_2$ . As a result of magnetizing, heat is transferred to the surroundings in a quantity proportional to the work executed by the magnetic field. The second stage is the adiabatic demagnetization of the paramagnetic material to the value of the field intensity of  $H_0$ , during which there occurs a decrease in temperature of the material from  $T_p$  to  $T_{12}$  (Fig. 2 process 2-3).*

**Keywords:** *magnetic refrigeration, magnetocaloric material, adiabatic demagnetization, permanent magnets, 2D and 3D field analysis*

---

IEI, Warszawa 2013. Nakład 120 egz. Ark. wyd.10,99. Ark. druk.8,12. Pap. off. K1.III. 80 g.

Oddano do druku w kwietniu 2013 r. Druk ukończono w kwietniu 2013 r.

Redakcja – Dział Informacji Naukowej i Marketingu

Indeks nr 37656

---