

А. БАЕШОВ¹, А.К. БАЕШОВА², А.Е. КОНУРБАЕВ¹

ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского г. Алматы
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы

Исследован процесс формирования электродвижущей силы (ЭДС) и величины тока короткого замыкания (ТКЗ) электрохимической системы в водных растворах, содержащих катионы металлов с переменной степенью окисления в зависимости от разности температуры электролита в электродных пространствах электролизера.

В стратегии индустриально-инновационного развития Республики Казахстан, в ежегодных Посланиях Президента страны неоднократно указывалось на необходимость незамедлительного эффективного использования альтернативных, экологически чистых возобновляемых источников энергии для обеспечения энергетической и экологической безопасности в будущем [1]. Ученые многих стран сегодня активно работают над развитием проектов энергосбережения, изучают все – возможные источники получения энергии, в том числе экологически чистых.

Из гигантского количества лучевой и тепловой энергии Солнца попадает на Землю всего лишь одна двухмиллиардная часть. Однако всего одна десятая часть солнечной энергии, попадающей на Землю, могла бы дать в несколько тысяч раз больше электроэнергии, чем вырабатывается в настоящее время во всех странах мира. Для того, чтобы вскипятить всего один стакан воды, потребовалось бы собрать тепло, посылаемое Солнцем лишь на квадратный метр поверхности Земли в минуту. Академик А.Ф. Иоффе отметил, что если собрать солнечную тепловую энергию, попадающую на участок, расположенный в Каракумах и имеющий площадь в 50-100 км² и превратить эту солнечную энергию в электрическую, то последней хватило бы для обеспечения потребностей всего мира в энергии.

Кроме того, в природе имеются большие запасы энергии, которые потенциально могут быть использованы более простым путем. Речь идет прежде всего о так называемых геотермальных ресурсах, т.е. горячих и теплых подземных водах. Геологические разведки, произведенные в различных районах земного шара, выявили наличие огромных подземных морей, температура воды которых достигает в некоторых странах 70-90⁰С.

Как известно, в Южно-Казахстанском регионе нашей Республики очень много источников геотермальных вод, они также могут стать источниками электрической энергии.

В последние годы актуальность использования солнечной энергии с помощью солнечных электростанций заметно возросла. Но к сожалению, такая система преобразования солнечной лучевой энергии в электрическую не находит широкого применения по следующим основным причинам:

- солнечные электростанции работают только днем;
- кремниевые или другие полупроводниковые материалы, применяемые для преобразования солнечной энергии в электрическую, очень дорогие;
- коэффициент полезного действия применяемых фотоэлектрических преобразователей низкий.

Необходимо отметить, что солнечные батареи идеально работают в космосе, а в земных условиях при использовании солнечных батарей возникают определенные проблемы. Темная поверхность полупроводниковых преобразователей сильно нагревается, а это существенно снижает их КПД. Кроме того, в атмосфере кислорода воздуха, поверхностный слой фотопреобразователей постепенно окисляется и теряет свои физико-химические свойства, из-за хрупкости при возникновении ветров они легко трескаются и это может привести к полному прекращению работы, к тому же их поверхность быстро покрывается пылью, что также

существенно снижает эффективность работы. Регулярно вытирать поверхность хрупкого преобразователя от пыли – очень трудоемкая и сложная процедура.

В этой связи разработка принципиально новых методов преобразования солнечной энергии в электрическую является актуальной задачей, имеющей и теоретическое, и практическое значение. Особенно значимыми представляются электрохимические способы. Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что электрохимический метод преобразования тепловой энергии в электрическую является новым.

Способ прямого превращения тепловой энергии Солнца или тепла геотермальных вод в электрическую на основе термоэлектрических явлений не нашел практического использования в качестве генераторов электроэнергии из-за низкого значения формируемой электродвижущей силы. В этих случаях в качестве термоэлектродов применяли чистые металлы и их сплавы [2]. Как показали результаты исследований, возникающая средняя ЭДС между термоэлектродами “платина и различные металлы” при разности температур – один градус, не превышает 0,034 мВ.

Применение полупроводниковых металлов в качестве термоэлектродов в определенной мере позволило повысить величину ЭДС, формируемой между электродами. Установлено, что число носителей тока – электронов и дырок в полупроводниках – заметно повышается при нагревании. Это, соответственно, приводит к формированию относительно высоких термоэлектродвижущих сил [3]. Установлено, что при применении в качестве термоэлектродов полупроводниковых соединений Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 , термо-ЭДС системы не достигала 0,2 мВ/град. При применении полупроводниковых термоэлектродов средние значения коэффициента термо-ЭДС составляет 0,172 мВ/град. Однако их применение ограничивается следующими недостатками:

- сложностью изготовления термоэлектродов определенного состава и необходимостью устранения дефектов в решетке путем отжига или введения небольшого количества примесей, способных заместить недостающие узлы решетки. Сложностью обеспечения условий, при которых все составляющие одной ветви термоэлемента обладали бы в основном дырочной проводимостью, а другой ветви – электронной.

- низкая электропроводность полупроводников затрудняет выбор материалов для термоэлектрода.

- полупроводниковые термоэлектроды с течением времени постепенно окисляются, что снижает величину формируемой ЭДС термоэлектрического элемента.

Целью нашей работы является осуществление процесса преобразования тепловой энергии в электрическую электрохимическим методом за счет применения доступных дешевых термоэлектродов.

Нами установлено, что при погружении двух электродов в электропроводный водный раствор и при возникновении разности температур в электродных пространствах в системе возникает электродвижущая сила. С повышением температуры раствора на поверхности электрода величина потенциала изменяется. При этом величина ЭДС между двумя электродами, находящимися в растворах с разными температурами, и величина тока короткого замыкания (ТКЗ) прежде всего зависят от разности температур. Электролитами могут служить водные растворы гидроксидов, неорганических кислот и их солей. В качестве электродов используются практически любые электропроводные материалы, выпускаемые на отечественных предприятиях. Два электродных пространства электролизера соединяются электрохимическим мостиком.

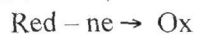
При погружении графитового электрода в раствор, содержащий ионы в окисленных и восстановленных формах, на электроде устанавливается окислительно-восстановительный потенциал, величина которого определяется по уравнению Нернста [4]:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

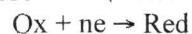
Как следует из уравнения, величина окислительно-восстановительного потенциала, установившегося на инертном индикаторном графитовом электроде, при постоянной активности ионов в низшей и в высшей степени окисления будет зависеть от температуры раствора. С повышением температуры раствора, соответственно, потенциал графитового индикаторного электрода смещается в положительную сторону. При этом между графитовыми электродами, находящимися в растворах с разными температурами, формируется ЭДС. Для того, чтобы данная

система работала как источник электрического тока, на электродах, соответственно, должны протекать обратимые окислительно-восстановительные реакции (например, $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{I}^0 \leftrightarrow \text{I}^-$; $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$; $\text{S}^0 \leftrightarrow \text{S}^{2-}$; $\text{Se}^0 \leftrightarrow \text{Se}^{2-}$; $\text{Ti}^{3+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ и др.). Например, на поверхности графитового электрода происходят следующие реакции:

- на электроде с более положительным потенциалом:



- на электроде с менее положительным потенциалом:



При этом графитовые электроды не участвуют в электродных реакциях и могут служить 10-20 и более лет.

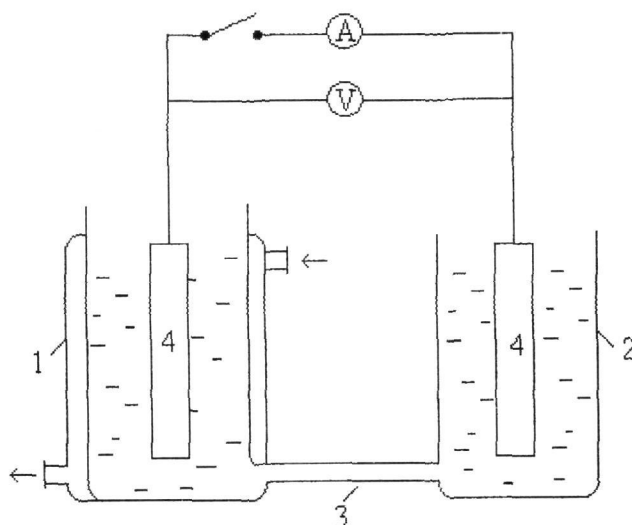
Эти процессы способствуют появлению и протеканию тока в электрохимической и электрической цепях. Как показали результаты исследований, при применении пары электродов «графит-графит» электродов, в присутствии окислительно-восстановительных систем $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, коэффициент преобразования тепловой энергии в электрическую составляет 0,8-0,9 мВ/град [5].

Принципиальная схема установки для преобразования тепловой энергии в электрическую приведена на рисунке 1. Следует отметить, что превращение солнечной энергии в тепловую практически осуществлен, т.е. нет затруднений в том, что с использованием лучей Солнца всегда можно нагреть любую установку. В этой связи при проведении экспериментов раствор в электролизере нагревался не солнечными лучами, а термостатом.

Установка состоит из двух стеклянных электролизеров (1, 2), которые соединены между собой трубкой (3). Первый электролизер (1) имеет термостатируемую рубашку, и он присоединен к термостату, по мере необходимости в растворе в первом электролизере можно устанавливать любую температуру в пределах 20-90 °С.

В качестве материала электродов (4) использовались стеклоуглерод и графит. Изменяя температуру раствора в первом термостатированном электролизере, измеряли величину электродвижущей силы (ЭДС) и величину силы тока короткого замыкания (ТКЗ) между электродами в первом и втором электролизерах.

Исследовано влияние концентрации трех- и двухвалентных ионов железа на характер циклических анодно-катодных и катодно-анодных поляризационных кривых. Как видно из полярограммы (рис. 2 и 3), анодное окисление, обратное восстановлению ионов трехвалентного железа, протекает с минимальным перенапряжением, т.е. реакция обратимая.



1 – термостатируемый электролизер; 2 – нетермостатируемый электролизер;
3 – мостик для соединения электродных пространств, 4 – графитовые (железные) электроды

Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения исследований по преобразованию тепловой энергии в электрическую

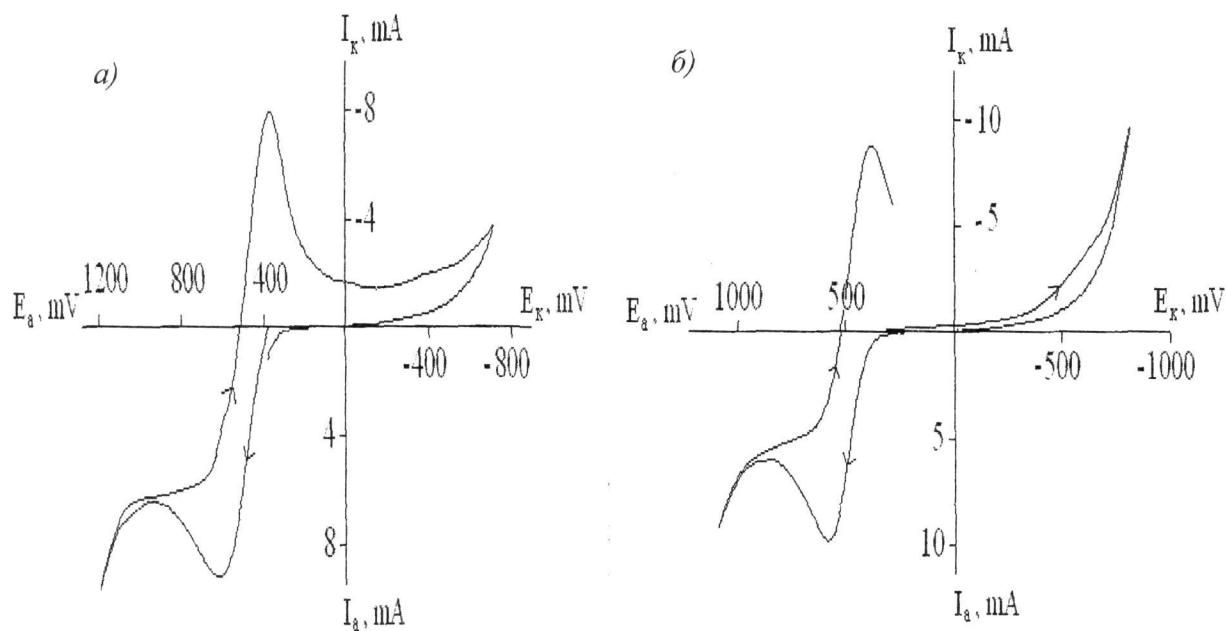
Как показали результаты предварительных исследований, с повышением температуры раствора в левой термостатированной половине электролизера растет величина электродвижущей силы (ЭДС) и величина тока короткого замыкания (ТКЗ) между электродами, расположенными в левой и правой половинах электролизера.

Согласно уравнению Нернста, величина окислительно-восстановительного потенциала, который устанавливается на инертном индикаторном графитовом электроде, при постоянной концентрации (активности) ионов трех- и двухвалентного железа будет зависеть от температуры раствора. С повышением температуры раствора, соответственно потенциал графитового электрода смещается в положительную сторону. При этом между графитовыми электродами, находящимися в левом пространстве с более высокой температурой и в правом пространстве с более низкой температурой, возникает ЭДС. Для того чтобы данная система работала как источник электрического тока на электродах, соответственно, должны протекать окислительно-восстановительные реакции. Эти реакции осуществляются за счет окисления двухвалентных ионов железа до трехвалентного состояния и за их счет обратного восстановления.

- на электроде с более положительным потенциалом:



- на электроде с менее положительным потенциалом:

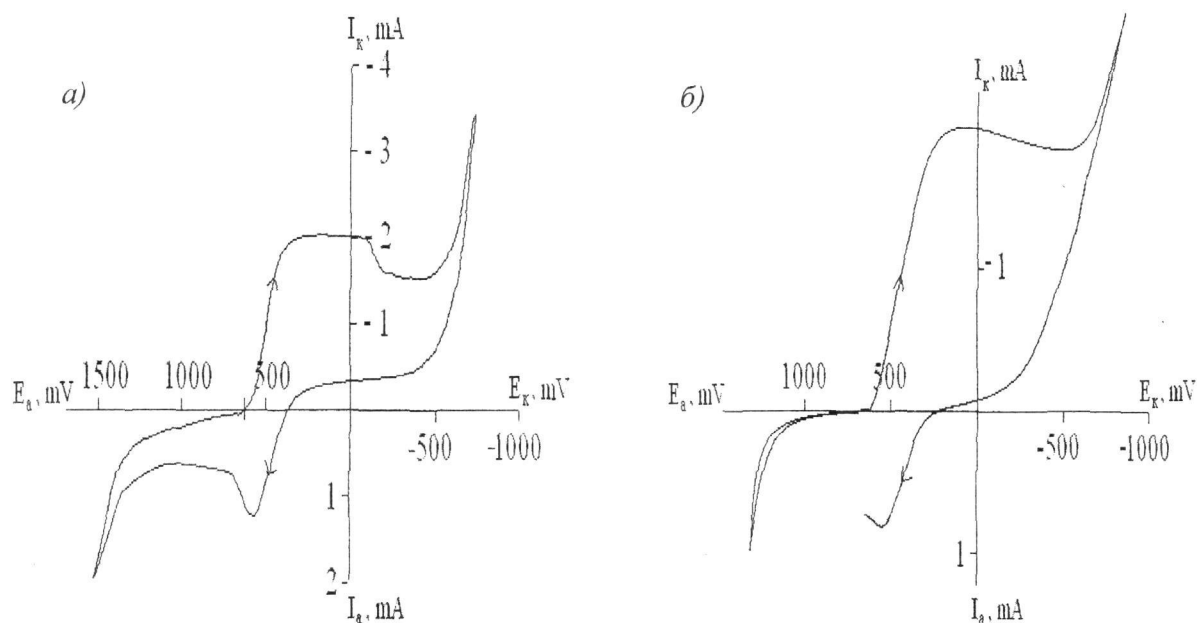


$V=25 \text{ mV/s}, 0,5\text{M Fe}^{2+}, 0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$

Рис. 2. Циклическая анодно-катодная (а) и катодно-анодная (б) поляризационные кривые на графитовом электроде

Эти процессы способствуют появлению и протеканию тока в электрохимической и электрической цепях.

Нами исследовано формирование ЭДС на графитовых электродах при наличии разности температур в электродных пространствах электролизера. На рисунке 4 приведены кривые, отражающие изменения ЭДС и величины тока короткого замыкания в сернокислом растворе трех- и двухвалентных ионов железа в зависимости от температуры раствора в левом термостатированном пространстве. Установлено, что с повышением температуры существенно растет величина ЭДС и ТКЗ.



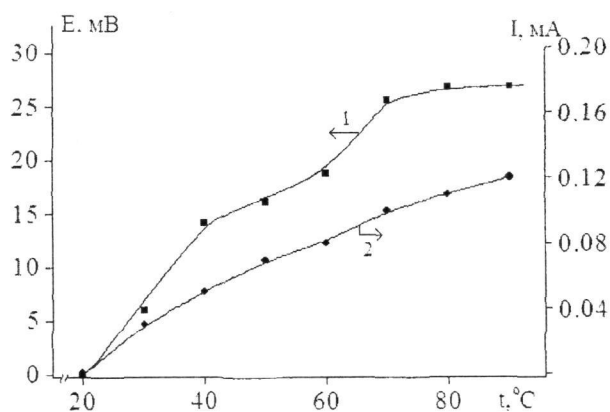
$V=25 \text{ mV/s}$, $0,5\text{M Fe}^{3+}$; $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$

Рис. 3. Циклическая катодно-анодная (а) и анодно-катодная (б) поляризационные кривые на графитовом электроде

Исследование влияния продолжительности опыта на изменение величин ЭДС и тока короткого замыкания при концентрации H_2SO_4 , равной 100 г/л м, концентрации $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ ионов, равным 1 г/л при постоянной температуре раствора в левой половине электролизера, составляющей 60°C показало, что величина ЭДС и ТКЗ, соответственно, устанавливаются в пределах 16,8-17,0 мВ и 0,07-0,08 мА и с течением времени до 60 мин практически не изменяется.

Данные, характеризующие влияние продолжительности на формирование ЭДС и ТКЗ в электролизере при более высоких температурах раствора ($t=80^\circ\text{C}$) в левом термостатированном пространстве электролизера и при более высоких концентрациях ионов двух- и трехвалентного железа (10 г/л), приведены в таблице. В данном случае величины ЭДС и ТКЗ, соответственно, составляют 36,6-38,8 мВ и 0,16-0,17 мА и с течением времени также не изменяются.

При использовании стеклоуглеродных электродов вместо графитовых величины ЭДС и ТКЗ практически остаются неизменными.



1 г/л Fe^{2+} ; 1 г/л Fe^{3+} ; 100 г/л H_2SO_4 ; $t_0=20^\circ\text{C}$;

Рис. 4. Зависимость изменения величин ЭДС(1) и ТКЗ(2) между графитовыми электродами от температуры в левой половине электролизера

Результаты экспериментов, проведенных при более высоких концентрациях ионов железа (Fe(II) – 30 г/л, Fe(III) – 30 г/л) в сернокислом растворе, показывают (таблица 1), что при одинаковом значении температур в левом и правом пространствах электролизера ЭДС между графитовыми электродами не формируется. При температуре в левом термостатированном пространстве электролизера ($t = 90^\circ\text{C}$) величина ЭДС между электродами составила 59 мВ. Таким образом, при преобразовании тепловой энергии в электрическую, средняя величина ЭДС, возникающей между электродами составляет 0,90 мВ/град.

Возможность установления ЭДС в других системах, содержащих ионы железа в разных степенях окисления, рассмотрена с использованием растворов комплексных солей – гексацианоферрата (III) калия – ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) и гексацианоферрита (II) калия – ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), являющихся устойчивыми в нейтральных водных растворах. В этой связи нами исследовано формирование ЭДС между графитовыми электродами в водных растворах хлорида натрия в присутствии ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) и ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). В таблице 2 приведены данные об изменении ЭДС между электродами в присутствии комплексных ионов железа (II) и железа (III) в зависимости от температуры в левом пространстве электролизера. При повышении концентрации хлорида натрия величина ЭДС системы заметно растет (таблица 3).

Величина установившихся ЭДС и ТКЗ в течение 60 мин остаются практически постоянными (таблица 4).

Таблица 1. Влияние температуры в левом термостатированном пространстве электролизера на величину ЭДС и ТКЗ

t, °C	25	30	40	50	60	70	80	90
E, мВ	0	3,2	2,1	21,4	31,5	40,4	50,1	59,2
I, mA	0	0,025	0,050	0,090	0,128	0,164	0,206	0,240

Примечание: 100 г/л H_2SO_4 ; 30 г/л Fe(II); 30 г/л Fe(III); $t_0 = 25^\circ\text{C}$

Таблица 2. Влияние температуры в левом термостатированном пространстве электролизера на величину ЭДС и ТКЗ между графитовыми электродами

t, °C	20	30	40	50	60	70	80	90
E, мВ	0	8,8	15,1	28,2	34,3	36,4	42,4	45,0
I, mA	0	0,04	0,09	0,12	0,14	0,15	0,18	0,19

Примечание: состав электролита – 100 г/л NaCl, 10 г/л $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 10 г/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

В наших экспериментах раствор в левом пространстве электролизера нагревался термостатом. В принципе этот раствор можно нагреть и солнечными лучами, следовательно, можно констатировать, что от тепла Солнца можно получить электрическую энергию. Представляется возможным, что в качестве переменновалентных катионов можно использовать и другие ионы. В этом направлении исследовательские работы продолжаются.

Таблица 3. Влияние температуры на величину ЭДС и ТКЗ между графитовыми электродами в растворе

t, °C	20	30	40	50	60	70	80	90
E, мВ	0	18,4	26,0	32,1	36,2	40,4	52,3	55,1
I, mA	0	0,09	0,11	0,11	0,14	0,15	0,18	0,19

Примечание: состав раствора – 200 г/л NaCl, 10 г/л $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 10 г/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Таблица 4. Влияние продолжительности опыта на величину ЭДС и ТКЗ между электродам

τ , мин	0	15	20	30	45	60
E, мВ	34,1	34,0	33,1	33,0	34,0	33,0
I, mA	0,14	0,14	0,13	0,13	0,14	0,13

Примечание: состав раствора – 100 г/л NaCl, 10 г/л $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 10 г/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, температура раствора в термостатированном пространстве электролизера, равна 60°C , а в холодном – 20°C .

Таким образом, самый высокий коэффициент термоэлектродвижущей силы (ЭДС) между графитовыми электродами характерен для раствора серной кислоты, а также для раствора хлорида натрия в присутствии комплексных ионов Fe (II) и Fe (III) (0,78-0,90 мВ/град). В заключении можно отметить, что предложенный нами способ по сравнению с известными методами имеет следующие преимущества:

1. Преобразование тепловой энергии в электрическую упрощается и удешевляется благодаря применению дешевых, легкодоступных графитовых термоэлектродов. Не требуется приготовление дорогостоящих полупроводниковых термоэлектродов сложного состава, обладающих заданными физико-химическими свойствами.

2. Величина коэффициента термоэлектродвижущей силы (α) составляет – 0,79-0,9 мВ/град, т.е. по сравнению с полупроводниковыми термоэлектродами ЭДС в 4 раза больше, а по сравнению с металлическими термоэлектродами – в 26 раз.

3. Высокая электропроводность применяемых термоэлектродов (например, графита);

4. Графит является инертным материалом и его окисление в сернокислом растворе практически не происходит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назарбаев Н.А. Глобальная энергоэкологическая стратегия устойчивого развития в XXI веке изд. «Экономика», Астана-Москва 2011, -195 с.
2. Попов М.М.. Термометрия и колориметрия. Изд. МГУ, 1954, -452с.
3. Иоффе. А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Изд. АН СССР, М-Л, 1960, -351с.
4. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия, Л. «Химия», 1981, -424 с.
5. Патент РК № 24466 / Преобразователь тепловой энергии в электрическую // Баешов А., Баешова С.А., Баешова А.К. и др. – Опубл. 15.08.2011, бюл. № 8.

Баешов Ә., Баешова А.К., Қоңырбаев А.Е.

ЖЫЛУ ЭНЕРГИЯСЫН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТӘСІЛМЕН ЭЛЕКТР ТОҒЫНА АЙНАЛДЫРУ

Құрамында тотығу дәрежелері әртүрлі металл иондары болатын сулы ерітінділерден құрылған электрохимиялық жүйелерде электр козғаушы күштің (ЭҚК) және қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) қалыптасу үдерісі электролизердің электродтық кеңістіктеріндегі температуралардың айырмашылығына байланысты зерттелген.

Bayeshov A., Bayeshova A.K., Konurbaev A.B.

ABOUT ELECTROCHEMICAL TRANSFORMATION OF THERMAL ENERGY TO ELECTRIC

Institute of organic catalysis and electrochemistry the name of D.V.Sokolski, Almaty
Kazakh National university of the name аль-Farabi, Almaty

The process of forming of electromotive force and size of current of short circuit of the electrochemical system is investigational in water solutions, containing cations of metals with the variable degree of oxidization depending on the difference of temperature of electrolyte in an electrode