

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 2, Number 300 (2015), 78 – 84

UDC: 541.13

Conversion of thermal energy into electric energy using graphite and lead

Bayeshov¹ A.B., Yegeubayva² S.S., Bayeshova³ A.K., Bikem Övez⁴

salamat.egeubaeva@mail.ru

¹Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky, Almaty

²Kazakh-British University, Almaty

³Kazakh national university named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

⁴Ege University, Izmir, Turkey Republic

Key words: oxidation - reduction potential, electromotive force (EMF), short circuit current (SCC), electrodes.

Abstract. In there was studied the influence of the temperature difference in the electrode spaces for cell electromotive force and the which short current circuited in the presence of an electrolyte in red-ox system. For the first time we have found that a solution of sulfuric acid in the presence of ions of Fe (II) and Fe (III) in the presence of a temperature difference between the cell electrode spaces between electrodes of lead and graphite formed EMF, the magnitude of which is much greater than the values of EMF when using two graphite electrodes. It has been shown that increasing the concentration of the iron ions (II) and the space temperature in a thermostated cell leads to an increase in short-circuit current and electromotive force electrochemical circuit. When on the surface of the lead electrodes and graphite flow red - ox reactions involving variable valence iron ions present in the solution.

It was found when use lead and graphite electrodes in the iron red - ox systems, could create the conditions for the formation of EMF. It is shown that the maximum voltage in the Pb-C galvanic couple were observed at the concentration of iron (II) 1 g / l and (III) 1 g / l of iron ions, a thermostated temperature at 90°C and a space cell, it is equal to 630 mV, and the value SCC ion concentration is set at the Fe (II) 20 g / l and is 3,5mA.

**Преобразование тепловой энергии в электрическую
с применением графита и свинца**

Баевшов¹ А.Б., Егеубаева² С.С., Баевшова³ А.К., Bikem Övez⁴

salamat.egeubaeva@mail.ru

¹Институт Органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

³Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

⁴Университет Еге, Измир, Турция

Ключевые слова: окислительно-восстановительный потенциал, электродвижущая сила (ЭДС), ток короткого замыкания (ТКЗ), электроды.

Аннотация. Исследовано влияние разности температуры в электродных пространствах электролизера на величины электродвижущей силы и тока короткого замыкания в присутствии в электролите red-ox системы. Нами впервые установлено, что в растворе серной кислоты в присутствии ионов Fe (II) и Fe (III) при наличии разности температур между электродными пространствами электролизера, между графитовым и свинцовыми электродами, формируется ЭДС, величина которой намного превышает значения величин ЭДС при использовании двух графитовых электродов. Показано, что увеличение концентрации ионов железа (II) и температуры в термостатированном пространстве электролизера приводят к повышению ЭДС и ТКЗ в электрохимической цепи. При этом на поверхности свинцового и графитового электродов протекают окислительно- восстановительные реакции с участием переменновалентных ионов железа, присутствующих в растворе.

Установлено, что применяя свинцовый и графитовый электроды в железосодержащих окислительно- восстановительных системах, можно создать условия для формирования ЭДС. Показано, что максимальное значение ЭДС в гальванической паре Pb-C наблюдается при концентрации ионов железа (II) 1 г/л и ионов

железа (III) 1 г/л, при температуре термостатированного пространства электролизера 900С и она равна 630 мВ, а значение ТКЗ устанавливается при концентрации ионов Fe (II) 20 г/л и составляет 3,5mA.

В настоящее время возобновляемая энергетика является развивающимся сектором топливно–энергетического комплекса и мировой экономики в целом. С развитием возобновляемой энергетики связываются надежды на решение сложнейших социально-экономических проблем современности. В число этих проблем входит обеспечение энергетической безопасности отдельных стран и регионов, искоренение энергетической бедности на нашей планете, решение проблем трудовой занятости населения. Также развитие возобновляемых источников энергии направлено на смягчение глобальных явлений, которые затрагивают жизнь практически каждого жителя нашей планеты климатических изменений, которые не без основания связываются с постоянным ростом использования горючих ископаемых для энергетических, транспортных и промышленных целей[1].

Вопросы использования возобновляемых источников энергии актуальны для всех стран мира в силу различных обстоятельств. Для промышленно развитых стран, зависящих от импорта топливно-энергетических ресурсов — это, прежде всего энергетическая безопасность, для промышленно развитых стран, богатых энергоресурсами, — это экологическая безопасность, а для развивающихся стран — это наиболее быстрый путь к улучшению социально-бытовых условий населения [2].

Вклад в развитие возобновляемых источников энергии можно осуществить несколькими способами. Создание и совершенствование таких альтернативных источников, как ветровая, солнечная и т.д. проводится в настоящее время многими исследователями.

Немаловажное значение имеет в решении таких проблем развитие способов преобразования одних видов энергии в другие, например, преобразование тепловой энергии в электрическую энергию.

Целью нашей работы является исследование процесса преобразования тепловой энергии в электрическую с применением графитовых и свинцовых электродов в присутствии в электролите окислительно-восстановительных систем.

Наиболее перспективными и экологически чистыми способами могли бы послужить химические источники тока или химические преобразователи тепловой энергии в электрическую.

В этой связи разработки и создание способов преобразования тепловой энергии в электрическую является актуальными.

Лабораторная установка для преобразования тепловой энергии в электрическую представляет собой стеклянный электролизер, с электродными пространствами, соединенными между собой через нижнюю часть электролитическим мостиком в виде трубочки (рисунок 1). Электролизер заполнен раствором исследуемого электролита. Одно электродное пространство электролизера (условно отметим 1) имеет термостатированную рубашку, и по мере необходимости можно устанавливать в нем любую температуру в пределах 20-90 °С. Термостатированное пространство электролизера (1), в котором расположен рабочий электрод (4), соединяется через стеклянный мостик (10) с сосудом (9), заполненным насыщенным раствором хлорида калия. В сосуд (9) помещен хлорсеребряный электрод сравнения, относительно которого измеряли величины потенциала на рабочем электроде (4). Стеклянный мостик (10) заполнен исследуемым раствором.

В качестве электролита использовали раствор серной кислоты, а в качестве электродов — графит цилиндрической формы, и свинец в форме пластины.

Графит — является инертным электродом, устойчивым в водных растворах, а свинец является нерастворимым в сернокислых растворах электродом, в этой связи предполагали, что свинцовий электрод будет проявлять высокую устойчивость в данном случае.

Исследовано влияние разности температур между электродными пространствами в присутствии окислительно-восстановительной системы Fe(III) - Fe(II).

В изобретении авторов [3] показано, что при погружении двух электродов в водный раствор электролитов и при создании разности температур в электродных пространствах в системе возникает электродвижущая сила (ЭДС). Величина ЭДС между двумя электродами, находящимися

в растворах с разными температурами и величина тока короткого замыкания (ТКЗ) зависят от значения разности температур.

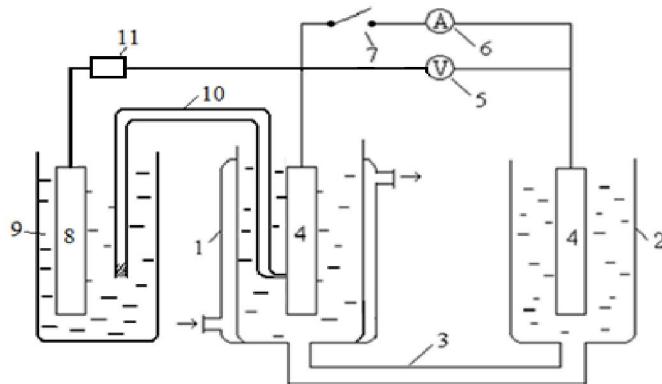
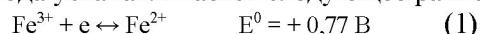


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для проведения исследований по преобразованию тепловой энергии в электрическую.

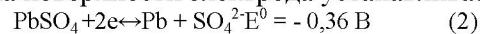
1 – термостатируемое пространство электролизера; 2 – нетермостатируемое пространство электролизера; 3 – мостик для соединения электродных пространств, 4 – рабочие электроды; 5 – высокоомный вольтметр для измерения величины ЭДС; 6 – амперметр для измерения величины ТКЗ; 7 – ключ; 8 - электрод сравнения; 9 – емкость с насыщенным раствором хлорида калия; 10 – стеклянный мостик, заполненный исследуемым раствором; 11- потенциометр для измерения величины потенциала электрода

Известно, что при погружении индикаторного электрода в раствор, содержащий ионы в окисленных и восстановленных формах, на электроде устанавливается окислительно-восстановительный потенциал, величина которого определяется уравнением Нернста [4]: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$, из которого следует, что величина окислительно-восстановительного потенциала, установившегося на инертном электроде при постоянной активности ионов в низшей и в высшей степени окисления зависит от температуры (T) раствора.

При погружении графитового электрода в раствор серной кислоты с концентрацией 100 г/л, содержащий сульфаты железа (II) и железа (III) сконцентрацией 1 г/ли 10 г/л соответственно, на поверхности графитового электрода устанавливается следующее равновесие:

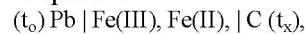


При погружении свинцового электрода в сернокислый раствор на его поверхности формируется нерастворимое соединение – сульфат свинца, и этот электрод является электродом второго рода, т.е. свинец покрыт своей плохо растворимой сульфатной солью и находится в сульфатсодержащем растворе. На поверхности электрода устанавливается равновесие:



Таким образом формируется гальваническая пара с теоретически рассчитанной величиной ЭДС, равной: $E = E_1 - E_2 = 0,77 + 0,36 = 1,13 \text{ В}$.

Рассмотрено влияние различных параметров на формирование ЭДС и ТКЗ, в гальванической системе Pb - C в сернокислых растворах, содержащих ионы Fe (II) и Fe (III). Этую систему можно представить следующим образом:



где t_0 – температура раствора во втором (2) термостатируемом, t_x – в первом (1) (нетермостатируемом) пространстве электролизера

Повышение температуры существенно влияет на рост величин ЭДС и ТКЗ и на величину red-ox потенциала графитового электрода. На рисунке – 1 а, при разнице температуры между электродными пространствами, равной 70°C , величина ЭДС и ТКЗ, соответственно, составляют 630 мВ и 1,5 mA, значение величины окислительно-восстановительного потенциала графитового электрода составляет 103 мВ (рис. 1 б).

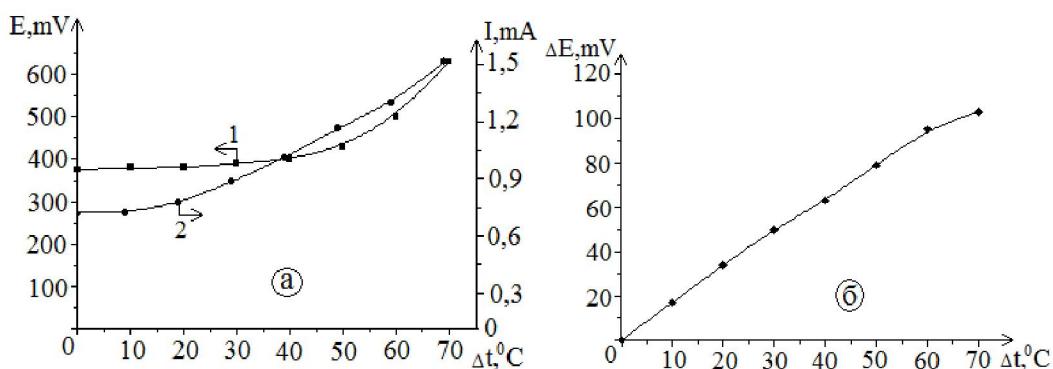


Рисунок 1 – а) Зависимость изменения величины ЭДС(1) и ТКЗ(2) между свинцовыми и графитовыми электродами от разности температуры;
б) – влияние изменения температуры раствора на изменение red-ox потенциала графитового электрода.

В присутствии трехвалентных ионов железа (1,0 г/л) исследовано влияние концентрации ионов Fe(II) на величины ЭДС, ТКЗ и на значение окислительно-восстановительного потенциала графитового электрода (рис. 2 и 3).

Максимальное значение ЭДС в системе Pb-Снаблюдается при концентрации ионов железа (II) 1 г/л при температуре термостатированной ячейки электролизера 90°Си равно 630 мВ, а значение ТКЗ устанавливается при концентрации ионов Fe(II) 20 г/л и составляет 3,5mA (рис. 2). С повышением концентрации ионов железа (II) значение ЭДС понижается, а ТКЗ – повышается. С увеличением разности температуры величины ЭДС и ТКЗ повышаются.

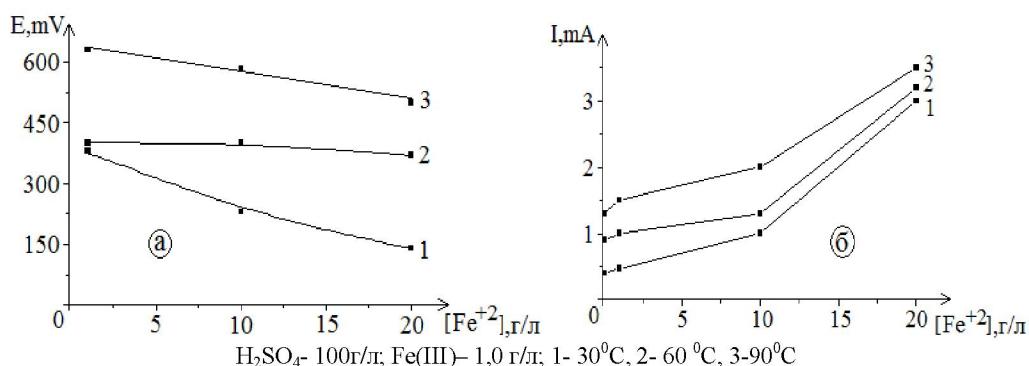


Рисунок 2 - Зависимость изменения величины ЭДС (а) и ТКЗ (б) между свинцовыми и графитовыми электродами от концентрации ионов Fe(II) при различных температурах в термостатированном пространстве электролизера

Как показано на рисунке 3, значение red-ox потенциала графитового электрода с повышением концентрации Fe(II) падает. Максимальное значение, наблюдающееся при концентрации Fe(II) 1,0 г/л и температуре 90°С, составляет 103,0 мВ.

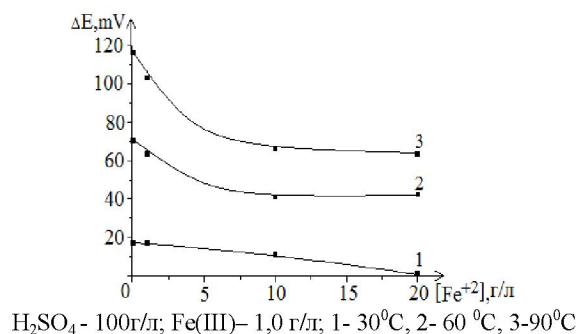


Рисунок 3 - Изменение величины red-окхпотенциала графитового электрода от концентраций ионов железа (II) при разных температурах в термостатированном пространстве (1)

Кривые зависимости (рис. 4), полученные при изменении концентрации ионов железа (III) свидетельствуют о том, что наиболее высокое значение ЭДС наблюдается при разности температур 70°C и концентрации $\text{Fe(III)} 10 \text{ г/л}$ далее идет ее снижение.

К тому же наблюдающийся на кривой 3 (рис. 4 а), максимум не фиксируется на кривых 1 и 2. По всей вероятности заметную роль играет изменение активности ионов железа (III) при варьировании температуры.

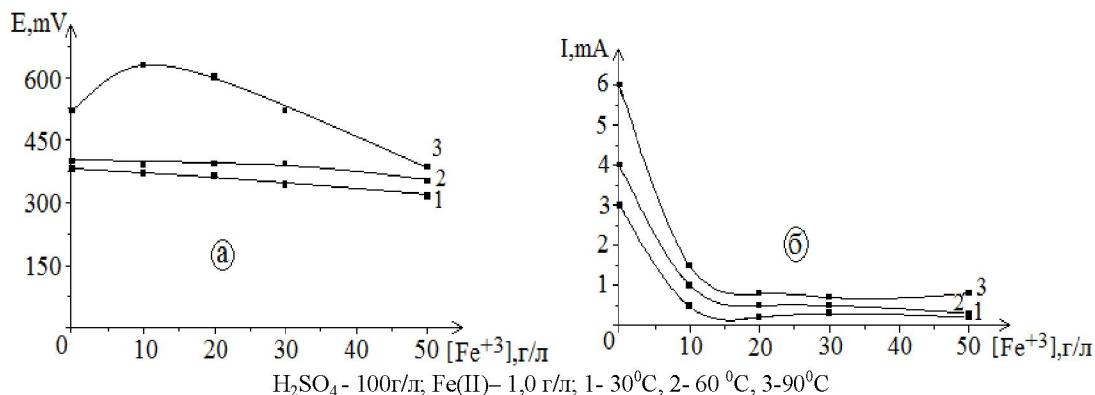


Рисунок 4 - Зависимость изменения величины ЭДС (а) и ТКЗ (б) формирующихся между свинцовыми и графитовыми электродами от концентрации Fe(III) при различных температурах в электродном пространстве (1)

Величина red-ox потенциала графитового электрода повышается с увеличением концентрации ионов Fe(III) до 10 г/л и далее наблюдаем постепенное его снижение. Изменение температуры в пределах $30\text{-}90^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению значения red-ox потенциала (рис. 5).

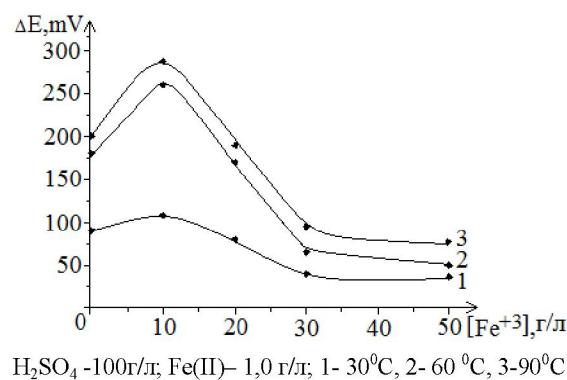


Рисунок 5 - Изменение величины red-ox потенциала графитового электрода в зависимости от концентраций ионов железа (III) при различных температурах

На рисунке 6 приведены кривые, отражающие характер влияния концентрации серной кислоты на изменение величин ЭДС, ТКЗ. В присутствии ионов Fe(II) и Fe(III) максимальное значение ЭДС 1000mV устанавливается при концентрации серной кислоты 150г/л , а величина ТКЗ- $1,5\text{mA}$ при концентрации серной кислоты 100г/л , а при 150г/л ТКЗ значительно уменьшается.

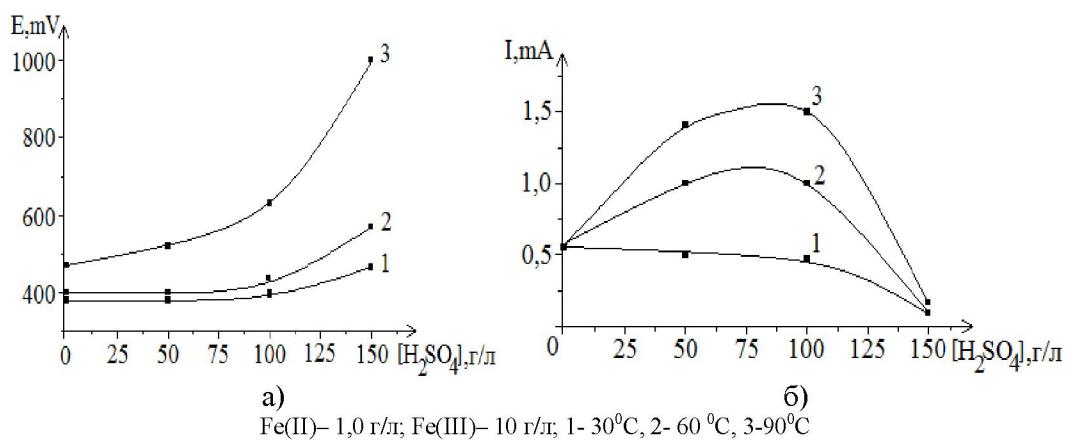


Рисунок 6 - Зависимость изменения величины ЭДС (а) и ТКЗ (б) между свинцовыми и графитовыми электродами от концентрации серной кислоты при различных температурах, термостатированного пространства электролизера

Изменение концентрации серной кислоты практически не влияет на величину red-ox потенциала (рис. 7).

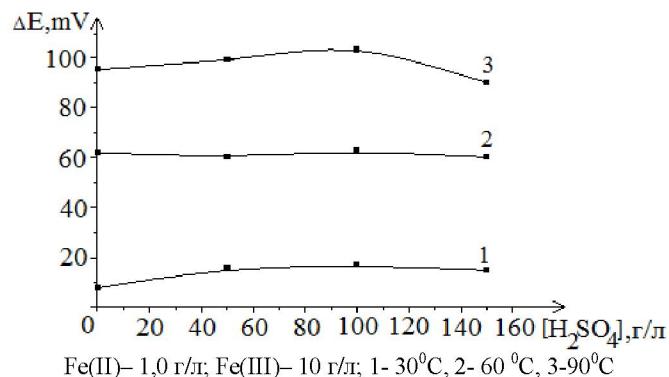


Рисунок 7 - Изменение величины red-ox потенциала графитового электрода от концентраций серной кислоты при различных температурах термостатированного пространства электролизера

Продолжительность эксперимента не оказывает существенного влияния на процесс, показано, что при истечении 90 минут величины ЭДС и ТКЗ остаются постоянными и, соответственно равны, 455 мВ а ТКЗ 1,3 мА.

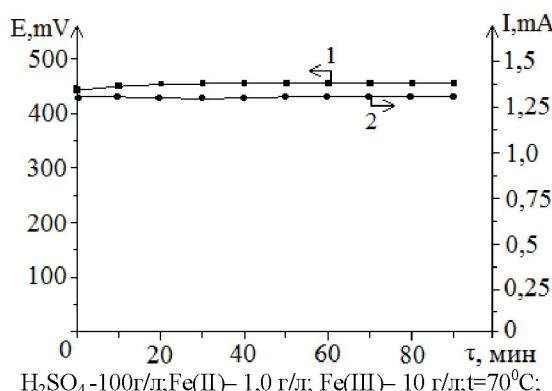


Рисунок 8 - Изменение величин ЭДС(1) и ТКЗ(2) между свинцовыми и графитовыми электродами от продолжительности

Таким образом, нами впервые установлено, что в растворе серной кислоты в присутствии ионов Fe(II) и Fe(III) при наличии разности температур между электродными пространствами электролизера, между графитовым и свинцовыми электродами, формируется ЭДС, величина которой намного превышает значения величин ЭДС при использовании двух графитовых электродов. Показано, что увеличение концентрации ионов железа (II) и температуры в термостатированном пространстве электролизера приводит к повышению ЭДС и ТКЗ в электрохимической цепи. При этом на поверхности свинцового и графитового электродов протекают окислительно-восстановительные реакции с участием переменновалентных ионов железа, присутствующих в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] <http://www.energostrana.ru/news/powerindustry/15222.html>
- [2] <http://www.map.ren21.net/GSR/GSR2012.pdf>
- [3] Патент РК № 24466 / Преобразователь тепловой энергии в электрическую // Баешов А., Баешова С.А., Баешова А.К., и др. – Опубл. 15.08.2011, бюл. № 8.
- [4] Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шопшина И.А. Теоретическая электрохимия. Л. «Химия», 1981. 424с.

REFERENCES

- [1] <http://www.energostrana.ru/news/powerindustry/15222.html>
- [2] <http://www.map.ren21.net/GSR/GSR2012.pdf>
- [3] Patent RK № 24466 / Preobrazovatel' teplovoy energii v elektricheskuyu // Baeyeshov A., Baeyeshova S.A., Baeyeshov A.K. i dr. – Opubl. 15.08.2011, biul. № 8.
- [4] Rotinuyan A.L., Tikhonov K.I., Shoshina I.A. Teoreticheskaya electrokimiya. L. «Himiya», 1981. 424s.

**Графит және қорғасын электротарын қолдану арқылы жылу
энергиясының электр энергиясына айналдыру**
Баешов¹ А.Б., Егебаева² С.С., Баешова³ А.К., Bikem Övez⁴
salamat.egeubaeva@mail.ru

Тірек сөздер: тотығу – тотықсыздану потенциалы, электр қозғауыш күш (ЭҚҚ), қысқа тұйықталған күш (ҚТТ), электротар.

Аннотация. Электролитте red –ох системасы қатысында электрқозғауыш күшіне және қысқа тұйықталған ток мәндеріне электролизердегі электротар қеңістігі арасындағы температура айырмасының әсері зерттелді. Fe (II) және Fe (III) иондары қатысында құқырт қышқылы ерітіндісінде электролизердегі электротар қеңістігінде температура айырмасы кезінде, графит және қорғасын электротары арасында ЭҚҚ-нің пайда болатындығы алғаш рет дәлелденді. Екі графит электротарын қолданған жағдаймен салыстырғанда ЭҚҚ-нің мәні біршама жогары екенін байқауға болады. Fe (II) иондарының концентрациясын және термостатты электролизердагы ерітінді температурасын жогарылатқанда, электрохимиялық тізбектегі ЭҚҚ және ҚТТ мәндері артады. Сонымен қатар, графит және қорғасын электротарының бетінде ерітіндідегі ауыспалы валентті темір иондарының қатысында тотығу-тотықсыздану реакциясы орын алады.

Құрамында темір бар тотығу-тотықсыздану системасында қорғасын-графит электротарын пайдалану арқылы ЭҚҚ-нің пайда болуына жағдай жасауга болатындығы көрсетілді. Pb-C гальваникалық жұбында Fe (II) иондарының концентрациясы 1 г/л және Fe (III) иондарының концентрациясы 1 г/л, термостатты электролизердегі температура 90°C кезінде ЭҚҚ-нің мәні 630 мВ-қа тең, ал Fe (II) иондарының концентрациясы 20 г/л кезінде ҚТТ мәні 3,5 мА-ге тең.

Поступила 19.02.2014 г.