

А. Б.БАЕШОВ, А. О.БАЕШОВА, Н. Б.САРСЕНБАЕВ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», г. Алматы)

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ «СЕРА-СУЛЬФИД-ИОН»

### Аннотация

Исследована природа возникновения электродвижущей силы между двумя графитовыми электродами, находящимися в разном электродном пространстве электролизера, имеющими разные температуры в присутствии системы "S-S<sup>2-</sup>" в щелочном растворе. Показано, что при разности температур между графитовыми электродами равной 60°С формируются ЭДС величиной 138,4мВ и ток короткого замыкания (ТКЗ) - 0,290 мА.

**Ключевые слова:** электрод, электродвижущая сила, ток короткого замыкания, окислительно-восстановительная реакция.

**Тірек сөздер:** электрод, электр қозғаушы күш, қыска тұйықталған ток, тотығу-тотықсыздану реакциясы.

**Key words:** electrode, electromotive force, short-circuit current, redox reaction.

Устойчивое развитие мирового сообщества в первую очередь предполагает отсутствие энергетических кризисов. Если традиционные энергетические ресурсы - уголь, нефть, газ истощаются, то необходимо искать другие возможности получения энергии. Возникает необходимость пользоваться возобновляемыми источниками энергии - это прежде всего солнечная энергия и ее производные, энергия гидротермальных вод, энергия ветра, гидроэнергия, энергия биомассы.

Как известно, востребованность возобновляемой энергетики в основном обусловлена двумя обстоятельствами:

1) истощение запасов органического топлива

2) отрицательное влияние традиционной топливной энергетики на биосферу, т.е. на среду обитания человечества.

Обеспечение энергоресурсами является одним из основных показателей энергетической безопасности страны. Степень зависимости от импорта достаточно полно характеризуется коэффициентом самообеспеченности энергией ( $K_c$ ), величина которого равна отношению энергии, производимой в стране, к энергии, потребляемой в стране. Если данный коэффициент меньше единицы – страна зависит от импорта, а если больше единицы – страна импортирует энергоресурсы [1].

Возобновляемые источники энергии в течение последних лет позиционируются Казахстаном в качестве одного из векторов развития энергетического комплекса, т.к. наша республика имеет достаточно обширный потенциал ее источников. К примеру, согласно ряда исследований, валовый гидропотенциал нашей республики ориентировочно оценивается в 170 млрд кВт/ч в год, технически возможный к реализации – 62 млрд (экономический - 29 млрд, из них используется – 7,4 млрд кВт в год) [2]. Если остановиться более подробно, на сегодняшний день доля гидроэлектростанций (ГЭС) в структуре генерирующих мощности Казахстана составляет около 12,3%. Этот показатель значительно ниже, чем в экономически развитых странах. Более того, 68% генерирующих мощности гидроэлектростанций отработали более 30 лет. Определенные успехи принесет реализация в ближайшие годы нескольких крупнейших проектов ГЭС: Мойнакской ГЭС с установленной мощностью 300 МВт, Кербулакской ГЭС – 49,5 МВт, Булакской ГЭС – 68,25 МВт.

В свою очередь, ветроэнергетический потенциал Казахстана оценивается от 0,929 до 1,82 млрд кВт /ч в год. Исследования, проведенные в рамках проекта Программы развития ООН по ветроэнергетике, показывают наличие в ряде районов Казахстана общей площадью около 50 тыс.

$\text{km}^2$  среднегодовой скорости ветра более 6 м/с. Это делает их привлекательными для развития ветроэнергетики. Наиболее значительными являются ветроэнергетические ресурсы Жунгарского коридора (17 тыс. кВт/ч на кв. м).

Потенциально возможная выработка солнечной энергии оценивается [3] в 2,5 млрд кВт/ч в год. Несмотря на то, что Казахстан расположен в северных широтах, потенциал солнечной радиации на территории республики достаточно значителен (составляет 1,3-1,8 тыс. кВт/ч на 1  $\text{km}^2$  в год, количество солнечных часов в году – 2,2-3,0 тыс.). При этом солнечная энергия может использоваться не только для выработки электроэнергии, но и для получения тепла, что обуславливает возможность точечного внедрения солнечных установок, в том числе и районах, удаленных от центрального электро- и тепло-снабжения.

До 2015 года предусмотрен ввод в строй солнечных установок с суммарной мощностью 91 МВт, главным образом в Алматинской области. Вместе с тем, в Казахстане предпринимаются практические меры, направленные на создание производственной базы, выпускающей кремний и фотоэлектрические элементы, необходимые для развития солнечной энергетики.

Следует отметить, что по литературным данным [3], интенсивность света на уровне моря составляет 1-3 кВт на квадратный метр, также известно, что среднее за год значение суммарной солнечной радиации на широте  $55^0$  поступающей в сутки на  $20 \text{ m}^2$  горизонтальной поверхности составляет 50-60 кВт/ч. Это соответствует затратам энергии на отопление дома площадью  $60 \text{ m}^2$ .

Для перевода солнечной энергии в электрическую применяются фотоэлектрические полупроводниковые преобразователи (кремний, селениды, теллуриды и сульфиды металлов, арсениды галлия и алюминия и т.д) на основе фотоэффекта и способа прямого превращения тепловой энергии Солнца в электрическую на основе термоэлектрического явления.

Основным недостатком фотоэлектрических преобразователей является нестабильность величины получаемого электрического тока, т. к. величина тока зависит от облачности, кроме того, они ток дают только днем. Запасаться энергией путем накопления аккумуляторами является дорогостоящим и нерешенным вопросом.

В данной работе впервые предлагается применение электрохимических процессов для преобразования тепловой энергии Солнца или энергии геотермальных вод в электрическую на основе результатов фундаментальных исследований и закономерностей, полученных нами.

Существующие термопары имеют очень низкий коэффициент преобразования, их величина не превышает 0,034 мВ/град.

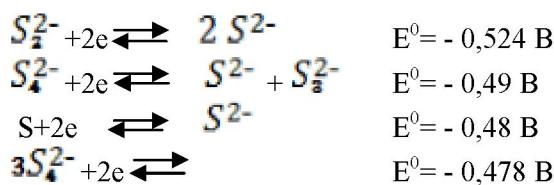
Ранее в работах [4] было показано, что в присутствии red-ox системы железо (III) – железо (II) между графитовыми электродами в электролитах, находящихся в разных электродных пространствах и имеющих разные температуры, возникает электродвижущая сила определенной величины, зависящая от условий исследований. В данной работе нами исследована природа возникновения электродвижущей силы между графитовыми электродами в присутствии «red-ox» системы « $S^0-S^{2-}$ » в водном растворе.

Установка состоит из двух стеклянных электролизеров, которые соединены между собой электролитическим мостиком. Первый электролизер имеет терmostатированную рубашку и присоединен к термостату U-3, по мере необходимости в растворе в одном пространстве электролизера можно устанавливать любую температуру в пределах  $20-90^0\text{C}$ , а во втором пространстве электролизера электролит всегда имеет комнатную температуру. В качестве электрода использовали графит и стеклоуглерод. Методика исследования подробно изложена в работе [4].

Согласно уравнению Нернста, величина «red-ox» потенциала электрода зависит от температуры раствора, в этой связи возникновение разности температуры в разных электродных пространствах создает условия для формирования электродвижущих сил в электрохимической системе.

Исследован процесс формирования электродвижущей силы (ЭДС) на твердых электродах при наличии разности температур в электродных пространствах электролизера, содержащих окислительно- восстановительную систему «Сера – сульфид- ион» в водном растворе.

Согласно термодинамическим данным элементарная сера и сульфид-ионы могут формировать различные окислительно– восстановительные системы [5-7]:



Из приведенных данных видно, что величина стандартных потенциалов окислительно – восстановительной системы «серы – сульфид–ион» в зависимости от условий меняется в пределах «минус» 0,33 – «минус» 0,524 В.

Аллен и Хиклинг [8] обнаружили, что потенциал инертного электрода, погруженного в раствор 1м NaOH + 1 м Na<sub>2</sub>S + 1м S устойчив во времени, не зависит от перемешивания раствора и от материала электрода, но зависит от концентрации Na<sub>2</sub>S и S:

$$E = E^0 + \ln$$

где  $[\Sigma \text{Na}_2\text{S}]$  – сумма концентрации Na<sub>2</sub>S и Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>. После катодной или анодной поляризации потенциал быстро возвращается к постоянной величине ( $E^0 = -0,522 \text{ В отн. НВЭ в 1 М NaOH}$ ).

Латимер [7] построил диаграммы окислительно – восстановительных переходов для серы, удобные для объяснения практических свойств ее соединений.

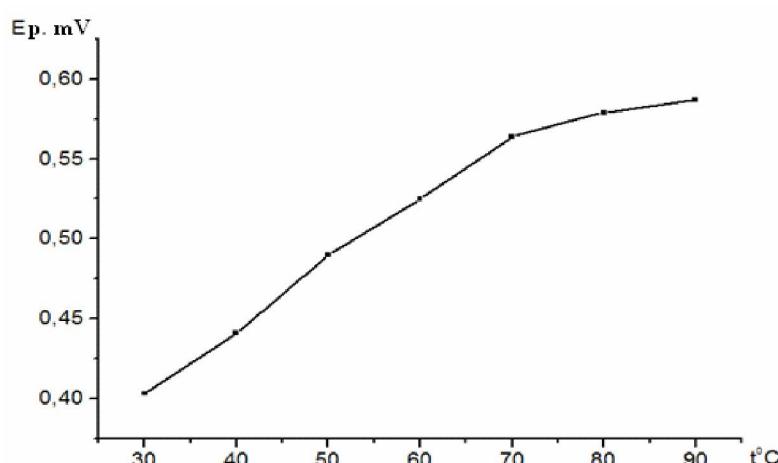


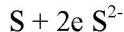
Рисунок 1 – Изменение величины «red-ox» потенциала графитового электрода относительно хлор - серебряного электрода сравнения в растворе: NaOH-100 г/л, Na<sub>2</sub>S-5г/л, t<sub>0</sub>=30°С

На рис 1. приведены данные об изменении «red-ox» потенциала графитового электрода в щелочном полисульфидном растворе.

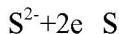
Как видно из рис. 1, с повышением температуры раствора увеличивается величина «red-ox» потенциал графитового электрода системы «S<sup>2-</sup> - S<sup>0</sup>».

Результаты предварительных исследований показывают что ЭДС и величины тока короткого замыкания в щелочном растворе полисульфида натрия, т. е. в «red-ox» системе « сера (ад. атомы) – сульфид (полисульфид) – ион» в зависимости от разности температуры в электродных пространствах электролизера изменяются. Установлено, что с повышением разности температур существенно растет величина ЭДС и тока короткого замыкания.

В данном случае формирование ЭДС между графитовыми электродами можно объяснить следующим образом. При разных температурах в электродных пространствах электролизера на каждом электроде будет устанавливаться потенциал разной величины т.к. потенциал электрода зависит от температуры. При замыкании внешней цепи в электрохимической системе будет протекать электрический ток. На электроде, находящемся в теплом пространстве электролизера, «ад. атомы» серы окисляются с образованием сульфид - ионов:

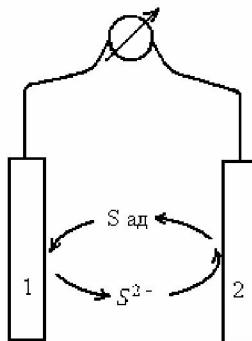


При этом на электроде, погруженном в раствор с комнатной температурой, сульфид –ион восстанавливается до элементной серы:



Схематично это показано на рисунке 2.

В окислительно - восстановительных реакциях на электродах могут участвовать как моносульфид-, так и полисульфид – ионы:



$$t_1 > t_2$$

Рисунок 2 – Принципиальная схема протекания реакции окисления и восстановления на графитовых электродах, находящихся в растворах с разными температурами при преобразовании тепловой энергии раствора в электрический ток.

При использовании окислительно - восстановительной системы  $S^{2-} - S$ , т.е. полисульфидного раствора, изменение температуры между электродными пространствами на графитовом электроде способствует формированию более высоких значений ЭДС и тока короткого замыкания (ТКЗ), чем при использовании «red-ox» системы  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ .

В таблице 1 приведены результаты исследования в растворе сульфата натрия, содержащем 1 г/л  $Na_2SO_4$  и 1 г/л полисульфида натрия ( $Na_2S_n$ ).

Таблица 1 – Влияние разности температур в электродных пространствах электролизера на величину ЭДС и ТКЗ между электродами ( $Na_2SO_4$  – 1 г/л,  $Na_2S_n$  – 1 г/л)

T, °C	20	30	40	50	60	70	80	90
E, мВ	0,0	18,1	32,3	58,0	62,4	65,5	69,6	73,1
I, мА	0,0	0,019	0,035	0,071	0,075	0,079	0,084	0,090

Увеличение концентрации сульфата натрия и полисульфида натрия существенно влияет на величину ЭДС и ТКЗ (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние разности температур в электродных пространствах электролизера на величину ЭДС и ТКЗ между электродами ( $Na_2SO_4$  – 10 г/л,  $Na_2S_n$  – 5 г/л)

T, °C	20	30	40	50	60	70	80	90
E, мВ	0,0	40,1	65,3	80,0	89,4	112,2	138,4	141,1
I, мА	0,0	0,080	0,130	0,171	0,190	0,245	0,290	0,390

При использовании окислительно-восстановительной системы « $S^{2-} - S^0$ » при разности температур между электродными пространствами, равной  $60^0C$ , между графитовыми электродами формируются ЭДС величиной 138,4 мВ и ТКЗ – 0,290 мА. При этом коэффициент преобразования тепловой энергии ЭДС составляет 2,3 мВ/град.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что применяя два одинаковых инертных электрода (графитовые) за счет изменения температуры между электродными

пространствами можно создать условия для формирования электродвижущей силы между электродами. В щелочном растворе гидроксида натрия (100 г/л) при концентрации полисульфида натрия (5 г/л) достигается максимальная величина ЭДС и ТКЗ (рис. 3).

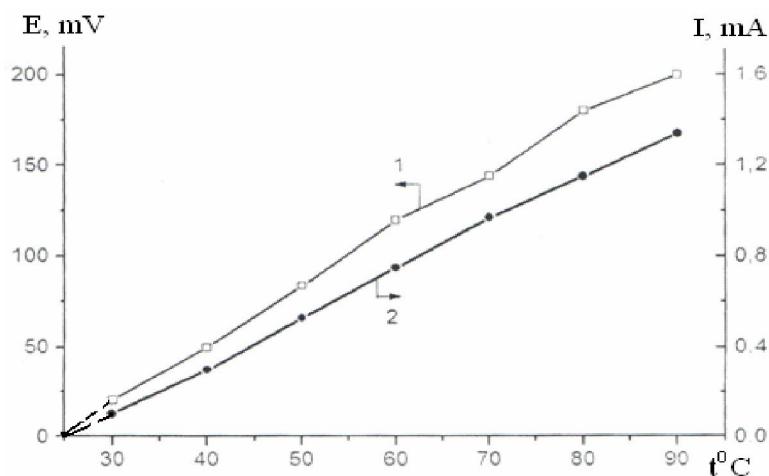


Рисунок 3 – Зависимость изменения величины ЭДС (1) и ТКЗ (2) между графитовыми электродами:  
NaOH – 100 г/л,  $\text{Na}_2\text{S}_n$  – 5 г/л,  $t_0 = 22^\circ\text{C}$

В том случае, когда вместо графита применяли стеклографитовые электроды, величины ЭДС и ТКЗ заметно уменьшаются. Это, по-видимому, связано с низкой электропроводностью используемого электрода.

Как видно из рис. 3, в щелочном полисульфидном растворе при разности температур между электродами, равной  $\sim 70^\circ\text{C}$ , формируется ЭДС величиной 200 мВ, ТКЗ – 1,6 мА.

Исследование влияния продолжительности на изменение величины ЭДС показали, что в начале, в течение 10 минут наблюдается незначительное снижение ЭДС, а далее в течение 120 минут изменение величины ЭДС практически не наблюдается.

Таким образом, нами впервые показано, что при погружении двух графитовых электродов в электролит, содержащий сульфид – ион и «ад. атомы» серы (полисульфид – ионы), можно создать условия для формирования электродвижущей силы (ЭДС) при наличии разности температур между электродными пространствами. В щелочном полисульфидном растворе при разности температур в электродных пространствах, равной  $65^\circ\text{C}$ , величина ЭДС составляет 201,0 мВ, а ТКЗ 1,36 мА.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 <http://www.energosovet.ru/stat/328.htm>
- 2 [http://kazenergy.com/en/analytic\(alternative-energy-sources/5329-2011-07-29-17-55-58.htm](http://kazenergy.com/en/analytic(alternative-energy-sources/5329-2011-07-29-17-55-58.htm)
- 3 Лаврус В. С. Источники энергии. – М., 1977 – 358 с.
- 4 Баешов А., Баешова А.К., Конурбаев А. Е. Об электрохимическом преобразовании тепловой энергии в электрическую. Доклады НАН РК, 2012, №5, с. 27-33.
- 5 Справочник по электрохимии. Под ред. А. М. Сухотина. – Л., Химия.- 488 с
- 6 Баешов А., Жданов С. И., Тулебаев А. К. и др. Электрохимия серы и ее соединений, Алматы, Фылым, 1997, - 160 с.
- 7 Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М. 1954, -228 с.
- 8 Allen P. L. Hickling A., Trans. Faraday Soc. 1957 p. 1625

## REFERENCES

- 1 <http://www.energosovet.ru/stat/328.htm>
- 2 [http://kazenergy.com/en/analytic\(alternative-energy-sources/5329-2011-07-29-17-55-58.htm](http://kazenergy.com/en/analytic(alternative-energy-sources/5329-2011-07-29-17-55-58.htm)
- 3 Lavrus V. S. Istochniki energii. – M., 1977 – 358 s.
- 4 Baeshov A., Baeshova A.K., Konurbaev A. E. Ob elektrokhimicheskem preobrazovanii teplovoj energii v elektricheskuyu. Doklady NAN RK, 2012, №5, s. 27-33.
- 5 Spravochnik po elektrokhimii. Pod red. A. M. Suxotina. – L., Ximiya.- 488 s
- 6 Baeshov A., Zhdanov S. I., Tulebaev A. K. i dr. Elektrokhimiya sery i ee soedinenii, Almaty, Fylym, 1997, - 160 s.
- 7 Latimer V. M. Okislitelnye sostoyaniya elementov i ikh potencialy v vodnyx rastvorax, M. 1954, -228 s.
- 8 Allen P. L. Hickling A., Trans. Faraday Soc. 1957 p. 1625

## Резюме

Ә. Б.Баешов, А. О.Баешова, Н. Б.Сәрсенбаев

(Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты)

### "КҮКИРТ-СУЛЬФИД-ИОН" ЖҮЙЕСІН ҚОЛДАНА ОТЫРЫП ЖЫЛУ ЭНЕРГИЯСЫН ЭЛЕКТР ЭНЕРГИЯСЫНА ТҮРЛЕНДІРУ

Сілтілі ерітіндіде "S-S<sup>2-</sup>" жүйесінде, электролизердің температурасы әртурлі электрод кеңістіктерінде орналасқан екі графит электродтары арасында түзілетін электр қозғаушы күштің (ЭКК) түзілу табигаты зерттелді. Электродтар кеңістігі арасындағы температура айырмашылығы 6°C болғанда ЭКК мәні 138,4 мВ және қысқа түйікталған ток (ҚТТ) мәні – 0,290 мА тең болатындығы көрсетілді.

**Тірек сөздер:** электрод, электр қозғаушы күш, қысқа түйікталған ток, тотығу-тотықсыздану реакциясы.

## Summary

A. B.Baeshov, A. O.Baeshova, N. B.Sarsenbaev

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

### THE TRANSFORMATION THE TERMAL ENERGY INTO THE ELECTRIC ENERGY BY REDOX SYSTEM "SULFUR-SULFIDE-ION"

The nature of the appearance of the electromotive force between of two graphite electrodes located in the different space of electrode cell and having the different temperature at the presence of "S-S<sup>2-</sup>" system in alkaline solution have been investigated. It is shown that 138,4 mV EMF and short circuit current - 0,290 mA are formed at the temperature difference between graphite electrodes - 60°C.

**Key words:** electrode, electromotive force, short-circuit current, redox reaction.

Поступила 14.01.2014 г.