

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

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ**

### **Аннотация**

Установлено, что при погружении графитовых электродов в электролит, содержащий переменнo-валентные катионы, можно создать условия для формирования электродвижущей силы (ЭДС), при наличии определенной разности температур между электродными пространствами электролизера. Показано, что в зависимости от концентрации ионов железа (III), концентрации серной и соляной кислоты величина ЭДС и тока короткого замыкания (ТКЗ) существенно возрастает. В сернокислом растворе при величине разности температур в электродных пространствах, равной 70<sup>0</sup>С, величина ЭДС составляет 72,0 мВ, а ТКЗ – 0,039 мА.

**Ключевые слова:** электродвижущая сила (ЭДС), ток короткого замыкания (ТКЗ), графитовые электроды, электролизер, ионы железа.

**Кілт сөздер:** электрқозғаушы күш (ЭҚК), қысқа тұйықталған ток (ҚТТ), графит электродтары, электролизер, темір иондары.

**Key words:** electromotive force (EMF), short circuit current (SCC), graphite electrodes, electrolytic iron ions.

Все человечество, в том числе общественно-научные, инженерно-экономические деятели в настоящее время озабочены глобальной проблемой, касающейся энергетики. Как отмечает автор работы [1], анализ тенденции в энергетике, требований, предъявляемых к ней в XXI веке и возможных вариантов перспективной политики в данной сфере, выявил ряд проблем. Наиболее важные: потенциал развития технологии, использующих возобновляемые источники энергии; дальнейшее повышение коэффициента полезного действия при выработке энергии; наличие запасов ископаемых энергоресурсов; необходимость и возможности для ограничения выбросов газов, вызывающих парниковый эффект; будущее мирного использования ядерной энергии; справедливого распределения энергоресурсов между поколениями и народами, в частности, с учетом интересов развивающихся стран и стран с переходной экономикой, население которых располагает сегодня лишь десятой частью энергии, потребляемой

жителями промышленно развитых государств; финансирование энергетической инфраструктуры, необходимой для экономического роста. Но все это – вариации двух главных проблем, которые стояли, стоят и будут стоять перед всеми поколениями – прошлыми, настоящими и будущими. С одной стороны, возможность обеспечения стабильными, экономически и социально приемлемыми источниками энергии. С другой – необходимо предпринимать меры по предотвращению ущерба и рисков, связанных с добычей, распределением и использованием энергоносителей.

Спрос на энергоресурсы из года в год значительно увеличивается в связи с ростом экономики, численности населения во всех странах, особенно, в развивающихся. Практически вся энергетическая мощь человечества обеспечивается энергией сжигания природного топлива: угля, нефти, газа, ядерного горючего. Для сравнения приведем следующие данные: в 1900 г. на каждого жителя планеты приходилось 10 Вт, а в наше время – 1000 Вт, в 2020 году потребуется более 200 000 Вт и есть предположения, что к 2050 г. на Земле будут исчерпаны все источники нефти и газа [2].

Так, потребление энергии за последние 20 лет увеличилось на 40% и, соответственно, произошло повышение цен на нефть, а добыча, переработка, транспортировка нефти тесно связаны со многими политическими аспектами и с состоянием окружающей среды [2].

Все вышеизложенное ставит огромную научно-техническую задачу перед учеными, технологами. Как восполнить растущие потребности человечества в энергии, обеспечить внедрение новых технологий источников энергии - возобновляемых, альтернативных? Решением этих вопросов является эффективное использование возобновляемых источников энергии – энергии Солнца, геотермальных вод, других гидроэнергетических ресурсов, энергии ветра [3-6].

Большинство возобновляемых источников энергии работает прямо или косвенно с использованием энергии Солнца [7-9]. Солнечный свет или солнечная радиация могут использоваться непосредственно для обогрева и освещения домов и других зданий, для производства электроэнергии, для получения горячей воды, и для различных коммерческих и промышленных нужд.

Однако есть и другие источники энергии, не зависящие от Солнца. Геотермальная энергия внутреннего тепла Земли используется для различных целей, в том числе для производства электроэнергии, отопления и охлаждения зданий. Горячий пар поступает по трубам в турбины, соединенные с электрогенераторами и преобразовываются в электроэнергию.

Технологии использования возобновляемых источников энергии являются экологически чистыми, они не наносят вред на окружающую среду [9-11]. По сути, широкое использование возобновляемых источников энергии соответствует высшим приоритетам и задачам энергетической стратегии Казахстана.

Президент Республики Казахстан Н. Назарбаев [3] ставит задачу вхождения республики в число 50-ти наиболее конкурентоспособных стран мира путем создания высокотехнологичных производств, основанных на инновационных «прорывных» технологиях. Вопросы электроэнергетической отрасли рассматриваются в комплексе с

вопросами охраны окружающей среды, эти вопросы также предусмотрены Концепцией перехода Республики Казахстан к устойчивому развитию на 2007–2024 гг.

В этой связи разработка принципиально новых методов преобразования солнечной энергии в электрическую является актуальной задачей, имеющей и теоретическое, и практическое значение. Считаем, что особенно значимыми представляются электрохимические способы. Наши новые разработки, посвященные созданию способов преобразования тепловой энергии в электрическую [12], свидетельствуют о том, что электрохимические способы могут стать перспективным направлением в области развития альтернативной энергетики.

Целью нашей работы является исследование процесса преобразования тепловой энергии в электрическую с помощью применения доступных и дешевых термоэлектродов.

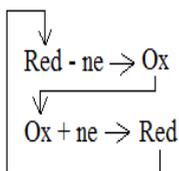
Нами установлено, что при погружении двух электродов в водный раствор электролитов и при возникновении разности температур в электродных пространствах в системе возникает электродвижущая сила (ЭДС). С повышением температуры раствора на поверхности электрода величина потенциала претерпевает изменения.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

При погружении графитового электрода раствор, содержащий ионы в окисленных и восстановленных формах, на электроде устанавливается окислительно-восстановительный потенциал, величина которого определяется по уравнению Нернста [13]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}}$$

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,  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ;  $I^0 \leftrightarrow I^-$ ;  $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$ ;  $S^0 \leftrightarrow S^{2-}$ ;  $Se^0 \leftrightarrow Se^{2-}$ ;  $Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$  и др.). Например, на поверхности графитового электрода происходят следующие реакции:

-реакции окисления на электроде с более положительным потенциалом:

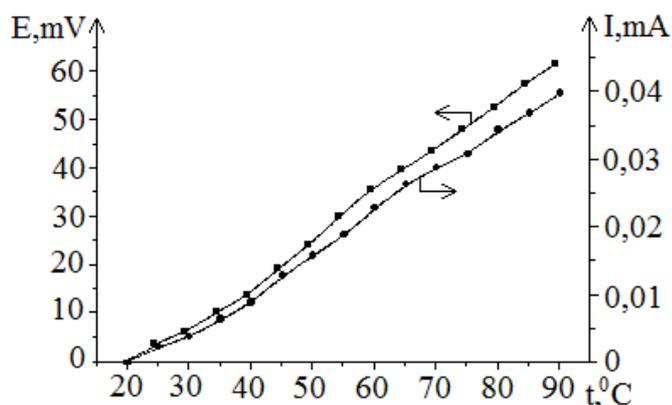


- реакция восстановления на электроде с менее положительным потенциалом:

Эти процессы способствуют появлению и протеканию тока в электрохимической и электрической цепях. Необходимо отметить, что графитовые электроды не участвуют в электродных реакциях и, следовательно, могут служить 10-20 и более лет.

Установка для преобразования тепловой энергии в электрическую состоит из двух стеклянных электролизеров, которые соединены между собой электрохимическим мостиком в виде трубочки. Первый электролизер имеет термостатированную рубашку, он присоединен к термостату, и по мере необходимости в растворе в первом электролизере можно устанавливать любую температуру в пределах 20 - 90°C.

Исследовано влияние температуры между электродными пространствами на формирование ЭДС и тока короткого замыкания (ТКЗ) в случае использования в качестве электролита раствора серной кислоты, в качестве электрода – графита цилиндрической формы и в присутствии окислительно-восстановительной системы  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

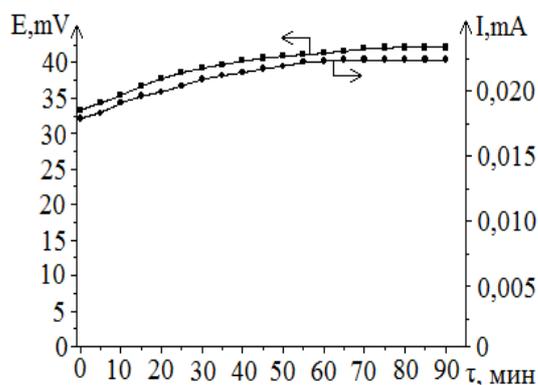


100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 50 г/л  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 1 г/л  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $t_0 = 20^\circ\text{C}$ ;

Рисунок 1 – Зависимость изменения величины ЭДС(1) и ТКЗ(2) между графитовыми электродами от температуры

На рисунке 1 приведены кривые, отражающие изменения ЭДС и величины тока короткого замыкания от температуры раствора в сернокислом растворе, содержащем трех- и двухвалентные ионы железа. Установлено, что с повышением температуры существенно растет величина ЭДС и ТКЗ. Как видно из рисунка - 1, при разнице температуры между электродными пространствами, равной  $70^\circ\text{C}$ , величина ЭДС и ТКЗ соответственно составляет 61,5 мВ и 0,04 мА.

Исследовано влияние продолжительности опыта на изменение величин ЭДС и тока короткого замыкания при концентрации серной кислоты 100 г/л, и концентрации Fe(II) и Fe(III), равных 10 г/л и 50 г/л, соответственно, при постоянной температуре раствора в термостатированном электролизере. Как показано на рисунке 2, величина ЭДС и ТКЗ, устанавливается в пределах 33,3-42,1 мВ и 0,018-0,023 мА, соответственно, и в течение 90 минут сначала незначительно повышается и далее не изменяется.



100 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 50 г/л Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 10 г/л FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; t=70°C;

Рисунок 2 – Зависимость изменения величины ЭДС(1) и ТКЗ(2) между графитовыми электродами от времени

В таблице 1 приведены данные по изменению величин ЭДС и ТКЗ между используемыми электродами в сернокислом растворе с различной концентрацией ионов железа (III) - при температуре термостатированного пространства электролизера, равной 90°C, и показано, что с увеличением концентрации ионов Fe<sup>3+</sup> величины ЭДС и ТКЗ заметно возрастают.

Таблица 1 – Изменение значения ЭДС и ТКЗ в зависимости от концентрации ионов железа (III)

Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , г/л	0	1	10	30	50
E, мВ	0	8,0	19,0	50,3	72,0
I, мА	0	0,014	0,023	0,032	0,039
Примечание – FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O = 0 г/л; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 100 г/л; t = 90 °C					

Изучено влияние концентрации ионов железа (II) на величины ЭДС и ТКЗ в сернокислом растворе при температуре термостатированного пространства электролизера, равной 90°C. Показано, что с увеличением концентрации ионов Fe<sup>2+</sup> величины ЭДС и ТКЗ постепенно понижаются.

Таблица 2 – Изменение значения ЭДС и ТКЗ в зависимости от концентрации ионов железа (II)

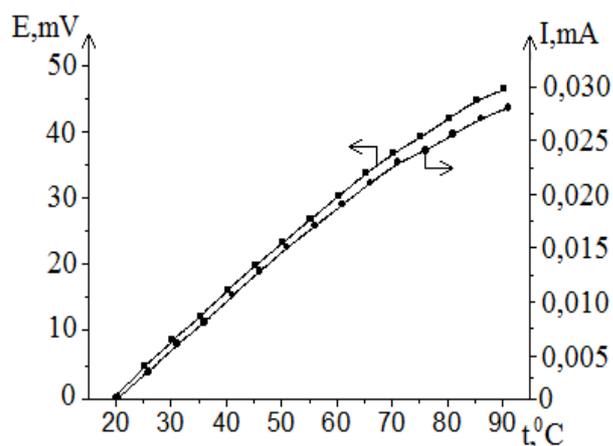
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, г/л	0	1	10	20
E, мВ	0	61,5	53,13	48,3
I, мА	0	0,04	0,036	0,034
Примечание – Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 0 г/л; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 100 г/л; t = 90 °С				

С повышением концентрации серной кислоты значения ЭДС и ТКЗ между электродами постепенно увеличиваются (таблица 3), что связано с увеличением электропроводности раствора.

Таблица 3 – Изменение значений ЭДС и ТКЗ в зависимости от концентрации серной кислоты.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л	0	25	50	100	150
E, мВ	0	26,9	33,4	53,13	51,2
I, мА	0	0,027	0,031	0,032	0,036
Примечание – FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O = 10 г/л; Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 50 г/л; t = 90 °С					

На рисунке 3 приведены кривые, отражающие изменения ЭДС и величины тока короткого замыкания в солянокислом растворе трех- и двухвалентных ионов железа от температуры раствора. Установлено, что с повышением температуры существенно растет величина ЭДС и ТКЗ. При температуре 90°C величина ЭДС и ТКЗ соответственно равна 45,6 мВ, и 0,027 мА. Если обратить внимание: величина формирования ЭДС и ТКЗ в солянокислом растворе существенно ниже, чем в сернокислом растворе.



25г/л HCl; 50г/л FeCl<sub>3</sub>; 10г/л FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; t<sub>0</sub>=20<sup>0</sup>С;

Рисунок 3 – Зависимость изменения величины ЭДС(1) и ТКЗ(2) между графитовыми электродами от температуры

В таблице 3 приведены изменения величин ЭДС и ТКЗ между графитовыми электродами в солянокислом растворе с различной концентрацией ионов железа (III) при температуре термостатированного пространства электролизера 90<sup>0</sup>С. Показано, что с увеличением концентрации ионов Fe<sup>3+</sup>, величины ЭДС и ТКЗ, как и в случае сернокислого раствора существенно увеличиваются.

Таблица 3 – Изменение значения ЭДС и ТКЗ в зависимости от концентрации ионов железа (III).

FeCl <sub>3</sub> , г/л	0	10	30	50
E, мВ	14,4	24,2	29,8	35,8
I, мА	0,008	0,013	0,016	0,02
Примечание – FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O = 10 г/л; HCl = 100 г/л; t = 90 °С				

Из таблицы 4 видно, что в случае увеличения концентрации ионов железа (II) в солянокислом растворе в отличие от серной кислоты при температуре термостатируемой ячейки электролизера, равной 90<sup>0</sup>С, значения величин ЭДС и ТКЗ заметно уменьшаются.

Таблица 4 – Изменение значения ЭДС и ТКЗ в зависимости от концентрации ионов железа (II).

FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, г/л	0	10	30	50
E, мВ	24,0	24,2	15,8	10,8
I, мА	0,02	0,013	0,009	0,006
Примечание – FeCl <sub>3</sub> = 10 г/л; HCl = 100 г/л; t = 90 °С				

В отличие от серной кислоты также заметное уменьшение величин ЭДС и ТКЗ наблюдается и при увеличении в растворе концентрации соляной кислоты, где температура термостатированного пространства электролизера составляет 90°С.

Таблица 5 – Изменение значения ЭДС и ТКЗ в зависимости от концентрации соляной кислоты.

HCl, г/л	0	25	50	100	150
E, мВ	0	45,6	39,5	35,8	18,0
I, мА	0	0,027	0,022	0,020	0,01
Примечание – FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O = 10 г/л; FeCl <sub>3</sub> = 50 г/л; t = 90 °С					

Приведенные выше результаты позволяют утверждать, что при наличии разности температур между электродными пространствами, применяя графитовые электроды, можно создать условия для формирования ЭДС. Причем в зависимости от концентрации ионов железа (III) и концентрации серной и соляной кислоты при температуре термостатированного пространства электролизера, равной 90°С, наблюдается тенденция к росту ЭДС и ТКЗ. При этом графитовый электрод не растворяется, т.к. является инертным материалом.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Георг Эрдманн. Пути развития энергетики в XXI веке // Междунар. журнал. «Проблемы теории и практики управления». 2001. № 3/02. С. 143-161.

2 Саткалиев А. Энергия будущего или как проститься с системами класса «dumb»//«Казахстанская правда» от 8 октября 2011. С. 3

3 Назарбаев Н.А. Глобальная энергоэкологическая стратегия устойчивого развития в XXI веке. Москва: Экономика. 2011. 194 с.

4 Безруких П.П., Арбузов Ю.Д., Борисов Г.А., Виссарионов В.И., В.М. Евдокимов В.М., Малинин Н.К., Огородов Н.В., Пузаков В.Н, Сидоренко Г.И., Шпак А.А. // "Ресурсы

и эффективность использования возобновляемых источников энергии в России". СПб.: Наука, 2002. 314 с.

5 Возобновляемая энергетика в мире //«TERRA-Жер-ана». Научно-популярный экологический журнал, 2004. № 10. С. 2-28.

6 Дорошин Г. // Обзор «Окружающая среда и устойчивость развития в Казахстане». Алматы. 2004. С. 25-45.

7 Глобальный прогноз «Будущее цивилизаций» на период до 2050 года. Энергоэкологическое будущее цивилизаций. Москва. 2008. 647 с.

8 Андреас Люке. Европейский рынок отопительного оборудования, ориентированного на высокоэффективные технологии и возобновляемые источники энергии // Энергосбережение. 2007. № 4. С.57-59.

9 Solar Company [http:// leodestroy.ru](http://leodestroy.ru). Admin

10 Геотермальная энергетика. [http:// kea.renewable@mail.ru](http://kea.renewable@mail.ru)

11 Солнечное тепло-солнечное электричество.[http:// info @atmosferbel](http://info@atmosferbel)

12 Патент РК № 24466 / Преобразователь тепловой энергии в электрическую // Башов А., Башова С.А., Башова А.К., и др. – Оpubл. 15.08.2011, бюл. № 8.

13 Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л. «Химия», 1981. 424 с.

## REFERENCES

1 Georg Erdmann. *Energy path in the XXI century International Journal "Problems of the theory and practice of management."* **2001**. № 3/02. P.143-161.

2 Satkaliev A. *Energy of the future or how to say good bye to class systems «dumb» «Kazakhstan Today" from October 8, 2011.* P. 3

3 Nazarbayev N. A. *Global Energy Strategy for Sustainable Development in XXI century.* Moscow: Economy. **2011**. 194 p.

4 Bezrukih P.P., ArbuzovYU.D., Borisov G.A., Vissarionov V.I., Evdokimov, V. M., Malinin,N.K., Ogorodov N.V., Puzakov V.N., Sidorenko G.I., Shpak A. A. *"The resources and the efficient use of renewabl energy sources in Russia"* St. Petersburg.: Nauka, **2002**. 314 p.

5 *Renewable energy in the world «TERRA-Zher-ana."* Popular Science Journal of Ecology. **2004**. № 10. P. 2-28.

6 Doroshin G. Review of *"Environment and Sustainable Development in Kazakhstan»* Almaty. **2004**. P. 25-45.

7 *Global Outlook "The Future of Civilizations" for 2050. Energy-ecological future of civilizations.* Moscow. **2008**. 647 p.

8 Andreas Luke. *The European market of heating equipment, focused on enabling technologies and renewable energy sources.* Power Saver. **2007**. № 4. P. 57-59.

9 *Solar Company* [http: leodestroy. ru](http://leodestroy.ru) Admin

10 *Geothermal energy.* [http: kea. renewable @mail.ru](http://kea.renewable@mail.ru)

11 *Solar thermal solar electricity.* [http: nfo @atmosferbel](http://nfo@atmosferbel)

12 Rotinyan A. L., Tikhonov K. I., Shoshina I. A., *Theoretical Electrochemistry. L. "Chemistry"*. **1981**. 424 p.

13 RK Patent № 24466 *Converter of thermal energy into electric.* Bayeshov A., Bayeshova S. A., Bayeshova A. K., etc., Publ. 15.08.2011. Bull. № 8.

## Резюме

*Баешов Ә.Б., Егеубаева С.С., Баешова А.К.*

(«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,  
Алматы қ.)

## ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ЖЫЛУ ЭНЕРГИЯСЫН ЭЛЕКТР ЭНЕРГИЯСЫНА АЙНАЛДЫРУ

Құрамында ауыспалы валентті темір катиондары бар электролитке графит электродтарын салған кезде және электродтық кеңістіктер арасында температураның айырмашылығы байқалғанда электрқозғауыш күштің (ЭҚК) қалыптасуын қамтамасыз етуге болатыны анықталды. Темір (III) иондарының, тұз және күкірт қышқылдары концентрациясының әсеріне байланысты ЭҚК және қысқа тұйықталу тоғының (ҚТТ) мәндерінің жоғарылайтындығы анықталды. Күкірт қышқылы ерітіндісінде электродтық кеңістіктерде температура айырмасы 70°C болғанда ЭҚК максималды мәндері – 72,0 мВ, ал ҚТТ – 0,039 мА.

**Кілт сөздер:** электрқозғаушы күш (ЭҚК), қысқа тұйықталған ток (ҚТТ), графит электродтары, электролизер, темір иондары.

## Summary

*Bayeshov A.B., Yegeubayeva S.S., Bayeshova A.K.*

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

## THE ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF THERMAL ENERGY INTO ELECTRICAL ENERGY

Found that when the graphite electrodes immersed in an electrolyte containing cations alternating valence can be create conditions for generating an electromotive force (EMF) at a certain temperature difference between the spaces of the cell electrode, showing that depending on the concentration of iron (III), the concentration of sulfuric and hydrochloric acid emf and short circuit current (SCC) increases substantially. In sulfuric acid solution at a value of the temperature difference in the electrode spaces equal to 70<sup>0</sup>C, emf of 72.0 mV and short-circuit current-0,039 mA.

**Key words:** electromotive force (EMF), short circuit current (SCC), graphite electrodes, electrolytic iron ions.

*Поступила 04.05.2013 г.*