

Предварительный нагрев электролита, как способ повышения эффективности генерации электроэнергии термогальваническим элементом

Почвайтис В.С.

Термогальванические элементы являются перспективными устройствами для получения электроэнергии, как минимум по причине того, что в мире много дешевых низкотемпературных источников тепла. Например, тепло от солнечного излучения, тепло от систем охлаждения печей и промышленных установок, геотермальные источники, тепло от сжигания отходов деревообрабатывающей промышленности, сельского хозяйства, различных возобновляемых видов топлива. Но широкого распространения термогальванические элементы (термогальванические ячейки) не получили из-за относительно низкой энергоэффективности, причины которой изучаются и наметился прогресс в их устранении[1,2]. В данной работе предложено принципиально иное техническое решение повышения энергоэффективности термогальванического элемента.

Энергоэффективность нового технического решения достигается благодаря фактору *многостадийности* гальванического процесса, заключающегося в том, что подвод тепла и электролитический процесс разнесены по времени и в пространстве. В частности этот принцип был реализован в лабораторной установке, представляющей собой гальванический элемент, состоящий из двух банок, соединенных солевым мостиком, рис.1. В установке роль электродов выполняют стенки банок, выполненные из токопроводящих химически инертных материалов и внутренний слой реагирующего металла. Условием эксперимента является термохимическая обратимость электродов: слой металла должен окисляться и переходить в раствор электролита при высоких температурах. При низких температурах металл должен восстанавливаться из раствора.

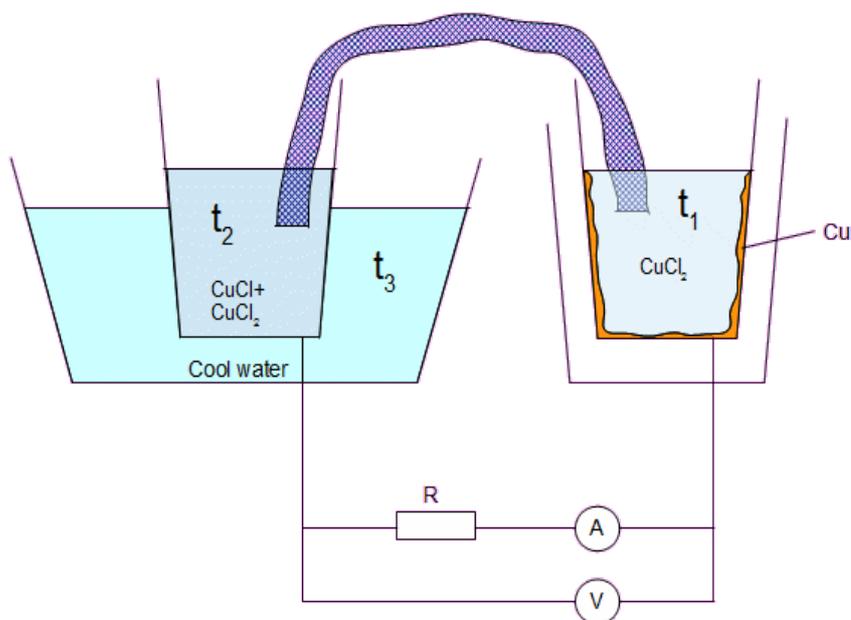


Рис.1. Схема экспериментальной установки для изучения многостадийного термогальванического процесса

На рис.1 не показана отдельная емкость для нагрева электролита, выполненная из инертных диэлектрических материалов (стекла). Фактор многостадийности для предложенных условий эксперимента заключается в том, что физический нагрев электролита (процесс теплообмена) производится в этой отдельной теплообменной емкости, без контакта с металлом. Благодаря этому реакция окисления на стадии нагрева исключается. А совместное протекание реакции окисления и теплообмена в процессе нагрева является основной причиной потерь энергии[1]. После нагрева электролит физически аккумулирует тепло пропорционально теплоемкости раствора. На второй стадии нагретый электролит вливается в анодную банку и только тогда через взаимодействие со слоем анодного металла отдает аккумулированное тепло на эндотермическую реакцию окисления, охлаждаясь от температуры t_1 до температуры t_2 . На третьей стадии электролит с температурой t_2 помещается вместе с банкой в охладитель — холодную воду, и охлаждаясь до температуры t_3 отдает охладителю остаточное тепло. При этом металл восстанавливается на внутренней поверхности банки, выполняющей роль катода. После окончания процесса холодный электролит сливается в емкость для нагрева и процессы повторяются. В гальваническом процессе одновременно участвуют три равных объема электролита: один объем электролита нагревается, во втором нагретом протекает реакция окисления, в третьем — охлаждаемом — реакция восстановления. Равные объемы электролита перемещаются из одной стадии в другую, благодаря чему достигается цикличность процесса.

Очевидно, что ЭДС данного элемента возникает не только по причине разности температур электродов, но и по причине разности концентраций ионов. Т.е. отнесение элемента к типу термогальванических является в некоторой мере условностью. На графике, рис. 2 изображена условная траектория термогальванического процесса в координатах: концентрация продуктов реакции окисления (c)— температура (t). Здесь 1 - линия равновесной концентрации. 2- участок, соответствующий реакции окисления анодного металла, 3 — траектория реакции восстановления на катоде. 4 — траектория нагрева электролита

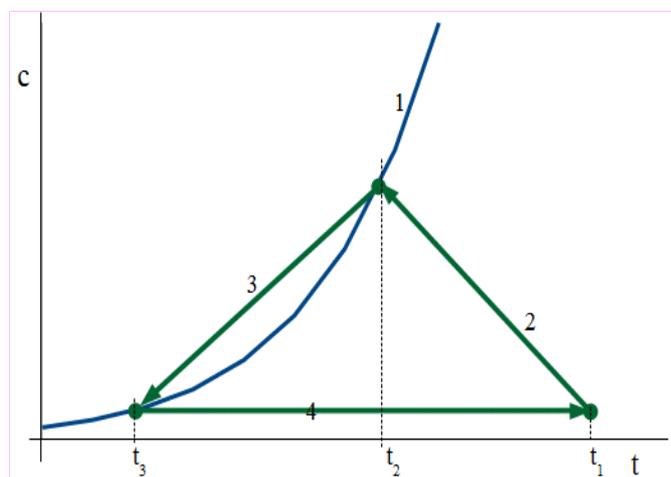
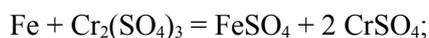


Рис.2. Траектория многостадийного термогальванического процесса в координатах концентрации продуктов окисления c и температуры t

Экспериментальное изучение процесса. Под условие температурной обратимости подходят многие реакции. Теоретически этим условиям могут соответствовать реакции:



Однако на практике соли железа подвержены гидролизу, и выпадают в виде нерастворимого осадка, что ограничивает возможности эксперимента. Возможным решением проблемы является применение в растворе электролита комплексообразующих реагентов[3].

Для экспериментального подтверждения принципиальной возможности протекания многостадийного гальванического процесса выбрана равновесная окислительно-восстановительная реакция:



Константа равновесия данной реакции для диапазона температур 20÷90°C, рассчитанная на основании справочных значений энтальпий и энтропий [4] меняется в пределах 0,00005 ÷ 0,02 моль/моль. Вместе с тем согласно современным представлениям, механизм протекания данной химической реакции более сложен: в процессе образуются гидрат-ионы меди, комплексные соли, и константа равновесия реакции будет существенно выше. Согласно экспериментальным данным [6], константа равновесия для температуры 19°C и присутствия нерастворенного CuCl_2 составляет 0,105÷0,113 моль/моль, и эта величина достаточна для контроля результатов эксперимента, и общей проверки принципа многостадийности.

Эксперимент на установке рис.1 проводился для следующих условий:

Использовались насыщенные растворы электролита с температурами $t_1 = 90^\circ\text{C}$, $t_2 = 50^\circ\text{C}$, $t_3 = 20^\circ\text{C}$. Производились замеры напряжения гальванического элемента и тока в нагрузке R сопротивлением в 130 Ом. Первоначально в горячем электролите с температурой t_1 преобладали ионы меди в степени окисления 2, Cu^{2+} . А в электролите с температурой t_2 присутствовало некоторое качественно диагностируемое количество ионов Cu^+ .

По результатам замеров, по мере протекания процессов окисления и восстановления напряжение снижалось от 1,1В до 0,65В. Ток в нагрузке составил 0,75мА - 0,6 мА для сечения солевого мостика 10^{-3} м^2 .

Также экспериментально проверялось влияние сечения солевого мостика (валик из хлопка) на гальванический процесс. Для сечения $2 \times 10^{-3} \text{ м}^2$ максимальный ток в нагрузке составил 1,25 мА. Для сечения солевого мостика 10^{-5} м^2 максимальный ток в нагрузке составил 0,008 мА.

В процессе эксперимента отмечены некоторые значимые факторы, повлиявшие на результат:

- Медь в процессе восстановления осаждается неравномерно, в виде кристаллов на стенках банки. Впоследствии, когда банка перемещается в стадию окисления, места прикрепления кристаллов со стенками банки разрушаются в первую очередь, и остатки неокисленной меди губчатой массой оседают на дно банки. Такой осадок уже не имеет хорошего электрического контакта с банкой и электролитический процесс замедляется с одновременным падением напряжения и тока.

- В банке с горячим электродом образуется водород, который выделяется в виде пузырей в объеме электролита. Вероятная причина в том, что в зону окисления из зоны восстановления по солевому мостику перемещаются ионы хлора и избыток ионов хлора создает кислую среду в которой по медь металлическая непосредственно взаимодействует с ионом H_3O^+ , образующимся в результате гидротации ионов хлора. Для задачи эксперимента этот процесс является негативным фактором: развивается щелочная реакция раствора, процесс постепенно теряет обратимость и цикличность.

В экспериментальной установке диффузионные процессы перехода ионов через солевой мостик сложно контролировать. И это ограничивает возможности контроля режимов работы. Более

перспективным выглядит решение, реализующее непрерывный циркуляционный термогальванический процесс (точнее гальванический процесс на разнице температур и концентраций), представленный на рис.3. Эта установка состоит из двух пассивных теплообменников, поз.2, и двух реакторов-теплообменников, поз.1, из токопроводящих химически-стойких материалов. Соответственно корпуса реакторов выполняют функцию электродов. Нагрев электролита, например горячей водой, в теплообменнике II вызывает его циркуляцию (действие силы Архимеда). В реакторе I происходит окисление металла с электрода, электролит охлаждается до температуры t_2 . По мере остывания электролит опускается. Теплообменник III в это время не активен. И по причине теплоизоляции, потери температуры тут незначительны. В реакторе IV происходит восстановление и осаждение металла на электроде в процессе охлаждения электролита до температуры t_3 . В результате непрерывной циркуляции электролита и протекания окислительно-восстановительных реакций металл-реагент перемещается от электродов реактора I на электроды реактора IV. При достаточном накоплении металла в реакторе IV процесс реверсируется: теплообменник II перекрывается. Нагревающая среда подается в теплообменник III. А охлаждающая среда подается в реактор I. Соответственно в реакторе I происходит восстановление а в реакторе IV окисление. Полярность снимаемого напряжения меняется на противоположную. Косвенный контроль процессов в данной установке можно определять по замерам температур t_1, t_2, t_3 , по расходу тепла на нагрев, по напряжению и току в нагрузке. На основании известной теплоемкости раствора данные измерения позволяют количественно оценить процессы энерго-массопереноса, и следовательно определять наиболее оптимальные режимы работы.

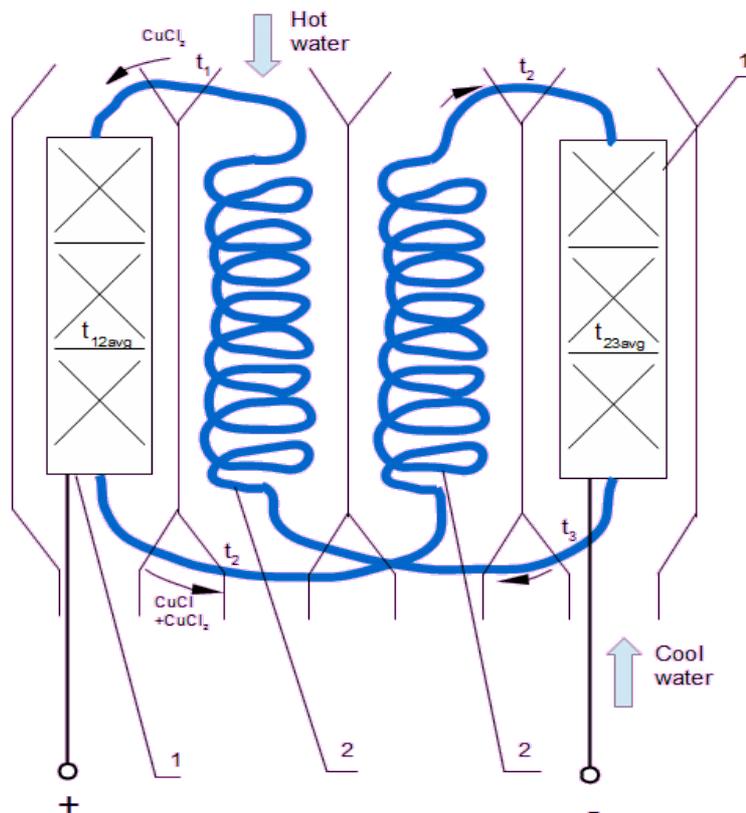


Рис. 3. Перспективная схема непрерывного циркуляционного термогальванического элемента

Для получения полнофункционального прототипа гальванического элемента по предложенной схеме требуются дополнительные исследования, заявленными целями которых являются:

- Поиск химического состава электролита, состава электродов, обеспечивающих КПД преобразования тепла в электричество не менее 40%. Приоритетными считаются недорогие решения. Например применение комплексообразующего компонента электролита — пиридина в растворе хлорной меди [4] для медных электродов.

- Разработка функционально-технологических режимов работы устройства. В том числе решение проблем неплотного и неравномерного осаждения восстанавливаемого металла на электродах, выделения газов, появления иных побочных продуктов реакций.

В силу серьезной общественной и социальной значимости результат заявленных исследований предложенные идеи не предполагается патентовать: свободное развитие технологии может стать вкладом ученых, разделяющих этот принцип, в сохранение мировой экосистемы, стабильного социума и бизнес-среды. Исследовательский проект должен стать импульсом для дальнейшего использования технологии в энергетике, на транспорте, в промышленности, а также в устройствах индивидуального использования. Контакты по проекту по e-mail: vsp_eng@rambler.ru

Литература

1. Mua Y, Quickenden TI. Power conversion efficiency, electrode separation, and overpotential in the ferricyanide/ferrocyanide thermogalvanic cell. *J Electrochem Soc.* 1996;143:2558-64.
2. S.Manda, A.Saini, S.Khaleeq, R.Patel, B.Usmani, S.Harinipriya, B. Pratiher, B.Roy. Thermocells of carbon material electrodes and its performance characteristics. *J. Mater. Res. Technol.* 2013;02:165-81.
3. Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М, Горцевич С.Л, Кинетика растворения серебра в присутствии разнородных лигандов //Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональных материалов/ Тезисы доклада. Екатеринбург, 2000. с.310
4. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое/Под ред. А.А. Равделя и А.И. Пономаревой. СПб: Специальная Литература, 1998. с.72
- 5 Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости: в 3-х т. Л: Наука. 1970. Т.3., с.838