



THE METHOD FOR STORAGE OF THE ENERGY GENERATED BY RENEWABLE SOURCES

Mihai TIRSHU, Vladimir BERZAN, Vladimir ANISIMOV,
Sveatoslav POSTORONCA
Institute of power Engineering of ASM

Abstract. Consumers, especially - population, use the energy very irregularly in time. Similarly renewable energy sources generate energy intermittently. Periods of production and energy consumption peaks often do not coincide in time. Therefore, there is provided a method of energy storage by transferring its electrochemically to the metal in the form of sheets. They are easy to store the required time. Then electrochemically produce a controlled process of displacement of the hydrogen from water. Hydrogen can be used to produce energy in the required form (thermal, mechanical, electrical). Thereby forming a chemical compound of the metal with water may then be decomposed to release the metal for the next storage cycle.

Key words: *energoaccumulating substances, electrochemistry, storage of energy, metal, hydrogen*

METODĂ DE STOCARE A ENERGIEI DIN SURSE REGENERABILE

Mihai TÎRȘU, Vladimir BERZAN, Vladimir ANISIMOV, Sveatoslav POSTORONCĂ
Institutul de Energetică al AȘM

Rezumat. Energia se consumă, în special, de populați, extrem de neuniform. În mod analogic se produce energie din sursele regenerabile de energie, perioadele de vârf la producerea și consumul energiei adeseori nu coincid în timp. De aceea, este propusă e metodă nouă de stocare a energiei prin transferul ei în foi de metal utilizând metoda electrochimică. Aceste foi pot fi păstrate cât va fi necesar, după care prin metoda electrochimică se produce un proces dirijat de extragere a hidrogenului din apă prin intermediul acestui metal. Hidrogenul se poate utiliza pentru generarea energiei în ce formă se dorește (termică, mecanică, electrică). Compușii chimici din metal, care s-au format în urma acestei reacții pot fi apoi descompuși cu obținerea metalului pentru ciclul următor de generare.

Cuvinte-cheie: *substanțe energoacumulante, electrochimie, stocarea energiei, metal, hidrogen*

СПОСОБ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Тыршу М.С., Берзан В.П., Анисимов В.К., Посторонкэ С.А.
Институт энергетики АНМ

Реферат. Потребители энергии, особенно – население, используют ее во времени очень неравномерно. Аналогично неравномерно производится энергия из возобновляемых источников. Периоды пиков производства и потребления энергии чаще всего не совпадают во времени. Поэтому предложен способ хранения энергии путем перевода ее электрохимическим способом в металл в виде листов. Их удобно хранить требуемое время, после чего электрохимическим способом производят управляемый процесс вытеснения этим металлом водорода из воды. Водород можно использовать для получения энергии в требуемом виде (тепловой, механической, электрической). Образующие при этом химические соединения металла с водой можно затем разложить с выделением металла для следующего цикла хранения.

Ключевые слова: *энергоаккумулирующие вещества, электрохимия, хранение энергии, металл, водород*

Население как потребитель электроэнергии использует ее во времени ее очень неравномерно. Энергия от возобновляемых источников, особенно ветровая, поступает тоже неравномерно. Периоды пиков производства и потребления электроэнергии чаще всего не совпадают. Возможность хранения энергии в виде различных энергоаккумулирующих веществ доказана проведенными исследованиями [1], где указан большой ассортимент таких веществ. Практическое применение из них нашли вещества, не обладающие рекордными показателями по хранению энергии, но зато удобные для прямого и обратного преобразования энергии. Большое

распространение получили аккумуляторы [5], в которых энергия хранится в виде металла на пластинах. Однако их стоимость и ограниченный срок эксплуатации не позволяют использовать их для хранения энергии в больших количествах. В то же время хранение энергии в виде металла имеет ряд преимуществ перед хранением ее в виде тепла [6], или в виде газообразного горючего вещества [7]. Металл (по сравнению с теплом) можно хранить длительное время, он (по сравнению с газом) не пожароопасен, и его хранение не требует специального оборудования. Кроме того, осаждение металла электрохимическим способом хорошо изучено [2, 3, 4]. Поэтому было

предложено после осаждения металла удалять эти пластины из раствора, и хранить их отдельно.

Получение накопленной в виде металла энергии можно осуществлять двумя способами. Первый – использовать полученный металл в качестве расходного электрода в гальваническом элементе. Преимущество такого способа – сразу получают электроэнергию. Для большинства потребителей, которые используют переменный ток (в однофазном или трехфазном вариантах), ее остается только преобразовать в требуемый вид тока. Недостаток этого способа – необходимость расхода еще одного вещества – деполяризатора, который обеспечит стабильную работу гальванического элемента, но которого требуется много (он составляет основную долю массы общеизвестных батареек).

Второй способ – тоже использовать полученный металл в качестве расходного электрода, но в электрохимической ячейке. При этом выделяется водород из воды, скорость выхода которого определяется величиной пропускаемого тока, и может регулироваться в больших пределах. Этот способ требует расхода электроэнергии, величина которой составляет часть энергии от энергии получаемого водорода. Но зато полученный водород можно использовать для получения энергии в любом требуемом виде (механической, тепловой, электрической, а также в нескольких видах при любых пропорциях между ними). Кроме того, как будет показано далее, водород можно использовать для получения частично тепла, и частично – веществ, имеющих большой спрос (например, азотная кислота или аммонийная селитра).

Исследования были начаты с получения водорода электролизом из водных растворов солей при расходе электроэнергии меньше, чем энергия полученного водорода. Основанием для этого явились расчеты энергозатрат при электролизе, приведенные в литературе по электрохимии [2]. Там указано, что минимальное напряжение, требуемое для разложения воды на составляющие ее водород и кислород – 1,23 В, причем потенциал, требуемый для восстановления в атомы ионов водорода равен 0 В, а для ионов кислорода – 1,23 В. Отметим, что эта величина получена на основании термодинамических расчетов, и уменьшается с увеличением температуры. Получается, что если использовать процесс, при котором ионы кислорода не восстанавливаются, то водород можно получать без расхода электроэнергии. Таким процессом, может быть, например, процесс коррозии металла, основанный на вытеснении одного атома водорода из молекулы воды атомом железа, которое химически более активно, чем водород:



В естественных условиях этот процесс происходит очень медленно, и он не пригоден для промышленного использования. Но в электрохимической ячейке под действием проходящего электрического тока выход водорода пропорционален величине тока (соответственно закону Фарадея), то есть производительность

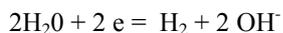
установки для получения водорода можно сделать требуемой величины. При этом проходящий ток является просто катализатором, ускоряющим химическую реакцию, поэтому затраченная электроэнергия не имеет отношения к энергии полученного водорода. Но для возможности практического использования накопления металла как аккумулятора (в данном варианте) необходимо, чтобы энергия, потраченная на ускорение химической реакции, была значительно меньше, чем энергия полученного водорода

Экспериментальная проверка показала, что при использовании железа в качестве реагирующего электрода выход водорода (при комнатной температуре) начинается с величин напряжения 0,85 В, которое в соответствии с электрохимическими процессами увеличивается при увеличении плотности тока на катоде, с которого выделяется водород. Это означает, что энергия полученного водорода превосходит затраченную величину затраченной электроэнергии, то есть была доказана возможность использования этого металла как аккумулятора энергии.

Затем было проведено экспериментальное исследование энергозатрат при электролизе раствора соли NaCl при использовании анодов из разных материалов. Для этого были электрически последовательно соединены 4 одинаковые по форме и объему электролитические ячейки, в каждую из которых был налит одинаковый объем раствора соли NaCl концентрацией 20%. Во всех электролитических ячейках катоды были одинаковыми из стальной проволоки, а аноды были разные: графитовый, медный, стальной и алюминиевый. Во всех электролитических ячейках аноды располагались на одинаковых расстояниях от катодов. Такой эксперимент позволял определить, как влияет материал анода на энергозатраты при получении водорода, так как прочие условия были практически одинаковыми. При постепенном увеличении напряжения после выполнения условий протекания тока во всех ячейках (в каждой – по напряжению на ячейке) в цепи пошел ток, и при его величине в 15 мА на всех катодах было заметно одинаковое выделение водорода (коэффициент выхода по току в таких электролитических ячейках практически равен единице). В ячейке с графитовым электродом с него тоже наблюдался выход пузырьков газов, а в остальных ячейках газ выделялся только с катода. Из литературы [5] известно, что при электролизе раствора соли NaCl концентрацией 20% с катода выделяется водород, а с химически пассивного анода (в данном случае – с графитового анода) – кислород и хлор, пропорции между которыми зависят от величины напряжения электролитической ячейке. Вольтметром измеряли напряжения на электролитических ячейках, и их величины составили:

- для ячейки с графитовым анодом – 2,3 В ;
- для ячейки с медным анодом – 1,1 В
- для ячейки со стальным анодом – 0,85 В
- для ячейки с медным анодом – 0,5 В.

Получилось, что при использовании алюминия напряжение от источника электропитания 0,5V достаточно для выделения водорода на катоде. Эта величина меньше указанной в литературе величины 0,83 V, при которой начинается окисление воды на катоде по реакции:



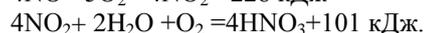
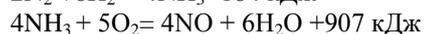
В процессе исследований было установлено, что недостающее напряжение добавляет гальванический элемент, образованный алюминиевым и железным электродами, и требуемая величина напряжения в 0,83 V образуется между раствором соли и катодом. Прямое измерение этого напряжения производилось следующим образом. Были изготовлены несколько одинаковых железных образков катодов, и из них была подобрана пара, которая давала при погружении в раствор соли наименьшую величину напряжения гальванического элемента. Затем один из этих электродов использовался в качестве катода, с которого при электролизе выделялся водород, а второй был расположен рядом и вольтметром измеряли напряжение между этими электродами. Полученная величина была практически равна сумме величин напряжения источника электропитания и ЭДС гальванического элемента пары металлов алюминий – железо. В ячейках с медным и графитовым электродами полярность ЭДС гальванического элемента направлена встречно по отношению в полярности внешнего источника электропитания, поэтому там величина напряжения на ячейке соответственно больше. На ячейке со стальными электродами величина ЭДС гальванического элемента близка к нулю, поэтому величина напряжения на нем близка к величине 0,83 V (напряжение окисления воды). На ячейке с графитовым электродом величина напряжения самая большая, так там идет еще и восстановление ионов других газов.

Проверка всего цикла хранения энергии производилась следующим образом.

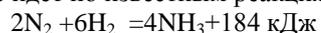
После получения водорода из ячейки со стальными электродами извлекали полученный в результате работы гидрат окиси железа (смесь гидратов окиси двухвалентного и трехвалентного железа). Затем их смешивали с водным раствором уксусной кислоты, и в результате известной из курса химии реакции между основанием и кислотой получали соль - уксуснокислое железо. Далее его раствор подвергали электролизу в ячейке со стальными электродами. В экспериментах около 60% тока (электрических зарядов) расходовалось на получение железа, которое и является материалом хранения энергии, а остальная часть тока (около 40%) расходовалась на получение водорода. Водород может быть использован для получения тепла методом горения или тепла и некоторых химических веществ, например, азотной кислоты и аммиачной селитры.

Получение тепловой энергии происходит при протекании реакции синтеза водорода с азотом при получении аммиака $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2 = 4\text{NH}_3 + 184 \text{ кДж}$.

Получение азотной кислоты обеспечивается в рамках процесса, который описывается следующими химическими реакциями:



В случае получения аммиачной селитры процесс идет по известным реакциям:



Прямое сжигание водорода дает больше тепловой энергии, чем в случае получения тепловой энергии и аммиачной селитры. В этом случае расходуется 12 молей водорода для получения 4 молей аммиачной селитры (NH_4NO_3), которая в массовом выражении составляет 0,3 кг (4 моля по 76 единиц). Энергия 12 молей водорода составляет:

$$12 \times 0,286 \text{ МДж} = 3,4 \text{ МДж}$$

Полученная от этих реакций тепловая энергия составляет:

$$184 + 907 + 228 + 101 + 184 + 592 = 2196 \text{ кДж}$$

то есть около 65% от тепловой энергии, которую можно было получить сжиганием этого водорода. Оценка эффективности аккумулирования энергии таким способом оценивалась следующим образом. При условии, что напряжение электролиза составляет 1,5 В, коэффициент выхода по току – 0,6 и валентности железа равной 2 (по закону Фарадея для выделения 1 моль вещества с валентностью 2 необходимо прохождение 190 тыс кулонов электричества), количество получаемого железа М (Fe) при затрате 1 МДж электрической энергии, полученной от электрогенератора 4, рассчитывается по формуле:

$$M(\text{Fe}) = 0,6 \times 10^6 \text{ Дж} / \{[(1,5\text{В} \times (190 \times 10^3) \text{К}) / \text{моль}]\} = 2,1 \text{ моль}$$

Количество полученного при этом водорода (коэффициент выхода по току 0,4)

$$M(\text{H}) = 0,4 \times 10^6 \text{ Дж} / \{[(1,5\text{В} \times (190 \times 10^3) \text{К}) / \text{моль}]\} = 1,4 \text{ моль}$$

Этот водород при сжигании даст тепловую энергию:

$$1,4 \text{ моль} \times 0,286 \text{ МДж/моль} = 0,4 \text{ МДж, а водород, полученный при использовании полученных 2,1 моля железа (коэффициент выхода по току при этом 1,0): } 2,1 \text{ моль} \times 0,286 \text{ МДж/моль} = 0,6 \text{ МДж, то есть суммарно } 0,4 + 0,6 = 1,0 \text{ МДж. Энергозатраты при получении водорода с использованием энергии железа (напряжение электролиза 0,6 В): } 0,6\text{В} \times 190 \times 10^3 \text{К/моль} \times 2,1 \text{ моль} = 0,24 \text{ МДж.}$$

С учетом энергии в 1 МДж, потраченной на восстановление этого количества железа (2,1 моля), общие затраты электроэнергии $1 + 0,24 = 1,24 \text{ МДж}$, и общий коэффициент полезного действия $1 : 1,24 = 80\%$.

Авторы благодарят ученого секретаря Института Энергетики Посторонкэ С. за оформительскую помощь в работе.

ВЫВОДЫ.

1. Для использования металла как аккумулятора энергии с хранением его отдельно от раствора, в котором он был получен, необходимо использовать металлы типа железа или алюминия.
2. При использовании алюминия энергозатраты на получение водорода из воды получаются значительно меньше, но для практического использования алюминия как аккумулятора энергии надо найти процесс восстановления алюминия из его гидрата окиси с минимальными энергозатратами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. И. Л. Варшавский. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. Киев, «Наукова думка», 1980, 240 с.
2. А. И. Левин. Теоретические основы электрохимии. Государственное издательство научно-технической литературы по черной и цветной металлургии. М., 1963, 431 с.
3. Ю. Я. Фиалков, В. Ф. Грищенко. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев, «Наукова думка», 1985, 240 с.
4. Ю. Н. Петров, Г. В. Гурьянов, Ж. И. Бобанова, С. П. Сидельников, Л. Н. Андреева. Электролитическое осаждение железа. Кишинев, «Штиинца», 1990, 196 с.
5. Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев, А. Л. Рогинян, П. Н. Вячеславов, П. Б. Животинский, А. А. Гальнбек. Прикладная электрохимия. Государственное издательство научно-технической химической литературы. Л., 1962, 640 с.
6. Авт. Свид. СССР № 1701976, А1, опубл. 30.12.1991
7. Патент RU 2136961, С1, опубл. 10.09.1999
8. Liuchen Chang. Stand-alone wind turbine system, apparatus, and method suitable for operating the same. US Patent № 7476987 B2, publication date 13.01.2009.