

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВОЇ ЄМНОСТІ СВИНЦЕВО-КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Постановка науково-технічної задачі. Під час експлуатації свинцево-кислотних акумуляторів крім основних процесів, які відбуваються при зарядженні і розрядженні електродів, мають місце і інші процеси, які приводять до втрат ємності акумулятора. Серед цих процесів найбільш негативними є сульфатація електродів і їх саморозрядження. Відомо, що основною причиною сульфатації і саморозрядження є термодинамічна нестійкість металевого свинцю (негативний електрод) та діоксида свинцю (позитивний електрод). При цьому на електродах відбуваються наступні реакції: катодне відновлення діоксида свинцю $PbO_2 + 2e + H_2SO_4 + 2H^+ \rightarrow PbSO_4 + 2 H_2O$ та анодне відновлення молекул води $H_2O - 2e \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+$.

Для визначення фактичного стану акумулятора в умовах, коли мають місце втрати його ємності, необхідно мати можливість визначити залишкову ємність акумулятора.

Аналіз літератури. В відомій літературі [1–3] питанням визначення залишкової ємності акумулятора приділяється багато уваги. Разом з тим, технічні рішення, які використовуються для визначення залишкової ємності, ґрунтуються на обчисленні в лічильниках ампер-годин кількості електрики, отриманої під час зарядження, за мінусом кількості електрики, що віддається під час розрядження. Визначена таким чином ємність акумулятора не має нічого спільного з його фактичною залишковою ємністю, оскільки отримане значення ємності не враховує ні корозію електродів, ні їх сульфатацію, ні їх саморозряд. До речі, невідомо також й те, яку кількість електрики накопичено в процесі зарядження акумулятора, оскільки кількість накопиченої електрики не дорівнює її кількості, отриманої в процесі зарядження. Мета статті обґрунтування можливості визначення залишкової ємності акумулятора.

Основний матеріал. Для визначення фактичної ємності акумулятора доцільно використовувати співвідношення Пейкерта [2], відповідно до якого добуток часу розряду t_p на силу розрядного струму I дорівнює

$$t_p I^{n_1} = b, \tag{1}$$

де n_1, b – постійні величини.

Використовуючи (1) та вводячи поняття номінальної ємності $Q_{НОМ}$, яка віддається номінальним струмом $I_{НОМ}$ за час $t_{НОМ}$, знайдемо ємність $Q(t)$, яка віддається за час t при розряді струмом I .

$$Q(t) = Q_{НОМ} \left(\frac{I_{НОМ}}{I} \right)^{n_1-1}. \tag{2}$$

З (1) маємо, що

$$\frac{I_{НОМ}}{I} = \left(\frac{t}{t_{НОМ}} \right)^{\frac{1}{n_1}}. \tag{3}$$

Нарешті,

$$Q(t) = Q_{НОМ} \left(\frac{t}{t_{НОМ}} \right)^{\frac{n_1-1}{n_1}}. \tag{4}$$

Таким чином, використовуючи співвідношення (4) можливо знайти кількість електрики, яка розходжується під час розряду t струмом I . Взявши похідну з (4) за часом, отримуємо співвідношення, яке визначає швидкість зміни ємності

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{Q_{\text{НОМ}} \cdot \frac{n_1 - 1}{n_1}}{t_{\text{НОМ}}^{\frac{n_1 - 1}{n_1}} \cdot \frac{1}{t^{n_1}}} \quad (5)$$

З (5) слідує, що процеси, які супроводжують втрати ємності спочатку йдуть більш інтенсивно, а в подальшому поступово затримуються.

Визначені за допомогою виразу (4) втрати ємності не враховують процеси саморозрядження. Для встановлення втрат ємності під час саморозрядження використаємо закон Фарадея, відповідно до якого для забезпечення ємності $Q(t)$ теоретично потрібна маса m активних речовин повинна становити

$$m = KeIt = KeQ(t), \quad (6)$$

де Ke – електрохімічний еквівалент.

Число Фарадея $Fe = 96490 \frac{\text{Кул}}{\text{г-екв}}$, тобто 96490 Кулон створюються одним грам-еквівалентом свинцю. Оскільки атомна вага свинцю дорівнює 207,2 г, а його валентність дорівнює 2, то еквівалентна вага свинцю дорівнює 103,6 г. З зазначених міркувань слідує, що при протіканні струму, рівного 1 А на протязі даного часу, кількість розходуемого свинцю у негативного електрода дорівнює 3,66 г. При цьому на позитивному електроді повинно бути витрачено 4,463 г двооксида свинцю.

Таким чином, теоретично можлива ємність акумулятора Q_T визначається масою активної речовини

$$Q_T = \frac{m}{Ke} \quad (7)$$

Сульфат свинцю, який утворюється в процесі роботи акумулятора звужує доступ активного матеріалу та ускладнює дифузію електроліту до електродів, що не дозволяє повністю використовувати активну масу. Особливо інтенсивно сульфатація відбувається при збільшенні сили розрядного струму, коли кристалічний сульфат свинцю накопичується в поверхневому прошарку активної маси з утворенням щільного твердого прошарку сульфата свинцю. Процес сульфатації електродів можливо оцінити, вводячи для цього поняття дефіциту активної маси Δm . При цьому фактична ємність акумулятора Q_Φ стає менше теоретичного значення

$$Q_\Phi = \frac{m - \Delta m}{Ke} \quad (8)$$

Безпосереднє визначення дефіциту активної маси практично неможливо, а тим самим дуже складно визначити втрати ємності акумулятора за час його саморозрядження. При з'ясуванні величини втрат ємності доцільно виходити з наступних міркувань. Вважаючи, що процеси розрядження і саморозрядження носять сталий характер та визначивши експериментально час повного саморозрядження $t_{\text{ср}}$, можливо знайти втрати ємності, використовуючи співвідношення (4), в якому замість $t_{\text{НОМ}}$ слід підставити значення $t_{\text{ср}}$. Знайдені таким чином величини втрат ємності можуть суттєво відрізнятися від реальних втрат ємності за час експлуатації акумулятора. Більш точні результати можуть бути отримані іншим шляхом. При сульфатації електродів змінюється їх активний опір $R_{\text{ел}}$ та електрична ємність $C_{\text{ел}}$. Для визначення залежностей $Q(t) = f(R_{\text{ел}}, C_{\text{ел}})$ необхідно експериментально отримати амплітудно-частотні та фазово-частотні характеристики, подаючи на вхід акумулятора змінну напругу інфранизької частоти. Такі харак-

теристики потрібно знімати на протязі всього часу експлуатації акумуляторів і по результатам їх обробки обчислювати $Q(t)$.

Висновки

1. Величина ємності, що втрачається за час розрядження акумулятора, визначається за допомогою співвідношення Пейкерта, яке пов'язує поточне значення ємності з його номінальним значенням й часом розрядження.

2. Фактична ємність акумулятора завжди не перевищує її номінального значення, яке залежить від маси активних речовин, накопичених на електродах акумулятора.

3. За час експлуатації кислотних акумуляторів внаслідок сульфатизації їх електродів ємність акумуляторів зменшується, що пов'язується з явищами саморозряду, які приводять до зменшення маси активних речовин (дефекту маси).

4. Для визначення залишковою ємності кислотних акумуляторів доцільно експериментально отримати їх амплітудно-частотні та фазово-частотні характеристики, які слід знімати в діапазоні інфранизьких частот.

Література

1. Системы автономного электроснабжения. Учебник. Б.Ф. Самойленко, Б.Т. Кононов, Ю.А. Скворцов, Н.И. Григоров, В.Г. Михайловский. МО СССР, 1990. – 317 с.
2. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – М.: Сов. радио, 1978. – 328 с.
3. Дасоян М.А., Агур И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. – Л.: Энергия, 1975.– 297 с.

Bibliography (transliterated)

1. Sistemyi avtonomnogo elektrosnabzheniya. Uchebnik. B.F. Samoilenko, B.T. Kononov, Yu.A. Skvortsov, N.I. Grigorov, V.G. Mihaylovskiy. MO SSSR, 1990. – 317 p.
2. Romanov V.V., Hashev Yu.M. Himicheskie istochniki toka. – M.: Sov. radio, 1978. – 328 p.
3. Dasoyan M.A., Agur I.A. Sovremennaya teoriya svintsovogo akkumulyatora.– L.: Energiya, 1975.– 297 p.

УДК 541.35

Кононов Б.Т.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ЕМКОСТИ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В статье рассматриваются методы определения емкости аккумуляторов, основанные на использовании зависимости Пейкерта и снятие амплитудно-частотных и фазово-частотных характеристик аккумуляторов.

Kononov B.T.

DETERMINATION OF THE RESIDUAL CAPACITY OF LEAD-ACID BATTERIES

Methods for determining battery capacity based on the use and removal of correlations Peukerta amplitude-frequency and phase-frequency characteristics of batteries were considered