

УДК 621.182.2

ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАЗРЯДЕ СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА

С.Р.Юдильевич, Ю.А.Подалинский, Г.А.Коликова

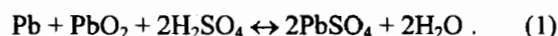
ОАО «НИИ "Источник"», Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 06.10.03 г.

Приведен анализ объемных изменений всех активных материалов при разряде свинцовых аккумуляторов и установлены зависимости, позволяющие определять электрические характеристики аккумуляторов по параметрам электролита в начале и конце разряда. Представленные уравнения могут быть использованы для расчетов при проектировании свинцовых аккумуляторов различного назначения, а также при обработке экспериментальных данных.

Analysis of the active materials volume changes during the discharge of lead-acid cells is adduced. Relationships which allow to predict the electric characteristics of cells through electrolyte parameters at the beginning and at the end of discharge are determined. Submitted equations can be used for designing of lead-acid cells for various purposes, as well as for the mathematical treatment of experimental results during the testing of cells.

Известно, что электролит свинцового аккумулятора – раствор серной кислоты – наряду с диоксидом свинца и губчатым свинцом является третьим активным материалом, обеспечивающим работу свинцового аккумулятора по уравнению реакции, приведенному в [1]:



В ходе эксплуатации, при стоянке, разряде и последующем заряде концентрация серной кислоты (и соответственно плотность) непрерывно изменяется, и по значению этого параметра можно судить о состоянии аккумулятора, его работоспособности, а также прогнозировать его емкостные и ресурсные характеристики.

Заряженному аккумулятору соответствует плотность электролита, которую можно обозначить символом d_1 . При разряде происходит постоянное снижение плотности электролита, пропорциональное полученному от аккумулятора количеству электричества (плотность d_2).

Достижение постоянства величины d_1 в течение заданного отрезка времени является одним из критериев завершения заряда свинцового аккумулятора с жидким электролитом. Окончание заряда аккумуляторов, как правило, сопровождается значительным газовыделением, которое способствует выравниванию плотности электролита во всем объеме.

При разряде газ практически не выделяется, и выравнивание плотности электролита по высоте аккумулятора происходит главным образом вследствие возникновения градиента концентрации по высоте. Величина d_2 зависит от значения плотности электролита заряженного аккумулятора (d_1), а также от режима разряда и соответствующего ему значения плотности тока и емкости, полученной при разряде. Величина d_2 , измеренная над электродами непосредственно после окончания разряда, дает ори-

ентировочное представление о плотности электролита, причем оно тем ближе к истинному значению, чем длительнее был сам разряд. При этом практически не учитывается электролит, который находится в придонном пространстве – под нижними клеммами электродов.

Если аккумуляторы оборудованы системой перемешивания электролита, возможно более точное определение величины d_2 , характерной для всего объема. Значение d_2 может быть достаточно точно определено из уравнения, приведенного в [2]:

$$E = 0.84 + d_2,$$

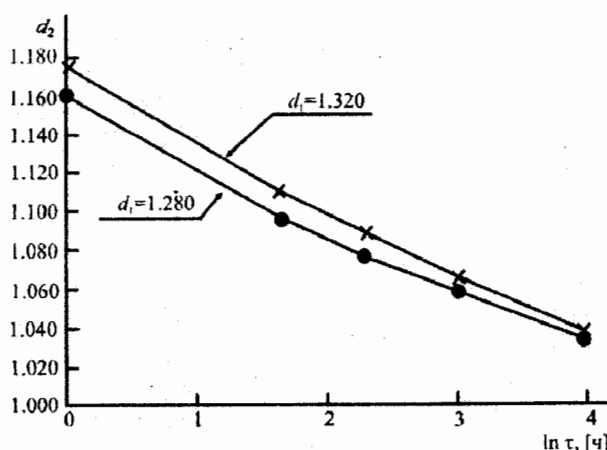
где E – напряжение разомкнутой цепи, В.

Однако для установления истинного значения напряжения разомкнутой цепи необходимо выдерживать аккумулятор в состоянии покоя, т.е. без прохождения через него электрического тока, в течение длительного времени, измеряемого часами. Такое отступление от правил эксплуатации допустимо лишь в случае постановки специальных экспериментов, например для расчета количества электролита в аккумуляторе.

Плотность электролита заряженных аккумуляторов обычно определяется их назначением. Так, в стационарных аккумуляторах плотность электролита равна 1.210–1.240 г/см³, в тяговых – 1.260–1.280 г/см³, в стартерных – 1.270–1.280 г/см³. В некоторых типах свинцовых аккумуляторов плотность электролита в заряженном состоянии может достигать 1.300–1.330 г/см³.

Величина плотности электролита в конце разряда также зависит от типа аккумулятора, его назначения, конструкции и режима разряда. В стационарных аккумуляторах электролит не является лимитирующим активным материалом, и даже при глубоких разрядах плотность d_2 не бывает ниже 1.080 г/см³.

В аккумуляторах, рассчитанных на интенсивную эксплуатацию, например тяговых аккумуляторах большой мощности, предусмотрено глубокое использование всех активных материалов, поэтому плотность электролита в конце 50+100 часовых режимов может составлять 1.050+1.020 г/см³ и даже ниже. Зависимость плотности электролита в конце разряда от его интенсивности, выраженная как функция логарифма времени, практически прямолинейна (рисунок). Представленные значения плотности электролита разряженных аккумуляторов, а также возможные методы определения этого параметра в процессе и в конце разряда открывают возможность расчетным путем определить связь между емкостью аккумулятора и основными параметрами электролита в каждый момент разряда.



Зависимость плотности электролита в конце разряда от продолжительности разряда при различных плотностях электролита заряженного аккумулятора

1. Вывод уравнения для расчета количества электролита в зависимости от его начальной и конечной плотности и емкости свинцового аккумулятора

Принимаем, что электролит заряженного аккумулятора имеет плотность и концентрацию d_1 и C_1 . Плотность электролита имеет размерность г/см³, концентрация выражается в долях, т.е. процентное содержание, умноженное на 10⁻². Плотность и концентрация разряженного аккумулятора — d_2 и C_2 . Тогда содержание моногидрата серной кислоты в 1 см³ электролита заряженного аккумулятора $g_1 = d_1 C_1$, а количество воды — по формуле

$$g'_{H_2O} = d_1 - g_1 = d_1 - d_1 C_1 = d_1 (1 - C_1).$$

Количество воды, образовавшейся в результате разряда с участием 1 см³ электролита, вычисляем по формуле $\Delta g'_{H_2O} = 0.672 \alpha$, где 0.672 — г/экв воды, α — количество электричества, полученное с участием 1 см³ электролита при начальной плотности d_1 и плотности электролита в конце разряда d_2 .

Количество воды, содержащееся в электролите после разряда с участием 1 см³ исходного электролита, g'_{H_2O} определяется уравнением

$$g'_{H_2O} = g'_{H_2O} + \Delta g'_{H_2O}$$

или

$$g'_{H_2O} = d(1 - C_1) + 0.672 \alpha.$$

Количество воды в 1 см³ электролита разряженного аккумулятора составляет $d_2(1 - C_2)$, а количество моногидрата $g_2 = d_2 \cdot C_2$.

Из приведенных соотношений составляем пропорцию:

$$\frac{d_2(1 - C_2)}{[d_1(1 - C_1) + 0.672 \alpha]} = \frac{g_2}{g_x},$$

где g_x — количество моногидрата H₂SO₄, оставшегося после разряда свинцового аккумулятора с участием 1 см³ исходного электролита, т.е.

$$g_x = g_1 - 3.66 \alpha,$$

где 3.66 — г/экв H₂SO₄.

Преобразуем пропорцию с учетом значений g_x и g_2 :

$$\frac{[d_1(1 - C_1) + 0.672 \alpha]}{d_1(1 - C_2)} = \frac{(d_1 C_1 - 3.66 \alpha)}{d_2 \cdot C_2}.$$

Решив эту пропорцию относительно α , получим выражение (2), определяющее количество электричества (А·ч), которое может обеспечить 1 см³ при изменении плотности электролита от d_1 до d_2 в процессе разряда аккумулятора:

$$\alpha = \frac{d_1(C_1 - C_2)}{3.66 - 2.99 C_2}, \text{ А·ч/см}^3, \quad (2)$$

или

$$\alpha = \frac{d_1(C_1 - C_2) \cdot 1000}{3.66 - 2.99 C_2}, \text{ А·ч/дм}^3.$$

Тогда объем $V_{3.3}$ и массу $G_{3.3}$ электролита в аккумуляторе можно рассчитать по уравнениям

$$V_{3.3} = \frac{Q}{\alpha}, \text{ см}^3 (\text{дм}^3),$$

$$G_{3.3} = \frac{Q}{\alpha} \cdot d_1, \text{ г (кг)},$$

где Q — емкость аккумулятора, А·ч.

В некоторых случаях желательно знать количество электролита в разряженном аккумуляторе. Масса электролита разряженного аккумулятора $G_{3.3}$ может быть рассчитана из уравнения

$$G_{3.3} = \frac{Q}{\alpha d_1} - 3.66 Q + 0.672 Q$$

или

$$G_{3.3} = \left(\frac{d_1}{\alpha} - 2.99 \right) Q. \quad (3)$$

Подставив в уравнение (3) значение α из уравнения (2), получим:

$$G_{3.3} = \left[\frac{(3.66 - 2.99 C_2)}{C_1 - C_2} - 2.99 \right] Q. \quad (4)$$

Приведенные расчетные зависимости относятся к случаю, когда весь объем электролита используется при работе аккумулятора. С определенной степенью приближения это относится к электролиту, находящемуся в порах электродов и сепараторов, в межэлектродном пространстве, с боков и над блоком электродов при условии, что блок электродов равномерно заполняет по длине аккумуляторный бак. Экспериментально нами было установлено, что электролит, находящийся под блоком электродов, в зоне расположения призм, практически не принимает участия в токообразующем процессе. С учетом изложенного полный объем электролита в аккумуляторе определяется из уравнения

$$\sum V_{\text{з.з.}} = V_{\text{з.з.}} + V_g = \frac{Q}{\varepsilon} + (A \cdot B \cdot H - V_{\text{пр}}),$$

где A – длина донной части, см; B – ширина донной части, см; H – высота призм, см; V_g – объем донной части, см³; $V_{\text{пр}}$ – суммарный объем призм, см³.

Наиболее полное использование электролита может быть достигнуто в таких конструкциях свинцовых аккумуляторов, в которых отпадает необходимость в наличии донного пространства, например в аккумуляторах с монопанцирными положительными электродами [3], а также герметизированных аккумуляторах с иммобилизованным или гелеобразным электролитом.

2. Баланс объемных изменений активных материалов при работе свинцового аккумулятора

В процессе разряда активные массы положительного и отрицательного электродов частично превращаются в сульфат свинца в соответствии с уравнением реакции (1). Анализ объемных изменений, происходящих в положительной и отрицательной активных массах свинцового аккумулятора, посвящена работа И.А.Агуфа [4].

Учитывая различие плотности исходных материалов и PbSO₄, приращение объема ΔV в расчете на 1 А·ч, можно представить в виде уравнения

$$\Delta V = \frac{\gamma_{\text{PbSO}_4}}{\rho_{\text{PbSO}_4}} - \frac{\gamma_{(\pm)}}{\rho_{(\pm)}},$$

где γ – г-эквивалент исходных и конечных продуктов реакции, г/А·ч; ρ – плотность соответствующих материалов, г/см³ ($\gamma_{\text{PbSO}_4} = 5.653$ г/А·ч; $\gamma_{\text{PbO}_2} = 4.46$ г/А·ч; $\gamma_{\text{Pb}} = 3.87$ г/А·ч; $\rho_{\text{PbSO}_4} = 6.3$ г/см³; $\rho_{\text{PbO}_2} = 8.9 \div 9.67$ г/см³; $\rho_{\text{Pb}} = 11.34$ г/см³ [4]).

Тогда в соответствии с реакцией (1) (при $\rho_{\text{PbO}_2} = 9.4$ г/см³)

$$\Delta V_{(+)} = 0.423 \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}, \quad \Delta V_{(-)} = 0.556 \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}.$$

Если принять постоянным значение плотности диоксида свинца, то объемные изменения положительной и отрицательной активных масс являются

величинами практически постоянными. Расчет показал, что суммарное значение объемных изменений активных масс $\sum V_{\text{а.м.}}$ составляет 0.979 см³/А·ч.

При разряде свинцового аккумулятора происходит сокращение объема электролита. Принято считать, что объем электролита уменьшается ориентировочно на 1 см³ на каждый А·ч снятой емкости [5]. Фактически эта величина зависит от исходной концентрации серной кислоты и конечной концентрации, т.е. от полноты использования моногидрата H₂SO₄.

Удельный объем электролита заряженного аккумулятора, отнесенный к 1 А·ч, может быть представлен уравнением (5) (обратным уравнению (2)):

$$V_{\text{з.з.}} = \frac{3.66 - 2.99 C_2}{d_1 (C_1 - C_2)}, \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}. \quad (5)$$

Удельный объем электролита разряженного аккумулятора, полученный преобразованием уравнения (4), определяется уравнением

$$V_{\text{з.р.}} = \left(\frac{3.66 - 2.99 C_2}{C_1 - C_2} - 2.99 \right) : d_2.$$

Тогда изменение объема $\Delta V_{\text{з.}} = V_{\text{з.з.}} - V_{\text{з.р.}}$ будет определяться уравнением

$$\Delta V_{\text{з.}} = \left[\frac{3.66 - 2.99 C_2}{C_1 - C_2} \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right) \right] + \frac{2.99}{d_2}, \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}. \quad (6)$$

В таблице приведены рассчитанные по уравнению (6) значения $\Delta V_{\text{з.}}$ для значений d_1 от 1.240 до 1.320 и d_2 от 1.059 до 1.277, которые свидетельствуют о том, что удельное сокращение объема воз-

Зависимость уменьшения удельного объема электролита от его исходной плотности и глубины разряда аккумулятора

Плотность (d_1) и концентрация (C_1) электролита в начале разряда (d_1/C_1)	Уменьшение удельного объема электролита, см ³ /А·ч						
	Плотность (d_2) и концентрация (C_2) электролита в конце разряда (d_2/C_2)						
	1.0591 0.090	1.1020 0.150	1.1548 0.220	1.2185 0.300	1.2599 0.350	1.2684 0.360	1.2769 0.370
$\frac{1.320}{0.41955}$	0.903	0.927	0.959	0.995	1.015	1.020	1.024
$\frac{1.310}{0.40818}$	0.896	0.921	0.952	0.990	1.004	1.015	1.018
$\frac{1.290}{0.38529}$	0.882	0.908	0.941	0.980	1.001	1.009	1.013
$\frac{1.280}{0.37365}$	0.875	0.901	0.934	0.975	0.996	1.005	-
$\frac{1.270}{0.36188}$	0.868	0.894	0.927	0.968	0.985	-	-
$\frac{1.240}{0.32614}$	0.845	0.871	0.906	0.950	-	-	-

растает с увеличением начальной плотности электролита и уменьшением глубины разряда и находится в пределах $(0.845-1.024) \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}$.

Суммарный эффект удельных объемных изменений всех активных материалов, происходящих при разряде свинцового аккумулятора, может колебаться в пределах от (-0.13) до $0.05 \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}$. Если принять, что объем электролита, необходимый для получения $1 \text{ А} \cdot \text{ч}$ электричества, в среднем составляет $10 \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}$, то суммарное объемное изменение всех активных материалов находится в пределах $\pm 1\%$ от исходного значения объема электролита. Вследствие этого, при отсутствии других объемных изменений, связанных, например, с изменением газонаполнения пор в активных материалах [6], уровень электролита на протяжении всего разряда должен оставаться практически неизменным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен ряд расчетных зависимостей, устанавливающих связь между емкостью свинцового аккумулятора и параметрами электролита в начале и

конце разряда. Представленные уравнения могут использоваться при разработке свинцовых аккумуляторов, а также при изучении некоторых процессов, протекающих в них и связанных с изменением основных параметров электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайнел Дж. Аккумуляторные батареи. М.: Госэнергоиздат, 1960.
2. Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. М.: Высш. шк., 1990.
3. Пат. 2188479 Россия, МКИ НО1 М 2/16. Свинцовый аккумулятор (Россия). Приоритет от 20.02.01; Оpubл. 27.08.02. Бюл. изобрет. и открытий № 24.
4. Азуф И.А. // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1974. Вып.9. С.34.
5. Дасоян М.А., Азуф И.А. Основы расчета, конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергия, 1978.
6. Бессонова Т.М., Большакова Н.В., Животинский П.Б. // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1971. Вып.6. С.28.