

ОЦІНКА ТЕХНІЧНОГО СТАНУ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

С.В. Ольховіков
(подав д.т.н., проф. Б.Т. Кононов)

В статті розглядаються методи визначення ємності хімічних джерел струму. Надається аналіз ті порівняльні оцінки відомих методів.

Постановка проблеми. Критерії оцінки стану хімічного джерела струму (ХДС) зводяться до визначення ємності, яку можна одержати від ХДС при даних значеннях температури, розрядного струму і кінцевої розрядної напруги. Ємність ХДС визначається кількістю активних речовин і коефіцієнтом їх використання. Активні речовини прийнято характеризувати кількістю грамів, що повинні взяти участь в електрохімічній реакції для того, щоб одержати кількість електрики, рівну одній ампер-годині (А.г.). Витрата активної речовини в грамах на 1 А.г. визначається на основі закону Фарадея, відповідно до якого при витраті 1г-екв активної речовини звільняється кількість електрики, що дорівнює 26,8 А.г. Ця кількість електрики називається числом Фарадея. Знаючи масу активної речовини ХДС і число Фарадея, здавалося б, можна обчислити ємність. Однак у такий спосіб можна обчислити тільки ту ємність, що могла б бути віддана, якби робота ХДС відбувалася без втрат, обумовлених побічними процесами. Практично не всі речовини використовуються корисно і для визначення ємності, що віддається ХДС, вводиться поняття коефіцієнта використання активних речовин $K_{\text{вик}}$, який визначається таким способом:

$$K_{\text{вик}} = \frac{mQ_p}{M}, \quad (1)$$

де m – витрата активних речовин, г/А.г.; M – вихід активних речовин ХДС, г; Q_p – розрядна ємність, А.г.

Коефіцієнт використання активних речовин залежить від конструкції ХДС і режиму його роботи. У зв'язку з тим, що величину $K_{\text{вик}}$ визначити практично дуже складно, розрахунок ємності ХДС з використанням співвідношення (1), як правило, не проводиться.

Аналіз літератури. В даний час для визначення ємності ХДС використовуються наступні способи [1 – 4]: 1) за величиною напруги на кле-

мах ХДС у процесі його заряду (розряду); 2) за величиною напруги при короткочасному розряді на контрольний опір або короткочасної імітації робочого навантаження; 3) за величиною різниці між ЕРС джерела і постійною опорною напругою; 4) шляхом виміру ступеня поглинання інфрачервоного випромінювання матеріалом електрода; 5) шляхом аналізу пульсацій напруги на клеммах, викликаних поляризацією электродів пульсуючим струмом; 6) шляхом заряду постійним струмом, що змінюється за величиною, і реєстрацією його величини, при якій починається газовиділення у випробовуваному джерелі; 7) шляхом порівняння і реєстрації електричних параметрів у різні моменти часу; 8) шляхом виміру оптичного опору між різнополярними електродами джерела, що знаходиться в робочому стані, або при охолодженні джерела до стану, при якому його ЕРС стає рівною нулю; 9) шляхом виміру значення струму, що встановився при подачі напруги від постійного джерела, що перевищує ЕРС джерела, або виміру струму підзарядки, який забезпечує постійність напруги джерела, що випробується; 10) шляхом пропускання змінного електричного струму і виміру величини напруги магнітного поля тієї ж частоти, що і вхідний струм; 11) шляхом поляризації ХДС заданим режимом і виміром напруги на початку і кінці поляризації; 12) шляхом визначення кількості електрики, що проходить через ХДС; 13) шляхом визначення кута виходу пучка світла зі світлового волоконно-оптичного вимірювача, що підводить, у рідкий електроліт; 14) шляхом виміру параметрів речовини, що знаходиться усередині джерела (густини електроліту, опору активної маси); 15) шляхом виміру активної і реактивної складової його повного внутрішнього опору; 16) шляхом виміру швидкості зміни напруги на клеммах акумулятора.

Мета статті. Обґрунтувати методи визначення ємності хімічних джерел струму.

Основний матеріал. При визначенні ємності за величиною напруги на клеммах ХДС вихідними є розрядні криві, що одержуються за допомогою аналітичних методів, які описують основні закономірності процесу розряду. Найчастіше для одержання розрядних кривих використовують рівняння Давидова і рівняння Беляєва. Рівняння Давидова звичайно записують у вигляді

$$U = a + d\ell^{-t} - I(b + mt), \quad (2)$$

де a , d , b , m – постійні коефіцієнти, які визначаються дослідним шляхом при розряді акумуляторів струмами I_1 і I_2 за допомогою виміру в моменти часу t_1 і t_2 напруг U_{11} , U_{12} і U_{21} і U_{22} .

За результатами експериментальних даних коефіцієнти a , d , b , m знаходять при рішенні наступних рівнянь

$$\left. \begin{aligned} b + mt_1 &= -\frac{U_{21} - U_{11}}{I_2 - I_1}; \\ b + mt_2 &= -\frac{U_{22} - U_{11}}{I_2 - I_1}; \\ a + de^{-t_1} &= -\frac{U_{11}I_2 - U_{21}I_1}{I_2 - I_1}; \\ a + de^{-t_2} &= -\frac{U_{12}I_2 - U_{22}I_1}{I_2 - I_1}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Розрядна напруга U_t у момент часу t за допомогою рівнянь Беляєва визначається таким способом:

$$U = U_0 \left[1 - K_a \left(\frac{r_k t}{R T_k} \right)^{P_a} - (1 - K_a) \left(\frac{r_k t}{R T_k} \right)^{P_b} \right]; \quad (4)$$

$$r_2 = r_1 \left(\frac{\tau_1 - T_3}{\tau_2 - T_3} \right)^\gamma; \quad r = r_k \left[1 + \beta \left(1 - e^{(-\alpha R)} \right) \right]$$

де U_0 – початкова напруга; R – опір навантаження; r – повний внутрішній опір ХДС; r_k – внутрішній опір ХДС при короткому замиканні; r_1, r_2 – внутрішній опір при температурах τ_1 і τ_2 ; T_k – час повного розряду в режимі максимальної потужності, коли ($R \approx r_k$); T_3 – температура замерзання електроліту; $K_a, P_a, P_b, \alpha, \beta, \gamma$ – постійні, що визначаються дослідним шляхом.

Точність розглянутого способу залежить від крутизни розрядної характеристики, що значна лише на початковому ($0 < Q < 5\%Q_{\text{ном}}$) і кінцевому ($90\%Q_{\text{ном}} < Q_p < 100\%Q_{\text{ном}}$). Це має місце, тому що на основній ділянці розрядної характеристики її нахил менше $2,5 \cdot 10^{-4}$. Таким чином при 1% розряженості ХДС, важко судити про величину ємності акумулятора особливо якщо врахувати, що помилки при побудові розрядних кривих по формулах (2) і (4) складає близько 10% $U_{\text{ном}}$.

Другому з перелічених способів визначення ємності властиві ті ж недоліки. Розряд на контрольний опір або короточасну імітацію робочого навантаження дозволяє відстроїтись від невизначеності, пов'язаної з тим, що при різних навантаженнях напруги на клеммах акумулятора визначається не тільки його ємність, але і величина падіння напруги на внутрішньому опорі, що залежить від розрядного струму, а значить від величини навантаження.

При використанні третього способу визначення ємності вдається цілком позбутися від впливу на результат виміру величини навантаження. В основі застосування цього способу лежить той факт, що чим більше електрики віддало джерело, тим сильніше зміна в складі його активних речовин і тим значніше його ЕДС відрізняється від початкової, відповідної новому повністю зарядженому акумулятору. Застосування цього способу обмежене тим, що, як правило, відсутні експериментальні дані, за допомогою яких можливо одержати залежність ємності від величини ЕДС. Основні недоліки четвертого способу визначення ємності пов'язані зі складністю його апаратурної реалізації і відсутністю відповідних експериментальних даних. Слід зазначити також, що дані від зміни складу матеріалу електрода, що будуть отримані при застосуванні цього методу, дають тільки кількісну оцінку стану ХДС, оскільки залишається невідомим коефіцієнт використання активних речовин.

В основі п'ятого способу визначення ємності ХДС лежить явище електрохімічної поляризації, що виявляється в зміні різниці електричних потенціалів між електродом і розчином електроліту при проходженні електричного струму в порівнянні з рівноважним значенням цієї різниці потенціалів при відсутності струму. Електрохімічна поляризація залежить від течії електродної реакції, що супроводжує проходження струму. За величиною пульсацій напруги визначається ємнісний опір X_c ХДС. При поляризації змінюється величина ємнісного опору X_c , а про ступінь зарядженості ХДС судять по відношенню $(X_{c0} - X_c)/X_{c0}$, де X_{c0} – еталонне значення ємнісного опору, що відповідає повністю зарядженому акумулятору. Основний недолік цього способу визначення ємності полягає в тому, що зміна ємнісного опору X_e залежить не тільки від ємнісного опору подвійного шару X_{cd} і від ємнісного дифузійного опору X_{cN} обумовлених ХС ступенем зарядженості, але і від ємнісного опору $X_{садс}$, обумовленого адсорбційною псевдоємністю $C_{адс}$, пов'язаною з наявністю в електроліті поверхнево-активних речовин.

Шостий спосіб визначення ємності ХДС, може бути застосований тільки в режимі заряду. Цьому методі властива велика невизначеність, пов'язана з тим, що газовідділення в ХДС починається з початком заряду і визначити той ступінь газовідділення, при якому необхідно фіксувати струм заряду, практично дуже складно.

Сьомий спосіб визначення ємності ХДС базується на установленні взаємозв'язку між силою струму і часом розряду. Найкраще наближення дає формула Пейкерта, записана у виді

$$I^n t = K, \quad (5)$$

де n – постійна величина, що характеризує тип акумулятора; K – постійна величина, що характеризує вагову кількість активної маси в акумуляторі.

Постійні n і K визначаються дослідним шляхом для двох різних режимів роботи акумулятора

$$I_1^n t_1 = I_2^n t_2 = K. \quad (6)$$

З (6) випливає, що постійна n дорівнює

$$n = \frac{I_g t_2 - I_g t_1}{I_g I_1 - I_g I_2}. \quad (7)$$

Постійна K визначається з вираження

$$K = I_1 \cdot \frac{I_g t_2 - I_g t_1}{I_g I_1 - I_g I_2} \cdot t. \quad (8)$$

Вважаючи, що ємність акумулятора Q являє собою площу під кривою $I = f(t)$, тобто що

$$Q = \int_0^t I dt = \int_0^t \left(\frac{k}{t} \right)^{1/n} dt = \frac{I^{1-n}}{K^{1-n}} \cdot \frac{n}{1-n}. \quad (9)$$

Точність розглянутого способу визначається точністю апроксимації залежності (5) і, як правило, не перевищує 10%.

За восьмим способом визначення ємності вимірюють омичний опір між різнополярними електродами джерела. Цей спосіб заснований на використанні того факту, що в процесі роботи ХДС його активні речовини перетворюються в інші елементи, питомий опір яких відмінний від питомого опору вихідних речовин. Омичний опір ХДС відрізняється від повного внутрішнього опору ХДС на величину опору поляризації. Цю обставину необхідно враховувати при практичній реалізації способу. Крім того величина омичного опору ХДС залежить від температури і густини електроліту, тому результати вимірювання повинні бути відкоректовані відповідним чином. Спосіб має непогану розділову здатність, тому що омичний опір зарядженого і розрядженого акумуляторів істотно відрізняється один від іншого. Основні труднощі, пов'язані з застосуванням способу, полягають власне у вимірі величини опору. Цього недоліку можна позбутися, якщо проводити вимір не величини опору, а часу перехідного процесу в R-C ланцюгу, у якому величина C обрана еталонною. Вимірюючи величину T, можна знайти величину R.

Застосування розглянутого способу стримує відсутність експериментальних даних, що визначають залежність ємності акумулятора від величини його омичного опору. Різновид розглянутого способу, що складає в приведенні ХДС у стан, при якому його ЕДС стає рівної нулю, важко реалізована на практиці.

Сутність дев'ятого способу визначення ємності ХДС складається в визначенні величини саморозряду (витоку ємності) у процесі збереження акумулятора. Значення струму необхідно виміряти для виключення впливу таких факторів як непостійність ЕДС у перехідному процесі і нестабільність струму, викликану загасанням динамічних складових. Цей спосіб переплітається з попереднім способом і для цього способу також як для попереднього необхідні відповідні експериментальні дані.

Десятий спосіб визначення ємності ХДС має три варіанти. За першим – з них стан ХДС визначається за величиною напруженості магнітного поля, що вимірюється на зовнішній поверхні його корпусу, порівнюючи її з відповідними даними для справного повністю зарядженого джерела.

За другим варіантом – випробовуваний ХДС поміщають у змінне магнітне поле, а стан джерела визначають за величиною перемінної складової напруги на його клеммах, порівнюючи її з відповідним значенням для несправного повністю зарядженого джерела.

За третім варіантом навколо корпусу акумулятора розміщують вимірювальну обмотку, підключену до джерела змінного струму і вимірюють активний R і реактивний X опору. Оскільки при розряді акумулятора магнітна проникність практично не змінюється, а еквівалентна провідність зменшується, то змінюється добротність. Про ступінь зарядженості акумулятора судять за величиною різниці добротності зарядженого і розрядженого джерел, віднесеної до величини добротності зарядженого джерела.

Одинадцятий спосіб визначення ємності ХДС складається в поляризації джерела заданим режимом і вимірі напруги на початку і кінці поляризації. Ємність акумулятора визначають за експоненціальною залежністю виду

$$Q = K_p \left(\frac{U'_0 - U_k}{E - U'_0} \right)^\alpha, \quad (10)$$

де U'_0 – напруга ХДС у момент підключення контрольного навантаження; U_k – кінцева напруга; E – ЕРС ХДС; K_p , α – коефіцієнт корекційної залежності.

Дванадцятий спосіб визначення ємності ХДС складається у вимірі кількості електрики, що пройшла через нього. Відповідно до вираження (9) величина Q може визначатися рівнянням

$$Q = \int_0^t I dt = A t^{1-n}, \quad (11)$$

де A – коефіцієнт, що залежить від конструктивних параметрів акумулятора, маси активних речовин у ньому і температури електроліту. З (9)

впливає, що величина A дорівнює

$$A = \frac{n}{1-n} \cdot \frac{1}{K^{1-n}}. \quad (12)$$

Якщо проводити розряд номінальним струмом $I_{\text{НОМ}}$ (струмом п'ятигодинного режиму) при температурі 25°C , то величина $Q_{\text{НОМ}}$ дорівнює

$$Q_{\text{НОМ}} = A \cdot I_{\text{НОМ}}^{1-n}. \quad (13)$$

У загальному випадку розряд ХДС номінальним струмом у перебігу часу τ залишкова ємність $Q_{\text{ОСТ}}$ дорівнює

$$Q_{\text{ОСТ}} = Q_{\text{НОМ}} - I_{\text{НОМ}} \tau. \quad (14)$$

Якщо розряд проводиться струмом I_1 що відрізняється від номінального струму, то ємність Q_1 , знімається з ХДС у цьому режимі, може бути приведена до ємності $Q_{\text{НОМ}}$ за допомогою коефіцієнта K_1 , рівного

$$K_1 = \frac{Q_{\text{НОМ}}}{Q_1} = \frac{A \cdot I_{\text{НОМ}}^{1-n}}{A \cdot I_1^{1-n}} = I_{\text{НОМ}}^{1-n} \cdot I_1^{n-1}. \quad (15)$$

З (15) і (11) випливає, що знята за час τ у цьому випадку з батареї ємність Q_1 буде дорівнювати

$$Q_1 = \int_0^\tau K_1 \cdot I_1 d\tau = I_{\text{НОМ}}^{1-n} \int_0^\tau I_1^n d\tau. \quad (16)$$

Залишкова ємність обчислюється із співвідношення

$$Q_{\text{ОСТ}} = Q_{\text{НОМ}} - I_{\text{НОМ}}^{1-n} \int_0^\tau I_1^n d\tau. \quad (17)$$

Використовуючи (16) і (17) можна побудувати інтегратор, за допомогою якого можна визначити як розрядну ємність, так і залишкову ємність ХДС. Варто мати на увазі, що зі зміною температури електроліту величина переданої або знятої ємності змінюється, і виміряна за допомогою інтеграторів величина повинна коректуватися за формулою приведення

$$Q_{\text{пр}} = \frac{Q}{1 + \alpha_t (t - t_{\text{НОМ}})}, \quad (18)$$

де α_t – температурний коефіцієнт; $t_{\text{НОМ}}$ – номінальна температура, що дорівнює 25°C ; t – реальна температура.

У зв'язку з тим, що ХДС властиво явище саморозряду, розрахункові результати повинні бути уточнені на величину втрат ємності. Ця обставина суттєво затрудняє застосування розглянутого способу, тому що величина втрат ємності, як правило, невідома.

Тринадцятий спосіб визначення ємності ХДС заснований на використанні закону Снелліуса

$$\theta = \text{azcSin}\left(\frac{n_c}{n_e} \text{Sin } \gamma\right) - \gamma, \quad (19)$$

де θ – кут виходу світлового пучка до осі світловода; n_c, n_e – показники переломлення світловода й електроліту; γ – кут скосу вихідного торця світловода.

Волоконно-оптичні вимірники дорогі і незручні в практичному застосуванні. Вони надають інформацію про зміну густини електроліту і їхні дані вимагають наступної обробки.

Чотирнадцятий спосіб виміру ємності ХДС має два варіанти. По першому з них вимірюють густину електроліту і здійснюють контроль величини рівноважної ЕРС

$$E = N_{\text{AK}}(0,84 + \gamma), \quad (20)$$

де N_{AK} – число акумуляторів у батареї; γ – густина електроліту.

Для свинцевого кислотного акумулятора густина електроліту при $t = 25^\circ\text{C}$ дорівнює $1,28 \text{ г/см}^3$. Зі зміною температури густина електроліту змінюється, температурний коефіцієнт густини негативний і складає для кислотного електроліту величину, рівну $0,0007 \text{ г/см}^3/^\circ\text{C}$. Вважається, що зі зміною густини на $0,01 \text{ г/см}^3$ акумуляторна батарея розряджається на 6%.

За другим варіантом виміряються внутрішній опір акумуляторної батареї і його ЕРС і порівнюють вимірювану величину внутрішнього опору з еталонними значеннями визначеними з залежності $R_{\text{вн}} = f(E)$. Якщо мати сімейство кривих $R_{\text{вн}}$, побудованих для різного рівня зарядженості ХДС, то відповідно легко визначити величину його ємності.

П'ятнадцятий спосіб виміру ємності ХДС базується на визначенні параметрів його еквівалентної схеми заміщення, що містить два конденсатори C_1 і C_2 , ідеальне джерело постійної ЕРС E і опір r , еквівалентне повному внутрішньому опору акумулятора (рис. 1).

Для розглянутої схеми ЕРС акумулятора E в залежності від розрядної ємності I_t визначається зі співвідношення

$$U = E_0 + \frac{\Psi_0}{Q_\Psi} (Q_\Psi - IT) + \varphi_0 \ell \frac{3IT}{Q_\Phi}, \quad (21)$$

де E_0 – ЕРС розрядженого акумулятора; Ψ_0 – різницю між ЕРС, що відповідає точці перетину прямолінійної ділянки кривої $E = f(Q)$ з віссю ординат, і ЕРС розрядженого акумулятора (рис. 2); φ_0 – різниця рівнів

напруг на осі ординат, один з яких відповідає початкову розрядної кривій (рис. 2); а іншій – точці перетину прямолінійної ділянки з віссю ординат; Q_{ψ} – розрядна ємність акумулятора при 100-годинному розряді; Q_{ϕ} – розрядна ємність акумулятора, при якій початкові ділянки розрядних кривих сполучаються з прямолінійними.

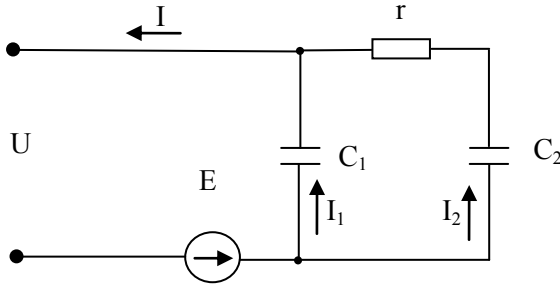


Рис. 1. Еквівалентна електрична схема ХДС

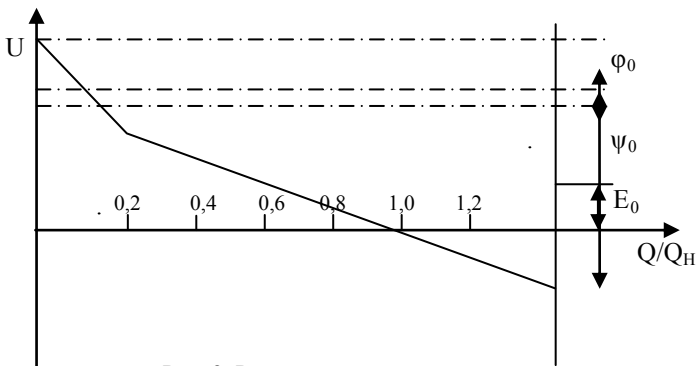


Рис. 2. Розрядна крива акумулятора

Падіння напруги U_r на повному внутрішньому опорі ХДС визначається з рівняння

$$U_r = U_{r0} \left[1 + \beta \left(1 - e^{-\frac{\alpha I_c}{Q_{\psi} - I \Gamma}} \right) \right], \quad (22)$$

де U_{r0} – падіння напруги на повному внутрішньому опорі зарядженого акумулятора при розрядному струмі, чисельно дорівнює $0,01 Q_{ном}$; α , β – постійні коефіцієнти; I_c – коефіцієнт, що показує, яку частину номінальної ємності акумулятора складає величина розрядного струму, А.г.

Відповідно до рис. 1 і формул (21) і (22) величини C_1 , C_2 і r визначається таким способом:

$$C_1 = \frac{Q_\Phi}{3IT}; \quad C_2 = \frac{Q_\Psi}{\Psi_0}; \quad r = \frac{U_r}{I}. \quad (23)$$

Параметри динамічної моделі акумуляторної батареї пропонується визначати шляхом виміру під час заряду або розряду струму, що протікає через батарею і напруги на клеммах. Вимір необхідно проводити доти, поки напруга не досягне встановленого значення. Одержання коефіцієнтів динамічної моделі відкриває великі можливості для дослідження акумуляторів і встановлення ступеня впливу різних факторів на величину їх ємності.

Шістнадцятий спосіб виміру ємності ХДС заснований на визначенні швидкості зміни напруги. Цей параметр дозволяє оцінити величину поляризаційної складової. У відповідності до величини потужності, що максимально віддається, величина $\frac{dU}{dt}$ досить повно характеризує стан ХДС. Варто пам'ятати, що розряд ХДС при використанні цього методу необхідно вести на еталонне навантаження.

Висновки. Найбільш розповсюджено в даний час метод, заснований на вимірі напруги. Однак цей метод не дозволяє визначити ємність ХДС з необхідною точністю. На нашу думку перевагу варто віддати методам, заснованим на вимірі внутрішнього опору методом, заснованим на вимірі параметрів динамічної моделі ХДС і визначенні його еквівалентною схемою.

ЛІТЕРАТУРА

1. Романов В.В., Хашев Ю.М. *Химические источники тока.* – М.: Сов.радио, 1978. – 264 с.
2. Беляев Б.В. *Работоспособность ХИТ.* – М.: Связь, 1979. – 412 с.
3. Устинов П.И. *Аккумуляторные батареи.* – М.-Л.: Государственное энергетическое изд-во, 1952. – 264 с.
4. Багоцкий В.С., Скундин А.М. *ХИТ.* – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.

Надійшла 31.07.2004

ОЛЬХОВИКОВ Станіслав Валерійович, начальник відділення, інструктор навчального тренувального комплексу кафедри ХУ ПС. Область наукових інтересів – електротехніка.