

ИЗМЕНЕНИЕ МАССЫ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ТОКООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

С.В. Ольховиков

(Харьковский университет Воздушных Сил им. И. Кожедуба)

В статье приводятся аналитические соотношения, устанавливающие взаимосвязь между величиной дефекта массы, связанного с сульфатацией электродов, и величинами тока и времени разряда.

активные вещества, токообразующие процессы, химические источники тока

Постановка проблемы. При разряде свинцового аккумулятора происходит накопление малорастворимого и малопроводящего сульфата свинца в зернах активного слоя электродов, что является одной из причин прекращения разряда. Из-за сульфатации изменяется величина площади поверхности раздела электрод – электролит. Применяемые в свинцовых аккумуляторах пористые электроды обеспечивают существенное увеличение разрядной емкости как за счет повышения количества активных веществ, участвующих в разрядном процессе, так и за счет снижения плотности разрядного тока. Вместе с тем, математический анализ разрядных процессов, протекающих на пористых электродах, связан со значительными трудностями, что не позволяет оценить истинное состояние аккумуляторов и определить его остаточную емкость.

Анализ литературы. Процесс разряда свинцового аккумулятора рассмотрен в ряде работ [1 – 4], в которых для численного решения дифференциальных уравнений приходится использовать ряд подгоночных параметров, определяемых приближенно. Подобный подход позволяет получить ценную информацию, но при этом невозможно изучить влияние на процесс разряда времени хранения аккумулятора. Достаточно полный обзор современных теоретических представлений об особенностях работы пористых электродов изложен в [5]. Из этого обзора можно сделать вывод о том, что теория пористых электродов до настоящего времени полностью не разработана, а полученные в рамках этой теории результаты характеризуются большой сложностью и не могут быть непосредственно использованы для оценки технического состояния аккумуляторов и построения их разрядных кривых.

Целью настоящей статьи является разработка инженерного метода описания разрядных процессов свинцово-кислотных аккумуляторов, отличающегося меньшей строгостью и полнотой, но позволяющего получить более простые результаты.

Основной материал. Пористый электрод может быть представлен в виде капиллярно-пористого тела, состоящего из сферических частиц достаточно малого диаметра и одинакового размера. Максимальная пористость такого тела достигается при кубической укладке частиц и составляет около 50%, что достаточно точно отражает реальную пористость пластин аккумулятора. Исходя из такого представления и допущения о том, что плотность массы активных веществ во всех частицах одинакова, представим связь между площадью K поверхности раздела электрод-электролит и количеством активной массы электрода m следующим соотношением

$$K = \gamma m^{2/3}, \quad (1)$$

где γ – постоянный коэффициент.

По мере разряда аккумулятора количество активной массы, содержащейся в его пластинах, уменьшается в соответствии с законом Фарадея, а величина активной массы m определяется из соотношения

$$m = m_0 - k_3 \int_0^t I(t) dt, \quad (2)$$

где k_3 – электрохимический эквивалент вещества активной массы, исходное количество которой равно m_0 ; $I(t)$ – ток разряда.

Образующийся при разряде сульфат свинца сужает поры активной массы, что затрудняет процесс диффузии электролита и препятствует полному использованию активной массы. Чем больше величина разрядного тока, тем интенсивнее происходит сужение пор и тем больше активной массы остается неиспользованной. Введем понятие дефекта активной массы Δm , исключенной из процесса токообразования из-за закупорки пор электродов. Примем, что зависимость величины дефекта массы Δm от величины тока разряда описывается следующим уравнением

$$\Delta m = \int_0^t \Psi(I, t) I(t) dt, \quad (3)$$

где $\Psi(I, t)$ – некоторая функция от тока и времени разряда.

Учитывая (3) представим уравнение (2) в таком виде

$$m = m_0 - k_3 \int_0^t I(t) dt - \int_0^t \Psi(I, t) I(t) dt. \quad (4)$$

Для определения вида функции $\Psi(I, t)$ рассмотрим случай разряда аккумулятора постоянным током I_p . Для этого случая уравнение (4) запишем так

$$m = m_0 - k_3 I_p t - I_p \int_0^t \Psi(I_p, t) dt. \quad (5)$$

Введем в рассмотрение происходящего процесса понятие полного разряда аккумулятора и времени полного разряда t_p . При этом используем известное уравнение Пейкерта

$$I_p^\varphi t_p = G, \quad (6)$$

где φ – постоянная, величина, которой зависит от типа аккумулятора; G – постоянная, зависящая от количества активной массы в аккумуляторе.

По истечении времени t_p аккумулятор должен быть полностью разряжен, а его активная масса полностью израсходована. Очевидно, что в этом случае

$$I_p \int_0^{t_p} \Psi(I_p, t) dt = m_0 - k_3 I_p t_p = k_3 \left(\frac{Q_T}{Q_\Phi} - 1 \right), \quad (7)$$

где $Q_T = \frac{m_0}{k_3}$ – теоретическая емкость аккумулятора; $Q_\Phi = I_p t_p$ – фактическая емкость аккумулятора.

Отношение фактической емкости аккумулятора к теоретической принято называть коэффициентом использования активной массы

$$k_{и} = \frac{Q_\Phi}{Q_T}. \quad (8)$$

Учитывая (3), определим величину дефекта массы для случая полного разряда аккумулятора

$$\Delta m_p = k_3 \left(\frac{Q_T}{Q_\Phi} - 1 \right) = k_3 \frac{1 - k_{и}}{k_{и}}. \quad (9)$$

Величина дефекта массы для любого момента времени разряда постоянным током будет определяться из следующего соотношения

$$\Delta m = \frac{\Delta m_p}{t_p} t. \quad (10)$$

Таким образом, масса активных веществ для любого времени разряда аккумулятора постоянным током будет равна

$$m = m_0 \left(1 - \frac{t}{t_p} \right), \quad (11)$$

а площадь поверхности раздела электрод – электролит

$$K = \gamma \left[m_0 \left(1 - \frac{t}{t_p} \right) \right]^{2/3}. \quad (12)$$

Используем найденное в [6] выражение для определения функции $\Psi(I, t)$ в соответствии с которым

$$\Psi(I, t) = \frac{I}{nFK}, \quad (13)$$

где F – число Фарадея; n – число валентных электронов.

С учетом этого выражения возможно вычислить интеграл, входящий в выражение (5)

$$\Delta m = \frac{m_0^{2/3} I_p}{nF\gamma} \left(t - \frac{3}{5} \frac{t^{5/3}}{t_p} \right). \quad (14)$$

Выражение (14) может быть использовано как для определения остаточной емкости аккумулятора, так и для определения внутреннего сопротивления аккумулятора, величина которого зависит от площади поверхности раздела электрод-электролит, меняющийся в процессе разряда химического источника тока.

Выводы. 1. В процессе разряда свинцово-кислотного аккумулятора из-за сульфатации электродов в токообразующих реакциях участвуют не вся активная масса электродов.

2. Найдена зависимость дефекта массы в токообразующих процессах от тока и времени разряда аккумулятора.

3. Установленная взаимосвязь между площадью поверхности раздела и дефектом массы может быть использована для оценки остаточной емкости аккумулятора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семененко М.Г. Исследование неравновесного разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора // *Электрохимия*. – 1999. – Т. 35. – № 12. – С. 1447-1451.
2. Руденко М.Г. О возможности перколяционных явлений при разряде положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29. – № 9. – С. 1163-1165.
3. Семененко М.Г. Моделирование процесса разряда в зернистом слое активного материала на отрицательном электроде свинцового аккумулятора // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40. – № 1. – С. 115-118.
4. Руденко М.Г. Сравнительный анализ особенностей разряда положительного и отрицательного электродов свинцово-кислотного аккумулятора // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29. – № 2. – С. 219-224.
5. Дасоян М.А., Агур И.А. *Современная теория свинцового аккумулятора*. – Л.: Энергия, 1975. – 283 с.
6. Ольховиков С.В. Схема замещения химического источника тока // *Системы обработки інформації*. – Х.: ХУ ПС, 2005. – Вып. 8 (48). – С. 172-182.

Поступила 6.03.2006

Рецензент: доктор технических наук, профессор Б.Т. Кононов,
Харьковский университет Воздушных Сил им. И. Кожедуба.