

УДК 621.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭДС СВИНЦОВО–КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СОЛНЕЧНЫХ УСТАНОВКАХ**Н.М.Абдуллаев*, О.Р.Ахмедов, М.Е.Алиев**

**Институт физики Национальной АН Азербайджана,
Нахчыванское Отделение Национальной АН Азербайджана
AZ 7000, Нахчыван, пр. Г.Алиева, 76; e-mail: orucahmedov@mail.ru*

Исследовано применение уравнения Нернста для расчета ЭДС свинцово-кислотного аккумулятора во всем диапазоне изменения плотности электролита. Были выполнены расчеты, при которых варьировались стехиометрические коэффициенты ν участвующих в реакции химических веществ. Результаты исследования подтверждают, что хорошую сходимость расчетные и экспериментальные значения ЭДС аккумулятора имеют при использовании стехиометрических коэффициентов кислоты ν_x и воды ν_y равных 6.

Ключевые слова: *солнечная батарея, свинцово-кислотные аккумуляторы, заряд батареи, разряд батареи, емкость батареи, электродвижущая сила, плотность электролита.*

Альтернативные и возобновляемые источники энергии, такие как энергия ветра и солнечного света, гидро- и геотермальная энергия, во всем мире привлекают все больше внимания. Особое место среди альтернативных и возобновляемых источников энергии занимают фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии, изучение которых превратилось в отдельное научное направление – фото-вольтаику. Непосредственное применение преобразованной возобновляемой энергии возможно только тогда, когда складываются благоприятные условия с точки зрения солнечной освещенности или силы ветра. Для того чтобы выработанная электроэнергия могла использоваться в другие периоды времени, ее необходимо накопить, что достигается включением в схему энергетической установки автономных источников тока - стационарных свинцово-кислотных аккумуляторов. Выбор подходящих аккумуляторных батарей (АБ) во многом определяет надежность и эффективность работы фотоэлектрической системы. В солнечных системах желательно применять специально разработанные АБ, которые могут долго работать в тяжелых циклических режимах. Более того, АБ для ФЭС должны заряжаться малыми токами. Почти везде в мире в солнечных электростанциях применяются свинцово-кислотные аккумуляторы. Для ФЭС

(фотоэлектрические системы) разработаны специальные "солнечные" аккумуляторы от фирмы Exide Technologies серии Classic OPzS Solar [1]. В этой статье исследовано применение уравнение Нернста для термодинамических расчетов ЭДС свинцового кислотного аккумулятора Classic OPzS Solar во всем диапазоне с изменением плотности электролита.

Химические процессы в свинцово-кислотных аккумуляторах

Принцип действия аккумулятора основан на обратимости химической реакции. В свинцово-кислотных аккумуляторных батареях электролитом является раствор серной кислоты (H_2SO_4), активным веществом положительных пластин - двуокись свинца (PbO_2), отрицательных пластин - свинец (Pb). Активными материалами при протекании электрохимических процессов являются двуокись свинца PbO_2 на положительной пластине и губчатый свинец Pb на отрицательной пластине. При разряде (рис. 1) отрицательная пластина выделяет свинцовые ионы Pb^{2+} в раствор, одновременно становясь отрицательно заряженной. Ионы свинца Pb^{2+} вступают в реакцию с сульфатными ионами SO_4^{2-} , находящимися в растворе, и образуют сульфат свинца $PbSO_4$, который отлагается на отрицательной пластине [2].

Химические процессы при разряде свинцового аккумулятора

| Процессы | Отрицательная пластина | Электролит | Положительная пластина |
|---------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------------|
| Исходное состояние | Pb | 2H ₂ SO ₄ и 2H ₂ O | PbO ₂ |
| Процесс ионизации | | SO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , 4H ⁺ | 4OH ⁻ ·Pb ⁴⁺ |
| Токообразующий процесс | ← 2e ⁻ → Pb ²⁺ | | Pb ²⁺ → 2e ⁻ |
| Конечные продукты разряда | PbSO ₄ | 2H ₂ O 4H ₂ O 2H ₂ O | PbSO ₄ |

Рис. 1. Химические процессы при разряде свинцового аккумулятора.

Двуокись свинца положительной пластины при прохождении тока переходит в раствор, ионизируясь в четырехвалентные ионы свинца Pb⁴⁺ и одновалентные ионы гидроксида OH⁻. Затем, получая по два отрицательных заряда, четырехвалентные ионы свинца переходят в двухвалентные ионы Pb²⁺. В результате ионизации электролита образуются положительные ионы H⁺ и отрицательные ионы SO₄²⁻. Ионы свинца Pb²⁺ и сульфата SO₄²⁻ образуют сульфат свинца PbSO₄, который отлагается на положительной пластине. Во время разряда ионы сульфата SO₄ расходуются как у положительной пластины, так и у отрицательной, перемещаясь от положи-

тельной к отрицательной пластине. Ионы водорода H⁺ перемещаются от отрицательной к положительной пластине, где часть их идет на образование воды, соединяясь с ионами гидроксила OH⁻. Уменьшение кислоты H₂SO₄ у положительной пластины больше, чем у отрицательной. Положительная пластина по сравнению с отрицательной требует в большем количестве H₂SO₄.

При заряде аккумулятора (рис. 2) продукт его разряда (сульфат свинца) восстанавливается до исходных материалов путем подвода извне электрической энергии.

Химические процессы при заряде свинцового аккумулятора

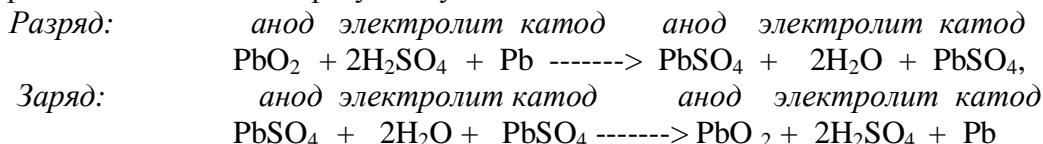
| Процессы | Отрицательная пластина | Электролит | Положительная пластина |
|---------------------------|--|---|--|
| Конечные продукты разряда | PbSO ₄ | 4H ₂ O | PbSO ₄ |
| Процесс ионизации | Pb ²⁺ , SO ₄ ²⁻ | 2H ⁺ , 4OH ⁻ , 2H ⁺ | SO ₄ ²⁻ , Pb ²⁺ |
| Токообразующий процесс | +2e ⁻ | | Pb ⁴⁺ → 2e ⁻ |
| Исходное состояние | Pb | H ₂ SO ₄ 2H ₂ O H ₂ SO ₄ | PbO ₂ |

Рис. 2. Химические процессы при заряде свинцового аккумулятора.

Сульфат свинца у обеих пластин также ионизируется. Двухвалентные ионы свинца Pb²⁺ у отрицательной пластины

также ионизируется. Двухвалентные ионы свинца Pb²⁺ у отрицательной пластины

получают по два электрона, нейтрализующие их заряды, после чего свинец выделяется в твердом состоянии. Двухвалентные ионы свинца у положительной пластины Pb^{++} под действием зарядного тока отдают два электрона и переходят в четырехвалентное состояние Pb^{++++} . Каждый из этих ионов соединяется с двумя кислородными ионами и образует двуокись



При заряде аккумулятора плотность электролита увеличивается от $1.09\text{--}1.15 \cdot 10^3$ до $1.25\text{--}1.31 \cdot 10^3$ кг/м³, при разряде, вследствие образования воды, уменьшается и составляет $1.09\text{--}1.15 \cdot 10^3$ кг/м³.

Снижение плотности электролита в

$$\dot{I}_{\varepsilon, \delta \ddot{a}} = \frac{\Delta \dot{I}_{\varepsilon 1,2}}{\Delta \tilde{N}_{1,2}} = \frac{\Delta \dot{I}_{\varepsilon 1,2} \cdot \Delta \rho_{\delta \ddot{a}}}{\tilde{N}_{\ddot{m}} \cdot \hat{E}_{\ddot{n}} \cdot \Delta \rho_{1,2}} \quad (1)$$

$$\dot{I}_{\hat{a}, \delta \ddot{a}} = \frac{\Delta \dot{I}_{\hat{a} 1,2}}{\Delta \tilde{N}_{1,2}} = \frac{\Delta \dot{I}_{\hat{a} 1,2} \cdot \Delta \rho_{\delta \ddot{a}}}{\tilde{N}_{\ddot{m}} \cdot \hat{E}_{\ddot{n}} \cdot \Delta \rho_{1,2}} \quad (2)$$

где $\Delta C_{1,2}$ – величина изменения емкости аккумулятора при его разряде, А·ч;

$\Delta M_{k 1,2}$ – изменение количества кислоты в электролите при разряде аккумулятора, г;

$\Delta M_{b 2,1}$ – изменение количества воды в электролите при разряде аккумулятора, г;

$K_c = 0.05 \div 0.06$ – коэффициент, учитывающий величину снижения емкости аккумулятора от номинального значения при снижении плотности электролита в нем на величину $\Delta \rho_{уд} = 0.01$ г/см³.

Используя зависимости (1) и (2), рассчитаны изменения удельных показателей расхода кислоты и воды в аккумуляторах разных типов при их разряде. Окислительно-восстановительные процессы происходят на границе раздела активной массы пластин и электролита,

свинца PbO_2 , которая выделяется на положительной пластине. Ионы сульфата SO_4^{--} , образовавшиеся у каждой пластины, соединяются с двумя водородными ионами, образуя серную кислоту [3]. Таким образом, окислительно-восстановительные процессы в свинцовом аккумуляторе при разряде и заряде могут быть описаны уравнением:

процессе разряда аккумулятора на величину, равную $\Delta \rho_{уд} = 0.01$ г/см³, приводит к снижению его емкости на 5–6% от номинального значения [4], удельный расход кислоты $M_{к,уд}$ и образования воды $M_{в,уд}$ в пересчете на 1А·ч емкости аккумулятора составят:

особенно при больших разрядных токах [5].

ЭДС аккумуляторной батареи зависит от физико-химических свойств веществ, из которых изготовлены электроды и электролит. Так, ЭДС заряженного свинцового аккумулятора составляет 2,1В. ЭДС свинцового аккумулятора зависит от плотности электролита. С точностью, достаточной для практических целей, зависимость ЭДС от плотности электролита можно определить по уравнению:

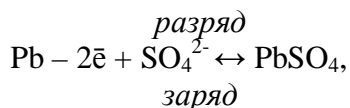
$$E = 0.85 + \gamma \cdot 10^{-3},$$

где: E — ЭДС аккумулятора, В; γ — плотность электролита при температуре 15°C, кг/м³.

Значение ЭДС аккумулятора, равное разности потенциалов катода и анода, рассчитывается по уравнению Нернста:

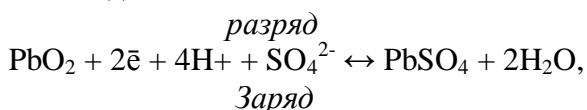
$$E = E_{PbO_2/PbSO_4}^0 - E_{PbSO_4/Pb}^0 = \Delta E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^4 \cdot a_{SO_4^{2-}}^2}{a_{H_2O}^2}$$

При работе аккумулятора на аноде протекают реакции:



$$E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0.36 \text{ В};$$

на катоде соответственно:

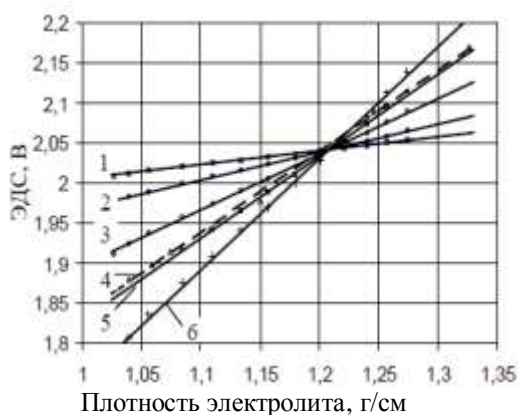


$$E^0_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = 1.68 \text{ В}.$$

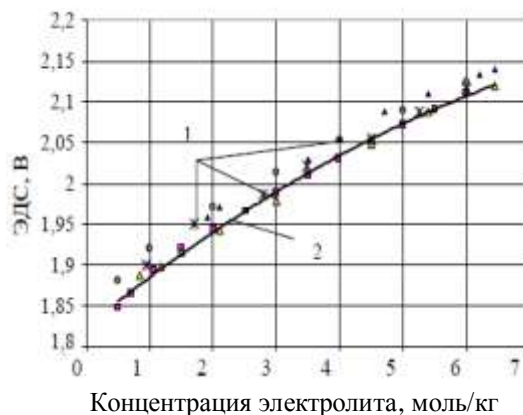
$$E = \Delta E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = 1,68 - (-0,36) + \frac{0,59 \cdot 2 \cdot 2}{2 \cdot 2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,04 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Как видно из уравнений реакций анодного и катодного превращений, продуктом разряда и в том и в другом случае является сульфат свинца – нерастворимое соединение особой кристаллической структуры, которое изолирует активную массу электрода и препятствует дальнейшему течению процесса. Происходит так называемое «сульфатирование» пластин электродов [6]. Вследствие этого не рекомендуется разряжать аккумулятор до напряжения ниже 1.7 В. При изменении плотности электролита в аккумуляторе во всем диапазоне имеют место значительные расхождения между теоретическими и

экспериментальными значениями ЭДС. С целью проверки справедливости применения уравнения Нернста для расчета ЭДС аккумулятора во всем диапазоне изменения плотности электролита в нем, были выполнены расчеты, при которых варьировались стехиометрические коэффициенты ν участвующих в реакции химических веществ (рисунок 3а). Было установлено, что хорошую сходимость расчетные и экспериментальные значения ЭДС аккумулятора имеют при использовании стехиометрических коэффициентов кислоты ν_x и воды ν_y у равных 6 (рисунок 3б).



1, 2, 3, 5, 6 – расчетные зависимости (при значениях $\nu_x = \nu_y$ и равных 1, 2, 4, 6 и 8 соответственно); 4 – экспериментальная зависимость



1 – экспериментальные значения ЭДС;
2 – расчетная зависимость ЭДС (при значениях $\nu_x = \nu_y$ и равных 6).

Рис. 3. Изменение ЭДС аккумулятора в зависимости от плотности электролита.

Заряд свинцово-кислотного аккумулятора

Заряд батарей должен осуществляться в режиме, при котором ток сильно понижается к концу заряда. Используется несколько стратегий заряда, но чаще применяют комбинированный режим, при котором начальный ток ограничивают, а по

достижении заданного напряжения, заряд проводится при стабилизации напряжения (рисунок 3). Заряд проводится при постоянном токе 0.1С на первом этапе и при постоянном напряжении источника тока на втором.

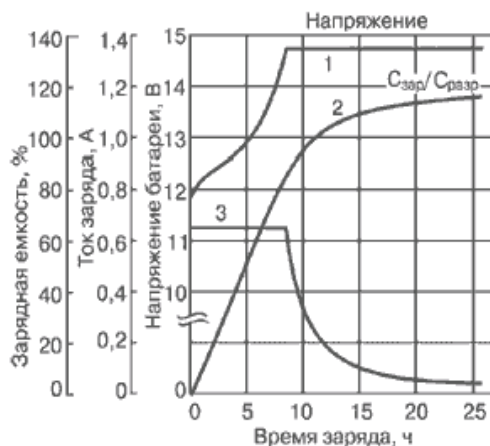


Рис. 4. Зарядные кривые герметизированной свинцово-кислотной аккумуляторной батареи при комбинированном режиме заряда нормированным током 0.1С и нормированном напряжении 2.45 В/эл для циклического режима: 1-напряжение, 2-зарядная емкость, 3-ток заряда.

В процессе эксплуатации степень разряженности свинцовой аккумуляторной батареи (%) можно определить по формуле: $\Delta C_p = 100 \cdot (\gamma_z - \gamma) / (\gamma_z - \gamma_p)$, где: γ_z , γ_p – плотность электролита полностью заряженного и разряженного аккумулятора при температуре 15°С, $\gamma_z - \gamma_p = 0,16 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; γ

– плотность электролита, приведенная к температуре 15°С, кг/м^3 . Плотность электролита при изменении температуры подсчитывают по следующей формуле: $\gamma = \gamma_t - 0,7(15-t)$, где γ_t – плотность электролита, кг/м^3 . Плотность электролита при температурах, отличных от 20°С приведена в таблице 1.

Табл.1. Плотность электролита свинцовой аккумуляторной батареи при разных температурах.

| 35°С | 30°С | 25°С | 20°С | 10°С | 0°С | -5°С | -10°С | -15°С | Точка замерз. |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| 1.144 | 1.147 | 1.150 | 1.154 | 1.159 | 1.165 | 1.167 | 1.171 | 1.174 | -17 |
| 1.193 | 1.196 | 1.200 | 1.203 | 1.209 | 1.216 | 1.219 | 1.223 | 1.226 | -32 |
| 1.242 | 1.245 | 1.250 | 1.253 | 1.259 | 1.266 | 1.269 | 1.274 | 1.277 | -55 |
| 1.252 | 1.255 | 1.260 | 1.264 | 1.270 | 1.270 | 1.283 | 1.287 | 1.291 | -62 |

С учетом полученных результатов выполненных исследований можно уверенно утверждать, что уравнение Нернста применимо для термодинамических расчетов ЭДС свинцового кислотного аккумулятора во всем диапазоне изменения плотности электролита в нем при условии использования значений стехиометрических коэффициентов кислоты ν_x и воды ν_y , равных 6.

Результаты измерений подтверждают применение в установках преобразования солнечной энергии большой и средней мощности в диапазоне емкостей от 6 до

3500 Ач аккумуляторов серии Classic OPzS Solar от фирмы Exide Technologies [7]. Все они устойчивы к глубокому разряду, эффективно работают в режиме длительных разрядов малыми токами и не требуют обслуживания в течение всего срока эксплуатации. Производство и эксплуатация аккумуляторов Sonnenschein Solar отвечают принципам охраны окружающей среды, благодаря возможности длительного хранения без подзаряда и обязательной переработке в конце срока службы, применяются в установках большой и средней мощности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ежеквартальный информационный бюллетень «Возобновляемая энергия». 2006. Февраль. 42с.
2. Алферов Ж.И., Андреев В.М. «Перспективы фотоэлектрического метода преобразования солнечной энергии» в сб. «Преобразование энергии». Черногловка. 1998. С.7- 20.
3. Болотовский, В.И. Эксплуатация, обслуживание и ремонт свинцовых аккумуляторов [Текст] / В.И. Болотовский, З.И. Вайсгант. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отделение, 1988. 208 с.
4. Багоцкий В.С. Химические источники тока. М.: Энергоиздат. 1981. 360 с.
5. Кочуров А.А. Теоретические основы решения проблемы увеличения сроков службы аккумуляторных батарей при хранении и повышения эффективности способов их восстановления. Монография А.А. Кочуров, Н.П. Шевченко, В.Ю. Гумелев; под общ. ред. А.А. Кочурова. Рязань: РВАИ. 2009. 249 с.
6. Волков С.С. Диагностика элементного состава и структуры поверхности. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Эллипсометрия. Уч. пособие. Рязань: РВАИ. 2005. 102 с.
7. Стационарные свинцово-кислотные аккумуляторные батареи «SUNLINQ» OpzS. Техническое описание и инструкция по установке, техническому обслуживанию и эксплуатации. Москва 2007. 42с.

**GÜNƏŞ QURĞULARINDA TƏTBİQ OLUNAN QURĞUŞUN – SULFAT
AKKUMULYATORLARININ EHQ – NİN TERMODİNAMİK HESABLAMALARI**

N.M.Abdullayev, O.R.Əhmədov, M.E.Əliyev

Elektrolitin sıxlığının dəyişilməsinin bütün diapazonunda akkumulyator batareyasının EHQ – nin hesablanmalarında Nernst tənliklərinin tətbiq olunması tədqiq olunmuşdur. Qurğuşun–sulfat akkumulyatorlarında termodinamik prosesləri daha dəqiq ifadə edən “ikiqat sulfatlaşma” nəzəriyyəsinə əsasən kimyəvi reaksiyalarda iştirak edən maddələrin v stexiometrik əmsallarının hesablanmaları yerinə yetirilmişdir. Tədqiqatın nəticələri turşunun vx və suyun vy stexiometrik əmsallarının 6 – ya bərabər qiymətindən istifadə olunduqda akkumulyator batareyasının EHQ – nin nəzəri və təcrübi qiymətlərinin daha çox uyğunluğunu təsdiq etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, günəş batareyalarında bu tip akkumulyatorların tətbiq olunması daha effektivlidir.

Açar sözlər: günəş batareyası, qurğuşun–sulfat akkumulyatorları, batareyanın yüklənməsi, batareyanın boşalması, batareyanın tutumu, nominal tutum, EHQ – elektrik hərəkət qüvvəsi, elektrolitin sıxlığı.

**THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF EMF IN LEAD-ACID ACCUMULATORS APPLIED IN
SOLAR STATIONS**

N.M.Abdullayev, O.R.Akhmadov, M.E.Aliyev

Nernst's equation for calculation of EMF in accumulators for within the framework of electrolyte density. Calculations carried out where 'v' stoichiometric coefficients taking part in the reaction of chemical agents vary. Results of the research confirm that calculated and experimental values of EMF in accumulator have good convergence by the use of stoichiometric coefficients of 'vx' for acid and 'vy' for water equal to 6. It was established that the use of such accumulators in solar batteries is the most effective.

Keywords: solar battery, lead-acid accumulators, battery charge, battery depletion, battery capacity, nominal capacity, electromotive force – EMF, electrolyte density.

Поступила в редакцию 29.03.2012.