

МЕТОД ОПЕРАТИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ ОСНОВНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ (БАТАРЕЙ)

¹ Алёшкин А.А, ООО «АК Бустер», Санкт-Петербург, Россия

² Бубнов Ю.И, ООО «АК Бустер», Санкт-Петербург, Россия

³ Ружников О.Г, ООО «АК Бустер», Санкт-Петербург, Россия

⁴ Ягнятинский В.М, ОАО «НИИСТА», Подольск, Московская обл., Россия

В настоящее время диагностика текущего состояния аккумулятора, дающая достоверный результат, является достаточно длительной и трудоемкой, то есть не является оперативной. Основными параметрами текущего состояния аккумулятора являются: степень заряженности, ёмкость и ток холодной прокрутки (I_{cc}) (для стартерных батарей).

Существующие косвенные методы оперативной диагностики ёмкости аккумуляторов, как правило, основываются на математическом анализе массива разрядных кривых, то есть зависимости разрядного напряжения или разрядной ёмкости от режима разряда при определённой температуре. Такие методы имеют несистематическую погрешность и, как правило, привязаны к конкретному типу батареи и производителю. Поэтому они не могут быть рекомендованы для широкого практического применения. В процессе эксплуатации аккумулятора независимо от его типа и производителя происходит [7]:

- разложение воды и повышение концентрации электролита;
- коррозия положительных электродов токоотводов;
- пассивация отрицательных электродов;
- деструкции структуры активных масс и сепаратора;
- оплывание активных масс.

Кроме того в аккумуляторах исполнения VRLA в процессе эксплуатации происходит расслоение электролита по высоте электродов. Следствием этих процессов становится увеличение внутреннего сопротивления, скорости саморазряда, снижение разрядного напряжения и ёмкости батареи. В свою очередь независимо от срока эксплуатации в процессе разряда аккумулятора наблюдается [4]:

- уменьшение эффективного диаметра пор и изменение их структуры;
- возрастание затруднённости транспорта электролита из объёма раствора к реакционной поверхности электрода вследствие сужения пор;
- частичное экранирование активной поверхности электродов сульфатом свинца и как следствие возрастанию истинной плотности тока разряда.

Как видно из изложенного, аккумуляторные электроды и электролит в процессе эксплуатации являются весьма нестационарными системами, все основные свойства которых изменяются во времени. Это обстоятельство не позволяет в настоящее время дать строгую количественную трактовку рассматриваемого явления.

В настоящей работе сделана попытка описать метод оперативной диагностики основных эксплуатационных параметров свинцового аккумулятора (батареи) на основе параметра, непосредственно характеризующего величину разрядной ёмкости, а именно – суммарного электрического заряда активной поверхности лимитирующего электрода.

Ниже приведены только основные пояснения принципиальных отличий предложенного метода от существующих.

Данный метод основывается на том, что:

- электрические параметры аккумулятора (батареи) в равновесном состоянии электрохимической системы в момент времени t определяются - потенциальной энергией

$W(t) = Q_{равн}^{\Sigma q}(t) \varphi_{равн}(t)$, которой обладают атомы активной массы лимитирующего электрода, то есть суммарным электрическим зарядом $Q_{равн}^{\Sigma q}(t) = \sum q$ и равновесным потенциалом ЭДС(t) = $\varphi_+ - \varphi_-$;

- эксплуатационные (зарядно-разрядные) электрические параметры характеризуются энергией, $W' = Q_{равн}(t) [\varphi_{равн} + \eta_+ - \eta_- - I_{раз} R_{ом}^{Ак}](t)$ которую способен отдать аккумулятор, совершая работу по перемещению заряда между электродами в растворе электролита против сторонних сил $-F_{стор}$ не электростатической природы, участвующих в потере электрической энергии при разряде или заряде аккумулятора.

Суммарный электрический заряд активной поверхности отрицательного электрода $Q_{равн}^{\Sigma q}$, рассчитывается из тока обмена $\bar{I}_0^+ = \bar{J}_0^+ S_{акт} = -\bar{J}_0^- S_{акт}$, по отклику на тестовый сигнал $I_{тест}$ по формуле:

$$Q_{равн} = \frac{\bar{I}_0^+}{\bar{k}_v e \frac{z_+ F (1-\alpha) \varphi(M, S)}{RT_{изм.}}} = \frac{I_{тест}}{e \left(\frac{z_+ F (-\eta_{тест} - I_{тест} R_{ом}^{Ак})}{4RT_{изм.}} \right)} \left(\frac{1}{\bar{k}_v e \left(\frac{z_+ F (1-\alpha) (\kappa U_0^{(-)})}{RT_{изм.}} \right)} \right), \quad (1)$$

где: $R = 8,3145$, Дж · моль⁻¹ · град⁻¹ (газовая постоянная); $T_{изм}$ - температура электролита, К; $Z_+ = 2$ - величина заряда иона; $F = 96485$, Кл · моль⁻¹ (число Фарадея); $\alpha = \frac{1}{2}$ - фактор симметрии, или коэффициент переноса, обозначающий долю расстояния между двумя плоскостями, где локализовано переходное состояние; \bar{k}_v , 1/с - константа скорости реакции окисления на поверхности электрода в его равновесном состоянии; $I_{тест}$, А - амплитудное значение тока тестового сигнала; $\eta_{тест}$, В - амплитудное значение отклика напряжения на тестовый сигнал $I_{тест}$; $R_{ом}^{Ак}$, Ом - омическая составляющая внутреннего сопротивления аккумулятора; $U_0^{(-)}$, В - потенциал отрицательного электрода тестируемого аккумулятора в равновесном состоянии; \bar{I}_0^+ , А - ток протекающий на активной поверхности электрода в равновесном состоянии электрода, вызванный движением катионов при протекании реакции $\mathcal{G}_{ок} Ox + ne \rightleftharpoons \mathcal{G}_{ред} Red$, при температуре электролита Т, среднем количестве катионов около поверхности электрода $S_{акт} \sigma^+$ и разности потенциалов между электродом и слоем ионов на расстоянии δ_0 (внешняя плоскость Гельмгольца) в плотной части двойного слоя $\varphi(M, S) \approx \kappa U_0^{(-)}$.

Количество электричества $Q_{разр}$ в ампер часах при разряде в номинальном режиме разряда при температуре электролита 20 °С рассчитывается по формуле:

$$Q_{разр}^{20^{\circ}C} = k_{эв} \Theta \left(\frac{Q_{равн}}{3600} \right), \quad (2)$$

где: $\Theta_{исп.} = 0,6$ - коэффициент использования активных масс; $k_{эв} = 0,259$, Ач/г - электрохимический эквивалент разрядного процесса для отрицательного электрода.

Электрические параметры

Доступная разрядная ёмкость $Q_{дост.}$, ток прокрутки $I_{пр}$, рассчитываются численным методом решением уравнения:

$$U_p(t) = U_0(t) - \frac{4RT}{z_+ F} \ln \frac{I_p}{\bar{I}_0^+(t)} + \frac{RT}{z_+ F} \ln \left(1 - \frac{I_p}{\bar{I}_{пред}^+(t)} \right)^2 - I_p R_{Ом}^{Ак}(t), \quad (3)$$

где: I_p, A – ток разряда; $R_{Ом}^{Ак}(t)$, Ом - омическая составляющая внутреннего сопротивления аккумулятора в момент времени T ; $\bar{I}_{пред}^+(t)$, A – предельное значение тока обмена электрода.

Уравнение 3 описывает квазистатический процесс изменения напряжения на выводах аккумулятора при разряде в момент времени t с учётом; напряжения разомкнутой цепи, электрохимического и концентрационного перенапряжения, падения напряжения на омической составляющей внутреннего сопротивления аккумулятора.

Уравнение 3 базируется на результатах исследований, полученных ранее [5; 6], а также на результатах испытательной лаборатории ХИТ «НЕВА-РЕГЛАМЕНТ» [8].

Эксплуатационные параметры.

Эксплуатационные параметры аккумулятора рассчитываются для аккумулятора при 100 % степени заряженности (SOC=100 %).

Для расчёта наработки до отказа $D_{нар до отказа}$ в условиях эксплуатации нам необходимо из номинальной ёмкости Q_n аккумулятора (батареи) условно выделить часть разрядной ёмкости ΔQ_n^{pec} , которую теряет батарея в течение срока службы до полного износа. Для свинцовых стартерных батарей она составляет 60% или более от номинальной ёмкости Q_n ($\Delta Q_n^{pec} \geq 0,6 Q_n$).

Наработку до отказа $D_{нар до отказа}(t)$ в момент времени эксплуатации t , можно, рассчитывать как в %, так и в месяцах, если известна дата изготовления и назначенный срок службы по уравнению:

$$D_{нар до отказа}(t) = D_n^{ocm} \int_{g(t)}^{2.5} \frac{1}{g(t)} dg(t) = D_n^{ocm} (\ln 2,72 - \ln g(t)) = \left(\frac{\Delta Q_n^{pec}(t)}{\Delta Q_n} \right) D_n (\ln 2,72 - \ln \frac{Q_n}{Q(t)}), \quad (4)$$

где: D_n , % или мес. - средний срок службы стартерной батареи (п. 6.5.3 ГОСТ Р 53165 – 2008), с учетом интенсивности эксплуатации в течение этого срока (км. пробега); D_n^{ocm} , % или мес. - остаточный средний срок службы стартерной батареи на момент времени эксплуатации t , с учетом эксплуатации в течение этого срока (км. пробега); $\Delta Q_n^{pec}(t)$, А·ч - часть разрядной ёмкости ΔQ_n^{pec} на момент времени эксплуатации t ; $g(t)$ - изменение скорости деградации активной массы в относительных единицах.

Изменение скорости деградации активной массы в момент времени t по отношению к моменту времени t_0 рассчитывается по формуле:

$$g(t) = \frac{часть(t)}{часть(t_0)} = \frac{Q_n}{Q(t)} \quad (5)$$

где:

• $часть(t) = \frac{\left(\frac{\Delta m}{m_n} \right)}{доля(m(t))} = \frac{0,01((Q_n - Q_{пред})}{Q(t)} = \frac{0,006}{Q(t)}$ - «часть» активной массы, которая приходится на 1% среднего срока службы свинцовой стартерной батареи при $D_n, m(t)$;

- $часть(t_0)$ - «часть» активной массы, которая приходится на 1% среднего срока службы свинцовой стартерной батареи при D_n , $m(t_0) = m_n$, $Q(t) = Q_n$;
- $\frac{\Delta m}{m_n} \left(\frac{1}{\%} \right) = \frac{0,01((Q_n - Q_{пред})}{Q_n} = 0,006$ - часть $\Delta m \left(\frac{Ач}{\%} \right)$ от $m_n(z)$;
- $доля(m(t)) = \frac{m(t)}{m_n} = \frac{Q(t)}{Q_n}$ - «доля» активной массы $m(t)$ от целого m_n выраженная через качественную меру (доля от целого) количество электричества $Q_n(t)$.

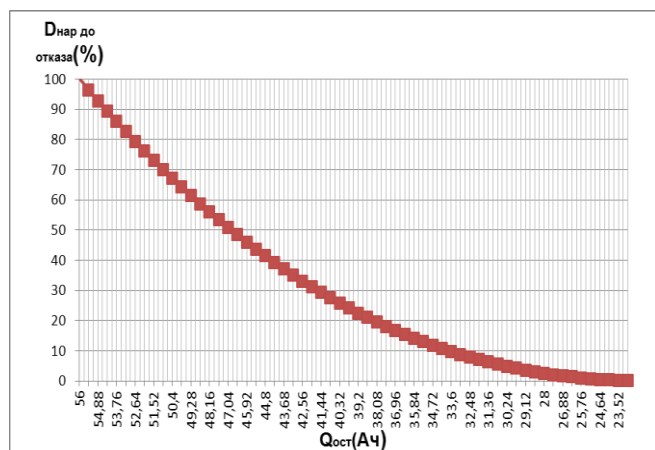


Рис. 1. Зависимость ожидаемой наработки до отказа АКБ типа 6СТ56 от её остаточной ёмкости.

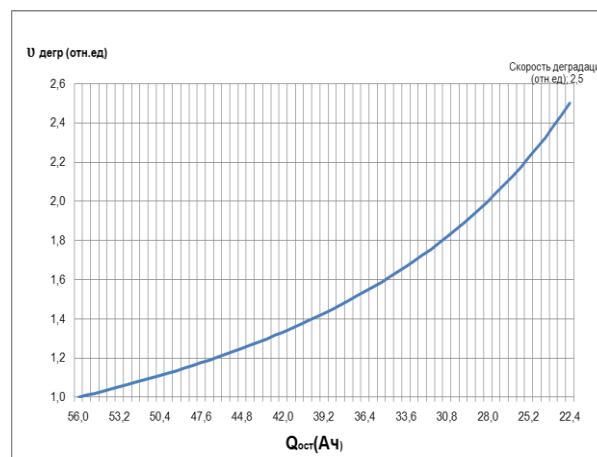


Рис. 2. Зависимость изменения скорости деградации активной массы АКБ типа 6СТ56 от её остаточной ёмкости.

Выводы:

1. Данный метод позволяет: вычислить основные электрические параметры: доступную и остаточную ёмкость, степень заряженности, омическую составляющую внутреннего сопротивления, ток прокрутки и холодной прокрутки (EN), плотность электролита и температуру его замерзания, спрогнозировать наработку до отказа.
2. На базе данного метода разработан и апробирован Анализатор «ЭДА».

Литература.

1. М.А. Дасоян, И.А. Агуф. Основы расчёта конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов. Ленинград. Энергия, 1978. 5с.
2. П. Эткинс. Физическая химия т.1; 2. Москва. МИР, 1980. 536 с.
3. А.М.Сухотин. Справочник по электрохимии. Ленинград. Химия, 1981. 176 с.
4. М.А. Дасоян, И.А. Агуф. Современная теория свинцового аккумулятора. Ленинград. «Энергия», 1975. (С.70, С. 58-82.).
5. А.А. Алёшкин, С.В. Сарапов. Методика измерений параметров свинцово-кислотных химических источников тока (максимального тока прокрутки при стартерном и коротком режиме разряда, остаточной ёмкости). Материалы VII Международной конференции Фундаментальные проблемы электрохимической энергетик. Саратов. Издательство Саратовского университета, 2008. 14с.
6. А.А. Алёшкин, Ю.И. Бубнов, В.Х. Протопопов, В.М. Ягнятинский. Метод оперативной диагностики доступной ёмкости свинцовых аккумуляторов (батарей). Саратов. Издательство Саратовского университета, 2013. 46с.
7. Н.И. Курзуков, В.М. Ягнятинский. Стартерные аккумуляторные батареи. Основы устройства, эксплуатации и обслуживания, 2011. 224с.
8. Протоколы ИЛ лаборатории ХИТ «НЕВА-РЕГЛАМЕНТ»: № 11-07/А от 11.07.2007 г; № 14-08/А от 14.08.2007 г; № 20-02/А от 20.02. 2008 г; № 12-09/А от 12.09.2008 г.