УДК: 621.355.9 https://doi.org/10.15407/itm2024.02.124

В. І. ЄЛІСЄЄВ[1,2], Ю. П. СОВИТ[3], М. О. КАТРЕНКО[3]

МАСОПЕРЕНОС У ПОРИСТИХ ЕЛЕКТРОДАХ СВИНЦЕВО-КИСЛОТНОГО АКУМУЛЯТОРА ПРИ РОЗРЯДІ

[1]Інститут геотехнічної механіки імені М.С. Полякова НАН України,
вул. Сімферопільська, 2а, 49005, Дніпро, Україна; *e-mail: Yelisieiev@nas.gov.ua*
[2] Інститут транспортних систем і технологій НАН України (Трансмаг),
вул. Пісаржевського 5, Дніпро, Україна;
[3]Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
Дніпро, проспект Науки 72, 49010, Україна

Дослідження дифузійно-контрольованих процесів з протіканням об'ємних та гетерогенних хімічних та електрохімічних реакцій в даний час відіграє важливу роль у різних системах, у тому числі і технічних, до яких належать електричні джерела струму. У цій роботі на основі відомих рівнянь розглядаються процеси іонообміну в порових просторах електродів свинцево-кислотного акумулятора при його розряді. У аналізованій теорії враховуються електрохімічні процеси між твердими електродами та електролітом, що заповнює поровий простір. На відміну від багатьох робіт, тут враховується двомірність процесу, обумовлена геометричною структурою апарата та його фізичними характеристиками. Важливою особливістю роботи є те, що у відкритій зоні між електродами масоперенос приймається конвективним, інтенсивність якого значно вища за дифузійний, що протікає в порах електродів. Це дозволяє принаймні в першому наближенні не враховувати опір центральної зони електричної комірки в процесі іоноперенoсу. Ця, можна сказати, гранична схема дозволяє значно спростити завдання перенесення зарядів через центральну зону електрохімічної комірки. В результаті розв'язку показано, що електропровідність твердої частини електродів відіграє важливу роль у розподілі потенціалів як у самих електродах, так і в поровому просторі. Внаслідок великої електропровідності негативний електрод щодо позитивного працює практично в одновимірному режимі. Необхідно також відзначити, що додатковий опір сепаратора надає помітний вплив на роботу позитивного електрода, який проявляється при порівняно великих струмах, коли починає відчуватися нестача компонента, що заряджає. Це в основному відноситься до області, що межує з струмозбірником. Ще однією важливою стороною розрахунку є визначення розподілу малорозчинного і поганопровідного сульфату свинцю ($PbSO_4$), який великою мірою, аж до припинення розряду, впливає на процес масопереносу. Показано, що при порівняно великих струмах утворення продукту, що пасивує, концентрується у зовнішніх сторін електродів.

***Ключові слова**: свинцево-кислотний акумулятор, анод, катод, система рівнянь, порозність, потенціал, дифузійний перенос.*

At present, the study of diffusion-controlled processes with volume and heterogeneous chemical reactions plays an important role in various systems, in particular engineering ones, which include electric current sources. Based on familiar equations, this work considers ion exchange processes in the porous spaces of the electrodes of a lead-acid battery during its discharge. Allowance is made for electrochemical processes between the solid electrodes and the electrolyte that fills the porous space. As distinct from the majority of works, allowance is also made for the two-dimensionality of the process, which is due to the geometry of the apparatus and its physical characteristics. An important feature of the work is that in the open zone between the electrodes, the mass transfer is assumed to be convective, whose intensity is much higher than that of the diffusive one in the pores of the electrodes. This allows one to ignore, at least as a first approximation, the resistance of the central zone of the electric cell in the process of ion transfer. This, as one might say, limiting scheme, greatly simplifies the problem of charge transfer through the central zone of the electrochemical cell. It is shown that the electrical conductivity of the solid part of the electrodes plays an important role in the distribution of potentials both in the electrodes themselves and in the porous space. Due to the high electrical conductivity, the negative electrode relative to the positive one operates practically in a one-dimensional mode. It should also be noted that the additional resistance of the separator has a noticeable effect on the operation of the positive electrode, which manifests itself at relatively high currents, when the lack of the charging component becomes noticeable. Another important aspect of the calculation is the determination of the distribution of poorly soluble and poorly conductive lead sulfate ($PbSO_4$), which affects the mass transfer process to a large extent, up to the termination of the discharge. It is shown that at relatively high currents, the formation of the passivating product is concentrated on the outer sides of the electrodes.

***Keywords:** lead-acid battery, anode, cathode, system of equations, porosity, potential, diffusion transfer*

Вступ. Свинцево-кислотний акумулятор при розряді працює за наступною електрохімічною схемою [1, 2]:

$$Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + 2e + H^+, \qquad (1)$$

$$PbO_2 + HSO_4^- + 2e + 3H^+ \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O. \quad (2)$$

Перша реакція йде на негативному електроді, друга − на позитивному. З цієї схеми видно, що два електрони йдуть у негативний електрод і два електрони повертаються в електроліт з позитивного електрода. Це визначає напрямок внутрішніх струмів між твердим матеріалом електрода і рідким розчином сірчаної кислоти, що заповнює поровий простір того чи іншого електрода. Між електродами є чистий простір, заповнений електролітом, крім цього до позитивного електрода примикає пористий сепаратор, який сам не проводить електричного струму. Струм проходить у його поровому просторі. Середню область у нашій розрахунковій схемі вважатимемо електронейтральною, тому, що звідси відбираються позитивні та негативні іони з однаковим інтегральним електричним зарядом. Підставою для такого спрощення є те, що в цій зоні конвективне перенесення переважає, внаслідок чого йде інтенсивне перемішування і, відповідно, швидке усереднення локальних неоднорідностей. Експериментальні та чисельні дослідження показують, що у замкнутих областях внаслідок теплових неоднорідностей виникають природно конвективні течії [3, 4], масоперенесення в яких може значно перевищувати дифузійне. З цього випливає ще одне важливе спрощення – концентрацію електроліту тут можна покласти залежною лише від часу. Насправді зона чистого електроліту геометрично складна, тому її досить складно вкласти в розрахункову схему без великих труднощів, внаслідок цього геометричний простір комірки тут також спрощено. Розгляд завдання проведемо з урахуванням математичної моделі, розробленої в [5 – 8]. У цих роботах перенесення зарядонесучої компоненти через відкриту зону здійснюється дифузійним механізмом, у нашому випадку приймаємо конвективний механізм переносу з усередненням (порівняно великі струми). Отже, у роботі розглядається інша гранична схема розрахунку.

Мета роботи. Прийнята у роботі схема значно спрощує загальну картину процесу, зокрема і математичну постановку завдання, і дозволяє проводити розрахунки з урахуванням якихось конструктивних і технологічних особливостей апарата. Таким чином, метою даної роботи є побудова математичної моделі, що дозволяє в режимі реального часу проводити розрахунки масопереносу в електродах акумулятора з урахуванням різних фізико-хімічних особливостей процесу.

Математична модель. Випишемо основні рівняння у наступному вигляді:

$$\pm_E \left(\frac{\partial^2 \ddot{}_E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ddot{}_E}{\partial y^2} \right) = -j\,, \quad (3)$$

$$\pm_{RE} \left(\frac{\partial^2 \ddot{}_{RE}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ddot{}_{RE}}{\partial y^2} \right) = +j + \frac{RT}{F} \left(\frac{\partial^2 \ln fc_{RE}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ln fc_{RE}}{\partial y^2} \right), \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial £_E c_{RE}}{\partial t} + \frac{\partial £_E u c_{RE}}{\partial x} + \frac{\partial £_E v c_{RE}}{\partial r} \right) = -A \frac{j}{2F} + D_{REef} \left(\frac{\partial^2 c_{RE}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{RE}}{\partial y^2} \right), \quad (5)$$

$$j = sj_O\left(\frac{c_{RE}}{c_{E0}}\right)^{1.5}\left[\exp\left(\frac{\alpha_A F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C F}{RT}\eta\right)\right], \tag{6}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_E}{\partial t} = \frac{1}{2F}\Delta m \cdot j\,. \tag{7}$$

Рівняння (3) визначає розподіл потенціалу у твердій частині електрода (закон Ома); рівняння (4) – розподіл потенціалу у поровому просторі електрода; рівняння (5) – розподіл концентрацій електроліту у поровому просторі; четвертий вираз в цій системі встановлює залежність електричного поверхневого струму від перенапруги електрода; останнє рівняння системи визначає порову структуру електрода залежно від мас, що переносяться всередині електрода.

У цих рівняннях: *u*, *v* – компоненти швидкості електроліту, м/с; *ε* – порізність; φ_E –потенціал на електроді, В; φ_{RE} – потенціал у поровому просторі електрода, В; *F* – постійна Фарадея, Кул/моль, c_{RE} – масова концентрація струмоутворюючої складової; c_{E0} – початкова концентрація електроліту; ε_E – порізність електрода; D_{Ref} – коефіцієнт дифузії, м^2/с; j_0 – густина струму обміну, А/м2; *s* – питома поверхня, 1/м; $\eta = \varphi_E - \varphi_{RE} - U$ – перенапруга, В; σ_E – провідність в електроді, С/м^2; σ_{RE} – еквівалентна провідність електроліту, яку прийматимемо змінною з урахуванням зміни порізності, С/м^2; *j* – сила струму обміну, А/м^3 ; *R* – універсальна газова стала, Дж/моль; *T* – температура, К; *U* – стандартний рівноважний потенціал між електродом та розчином, В; *f* – коефіцієнт активності, який прийматимемо рівним одиниці; Δm – співвідношення мас, що розчиняється і осаджується на електроді, м^3/моль; *A* – величина, що враховує масове перенесення в струмі обміну, м^3 /моль; α_A, α_C – коефіцієнти. Перепишемо тепер ці рівняння для відповідних електродів з урахуванням наступних перетворень та доповнень. В основі моделі лежить двокомпонентний розчин, що складається з кислоти H_2SO_4 і води H_2O. У першому рівнянні (1) Pb і $PbSO_4$ у цій схемі відносяться до твердої фази, тому для розчинника (води) можна записати:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_E c_W}{\partial t} + \frac{\partial \varepsilon_E u c_W}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon_E v c_W}{\partial r}\right) = D_{REef}\left(\frac{\partial^2 c_W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_W}{\partial y^2}\right).$$

Додаючи до цього рівняння вираз (3) та враховуючи, що $c_W + c_{RE} = 1$, де c_W – концентрація води, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_E}{\partial t} + \frac{\partial \varepsilon_E u}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon_E v}{\partial r}\right) = A\frac{j}{2F}\,.$$

Приймемо, що: $A = m_{H2SO4}/\rho_R$, де: m_{H2SO4} – молекулярна маса кислоти, кг/моль; ρ_R – густина електроліту, кг/м^3, та зневажаючи швидкістю *u*, будемо мати рівняння для поперекової швидкості *v*. Тепер для негативного електрода можна записати:

$$\sigma_E^-\left(\frac{\partial^2 \varphi_E^-}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_E^-}{\partial y^2}\right) = -j^-, \tag{8}$$

$$\sigma_{RE}^{-}\left(\frac{\partial^2\varphi_{RE}^{-}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varphi_{RE}^{-}}{\partial y^2}\right)=+j^{-}+\frac{RT}{F}\left(\frac{\partial^2 \ln c_{RE}^{-}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \ln c_{RE}^{-}}{\partial y^2}\right), \qquad (9)$$

$$\left(\frac{\partial\varepsilon_{E}^{-}}{\partial t}+\frac{\partial\varepsilon_{E}^{-}v_{RE}^{-}}{\partial y}\right)=-\frac{j^{-}m_{H2SO4}}{2F\rho_{R}}, \qquad (10)$$

$$\varepsilon_{E}^{-}\left(\frac{\partial c_{RE}^{-}}{\partial t}+v_{RE}^{-}\frac{\partial c_{RE}^{-}}{\partial r}\right)=-\frac{j^{-}m_{H2SO4}}{2F\rho_{R}}\left(1-c_{RE}^{-}\right)+D_{REef}\left(\frac{\partial^2 c_{RE}^{-}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 c_{RE}^{-}}{\partial y^2}\right), \qquad (11)$$

$$\frac{\partial\varepsilon_{E}^{-}}{\partial t}=-\frac{j^{-}}{2F}\left(\frac{m_{PbSO4}}{\rho_{PbSO4}}-\frac{m_{Pb}}{\rho_{Pb}}\right), \qquad (12)$$

$$j^{-}=s^{-}j_0^{-}\left(\frac{c_{RE}^{-}}{c_{RE0}}\right)^{1.5}\left[\exp\left(\frac{\alpha_A F}{RT}\eta^{-}\right)-\exp\left(-\frac{\alpha_C F}{RT}\eta^{-}\right)\right], \qquad (13)$$

де: $\eta^{-}=\varphi_{E}^{-}-\varphi_{RE}^{-}-U^{-}$.

Рівняння (12), згідно з [6], відображає перебудову порового простору за рахунок переходу твердої частини електрода у пасивуючу плівку, практично відповідно до величини струму (m_{PbSO4}, m_{Pb} – молекулярні маси $PbSO_4$ і Pb відповідно, кг/моль; ρ_{PbSO4}, ρ_{Pb} – густини цих речовин, кг/м^3). Інша схема утворення пористої пасивуючої плівки, заснована на адсорбції, розглядається в роботі [9], в якій було показано, що її вплив проявляється у різкому збільшенні градієнта потенціалу, але за досить низьких пористостях. Внаслідок цього будемо дотримуватися виписаної моделі, проте ще необхідно підкреслити, що при утворенні пасивуючої плівки, згідно [10], змінюється співвідношення між струмом і перенапругою, яке подано в (13). Це питання представляє великий, але самостійний інтерес, внаслідок чого у цій роботі його не розглядаємо.

Для позитивного електрода з рівняння (2) видно, що вода в результаті гетерогенної реакції, виділяється у поровий об’єм, тому можна записати, що:

$$\left(\frac{\partial\varepsilon_E c_W}{\partial t}+\frac{\partial\varepsilon_E u c_W}{\partial x}+\frac{\partial\varepsilon_E v c_W}{\partial r}\right)=-2\frac{j m_{H_2O}}{2F\rho_R}+D_{REef}\left(\frac{\partial^2 c_W}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 c_W}{\partial y^2}\right),$$

тоді отримаємо наступний вираз:

$$\left(\frac{\partial\varepsilon_E}{\partial t}+\frac{\partial\varepsilon_E u}{\partial x}+\frac{\partial\varepsilon_E v}{\partial r}\right)=-\frac{j}{2F\rho_R}\left(2m_{H_2O}-m_{H_2SO_4}\right).$$

Запишемо остаточні рівняння для позитивного електрода у вигляді:

$$\sigma_{E}^{+}\left(\frac{\partial^2\varphi_{E}^{+}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varphi_{E}^{+}}{\partial y^2}\right)=-j^{+}, \qquad (14)$$

$$\sigma_{RE}^{+}\left(\frac{\partial^2\varphi_{RE}^{+}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varphi_{RE}^{+}}{\partial y^2}\right)=j^{+}+\frac{RT}{F}\left(\frac{\partial^2 \ln c_{RE}^{+}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \ln c_{RE}^{+}}{\partial y^2}\right), \qquad (15)$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_E^+}{\partial t} + \frac{\partial \varepsilon_E^+ v_{RE}^+}{\partial y}\right) = \frac{j^+}{2F\rho_R}\left(m_{H2SO4} - 2m_{H2O}\right), \tag{16}$$

$$\varepsilon_E^+\left(\frac{\partial c_{RE}^+}{\partial t} + v_{RE}^+\frac{\partial c_{RE}^+}{\partial r}\right) = \frac{j^+ m_{H2SO4}}{2F\rho_R}\left[m_{H2SO4}\left(1 - c_{RE}^+\right) + 2m_{H2O}c_{RE}^+\right] + D_{REef}\left(\frac{\partial^2 c_{RE}^+}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{RE}^+}{\partial y^2}\right), \tag{17}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_E^+}{\partial t} = \frac{j^+}{2F}\left(\frac{m_{PbSO4}}{\rho_{PbSO4}} - \frac{m_{PbO2}}{\rho_{PbO2}}\right), \tag{18}$$

$$j^+ = s^+ j_0^+\left(\frac{c_{RE}^+}{c_{RE0}}\right)^{1.5}\left[\exp\left(\frac{\alpha_A F}{RT}\eta^+\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C F}{RT}\eta^+\right)\right],\ \eta^+ = \varphi_E^+ - \varphi_{RE}^+ - U^+. \tag{19}$$

У цих рівняннях m_{H2O}, m_{PbO2} – молекулярні маси H_2O та PbO_2; ρ_{PbO2} – густина речовини. У поровому просторі сепаратора внутрішній струм j дорівнює нулю, тому рівняння набувають більш простого вигляду:

$$\sigma_{RS}\left(\frac{\partial^2 \varphi_{RS}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_{RS}}{\partial y^2}\right) = \frac{RT}{F}\left(\frac{\partial^2 \ln c_{RS}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ln c_{RS}}{\partial y^2}\right), \tag{20}$$

$$\varepsilon_S\left(\frac{\partial c_{RS}}{\partial t} + v_{RS}\frac{\partial c_{RS}}{\partial r}\right) = D_{Sef}\left(\frac{\partial^2 c_{RS}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{RS}}{\partial y^2}\right), \tag{21}$$

де: φ_{RS} – потенціал електроліту у сепараторі, В; c_{RS} – концентрація електроліту; v_{RS} – поперечна швидкість електроліту, м/с; ε_{RS} – порізність сепаратора.

Випишемо тепер граничні умови. На відміну від робіт [5, 6, 10, 11], в яких представлені одновимірні розв'язки, розглянемо двовимірні області електродів. Це викликано тим, що електричний струм у твердий електрод надходить або виходить з одного боку (з боку вузької верхньої частини, де розташований струмозбірник) і виходить або входить у поровий простір з боку центральної зони. Як було прийнято вище, потенціал у цій зоні дорівнює нулю. Згідно з нашою розрахунковою схемою при $x = 0$ (це точка відповідає нижньому краю кожної області), а саме:

$$\frac{\partial \varphi_E^-}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_{RE}^-}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_{RS}}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_E^+}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_{RE}^+}{\partial x} = 0, \tag{22}$$

$$\frac{\partial c_{RE}^-}{\partial x} = \frac{\partial c_{RS}}{\partial x} = \frac{\partial c_{RE}^+}{\partial x} = 0. \tag{23}$$

При $y = 0$ (вона відповідає початковим точкам областей, що розглядаються зліва), а саме:

$$\frac{\partial \varphi_E^-}{\partial y} = \frac{\partial \varphi_{RE}^-}{\partial y} = 0,\quad \varphi_{RS} = 0,\quad \frac{\partial \varphi_E^+}{\partial y} = 0,$$

$$\ddot{\ }_{RS} = \ddot{\ }^{+}_{RE}\ , \pm_{RS}\frac{\partial \ddot{\ }_{RS}}{\partial y} = \pm^{+}_{RE}\frac{\partial \ddot{\ }^{+}_{RE}}{\partial y}\ , \qquad (24)$$

$$\frac{\partial c^{-}_{RE}}{\partial y} = 0\ , \quad c_{RS} = c_{*}\ , \quad c^{+}_{RE} = c_{RS}\ , \quad D^{+}_{REef}\frac{\partial c^{+}_{RE}}{\partial y} = D_{Sef}\frac{\partial c_{RS}}{\partial y}\ . \qquad (25)$$

При $x = H$ (вона відповідає верхньому краю кожної області):

$$\pm^{-}_{E}\frac{\partial \ddot{\ }^{-}_{E}}{\partial x} = -I\ , \quad \frac{\partial \ddot{\ }^{-}_{RE}}{\partial x} = \frac{\partial \ddot{\ }_{RS}}{\partial x} = \frac{\partial \ddot{\ }^{+}_{RE}}{\partial x} = 0\ , \quad \pm^{+}_{RE}\frac{\partial \ddot{\ }^{+}_{RE}}{\partial x} = I\ ; \qquad (26)$$

$$\frac{\partial c^{-}_{RE}}{\partial x} = \frac{\partial c_{RS}}{\partial x} = \frac{\partial c^{+}_{RE}}{\partial x} = 0\ . \qquad (27)$$

При $y = h_E^-$, h_E^+, h_S – (праві межі областей), відповідно будуть вирази:

$$\frac{\partial \ddot{\ }^{-}_{E}}{\partial y} = 0\ , \quad \ddot{\ }^{-}_{RE} = 0\ , \quad \ddot{\ }_{RS} = \ddot{\ }^{+}_{RE}\ ,$$

$$\pm_{RS}\frac{\partial \ddot{\ }_{RS}}{\partial y} = \pm^{+}_{RE}\frac{\partial \ddot{\ }^{+}_{RE}}{\partial y}\ , \quad \frac{\partial \ddot{\ }^{+}_{RE}}{\partial y} = \frac{\partial \ddot{\ }^{+}_{RE}}{\partial y} = 0\ ; \qquad (28)$$

$$c^{-}_{RE} = c_{*}\ , \quad c_{RS} = c^{+}_{RE}\ , \quad \frac{\partial c^{+}_{RE}}{\partial y} = 0\ ; \qquad (29)$$

де: H – висота пластин електродів, h_E – півширина пластини електрода та h_S – ширина пластини сепаратора. Зважаючи на те, що струм на кордонах із середньою областю дорівнює $i^{-} = -\pm^{-}_{RE}\frac{\partial \ddot{\ }^{-}_{RE}}{\partial x}$ (з боку негативного електрода) та $i = -\pm_{RS}\frac{\partial \ddot{\ }_{RS}}{\partial x}$ (з боку сепаратора), тоді витрата кислоти дорівнюватиме:

$$g_{H_2SO_4} = -L^2\frac{m_{H_2SO_4}}{\circ_R}\left(\int_0^1 i^{-} d\text{¸} + \int_0^1 i_S d\text{¸}\right) \qquad (\zeta = x/H).$$

З умов (25) і (29) видно, що на межі пористого електрода концентрація приймається рівною концентрації електроліту вільної зони. У [10] при розгляді електродних завдань з конвекцією вводиться деяка товщина прикордонного шару. Це досить складне завдання, яке може бути встановлене, при розгляді вільно – конвективного руху [3, 4] у цій області. Тут ми приймемо, що ця товщина дорівнює нулю, що відповідає випадку, коли центральна зона не чинить жодного опору електричному струму. Ухвалена умова, яка певною мірою відповідає умові в роботі [11], є граничною схемою. Тепер можна визначити концентрацію кислоти в середній зоні:

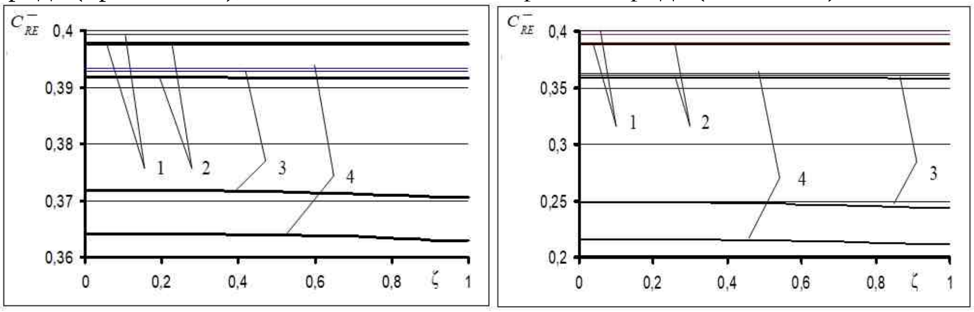
$$c_* = \frac{M_{H_2SO_4} - \rho_R \int_0^t g_{H_2SO_4} dt}{M_{H_2SO_4} - \rho_R \int_0^t g_{H_2SO_4} dt + M_{H_2O}}, \qquad (30)$$

де: c_* – концентрація електроліту (кислоти) в центральній зоні гратки, M_{H_2O}, $M_{H_2SO_4}$ – відповідно маса води і маса кислоти в центральній зоні гратки.

Густину будемо вважати сталою у просторі, але з часом вона коррелюється за наближеною залежністю у вигляді:

$$\rho_R = \frac{\rho_{H_2O}\rho_{H_2SO_4}}{c_*\rho_{H_2O} + (1-c_*)\rho_{H_2SO_4}}. \qquad (31)$$

Результати розрахунків та їх обговорення. Результати розрахунків за виписаною схемою (рівняння (3 – 31)) наведено на рисунках 1 – 10, при цьому приймаємо, що $\int_0^1 i^- d\zeta = \int_0^1 i_S d\zeta$, де ζ – висота електроду, внаслідок того, що розрахунки електродів проводяться автономно і не залежно один від одного. В основу двомірних розрахунків покладено явну кінцево-різницеву схему, відпрацьовану в [13]. На рисунку 1 і далі на інших, показані відповідні залежності для двох часів: зображення а) відноситься до часу t = 360 с, зображення б) – до t = 1800 с. Величини основних параметрів, які були використані у розрахунках були запозичені з робіт [5 – 8]. На рис. 1 наведено залежності зміни концентрації кислоти вздовж висоти негативного електрода, при цьому тонкі лінії вказують на значення концентрацій на зовнішній межі електрода (права межа), товсті – на осі симетрії електрода (ліва межа).



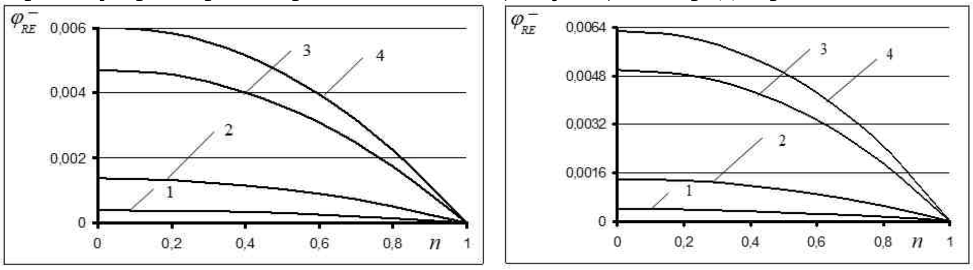
а) б)

T* = 2400 с. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75.

Залежності: 1 – I = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 1 – Залежності зміни концентрації кислоти у поровому просторі по висоті негативного електрода

Криві 1, 2 та 3 відносяться до загальної сили струму I, відповідно, 1 А, 2 А та 5 А при ε = 0,4; криві 4 – також всіх рисунків відноситься до I = 5 А та ε = 0,3. Із цього рисунка добре видно, як зменшується концентрація з часом за різних величин струму розряду. Важливою особливістю отриманих результатів є те, що впоперек електрода виникають досить значні перепади у значеннях концентрацій, при цьому, що природно, чим більша сила струму тим різниця більша. Зменшення порізності (залежність 4) призводить до ще більшого збільшення перепаду. Однак уздовж електрода концентрації, як видно по кривим, змінюються досить слабо. Наступний рисунок 2 показує зміну потенціалу у поровому просторі поперек негативного ($n = y/hE$) електрода при $\zeta = 0$.



а) б)

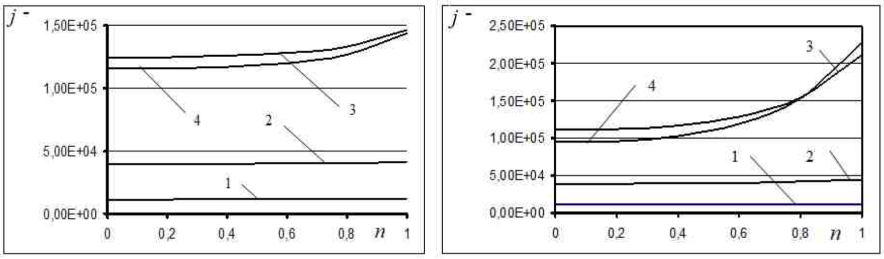
T* = 2400 с. ζ = 0. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75.

Залежності: 1 – *I* = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 2 – Залежності зміни потенциалів у поровому просторі поперек негативного електрода

Ці зміни невеликі, при цьому зі зростанням сили струму розряду величини потенціалів на осі симетрії збільшуються, а з часом ці залежності змінюються незначно. Зміни внутрішніх струмів у негативному електроді показано на рисунку 3.

Звісно, що зі зростанням загального струму розряду ці криві піднімаються вище. Згодом значення цих струмів на осі поступово знижуються, але зростають на межі електрода, що призводить до збільшення неоднорідності поперек електрода.



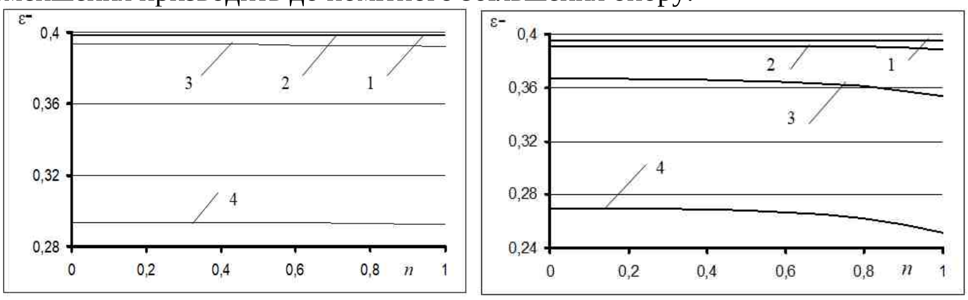
а) б)

T* = 2400 с. ζ = 0. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75.

Залежності: 1 – *I* = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 3 – Залежності зміни внутрішніх струмів поперек негативного електрода

Рисунок 4 демонструє заростання порового простору пасивуючою плівкою. При струмах 1А та 2А зміни порізності ще досить слабкі, проте при струмі 5А, як випливає з рисунку 4 б), порізність помітно зменшилася, і таке зменшення призводить до помітного збільшення опору.



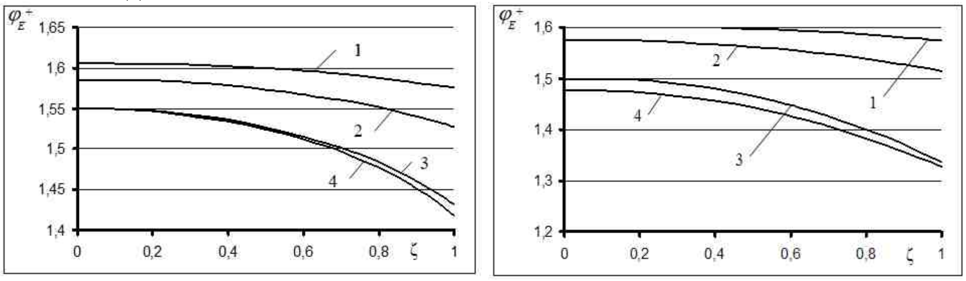
а) б)

T* = 2400 с. ζ = 0. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75.

Залежності: 1 – *I* = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 4 – Залежності зміни порізності поперек негативного електрода

У цій схемі це враховується. Тут важливо відзначити таке: завдяки високій електропровідності твердої частини негативного електрода двовимірна задача тут близька до одновимірної, тобто, всі зміни параметрів, які відбуваються поперек електрода та уздовж нього, практично мають невеликі зміни. Сам потенціал негативного електрода, звичайно, залежить від струму, але зміни за шириною і довжиною пластини слабкі. Дещо інша картина для позитивного електрода, провідність якого нижче, ніж у негативного. На рисунку 5 наведені залежності зміни потенціалів для твердої частини електрода за висотою вздовж пластини. Із цього рисунку добре видно, що ці зміни досить істотні, навіть за невеликих часів роботи, тобто, задача тут виразно двомірна. З рисунка 6 добре видно перепади значень концентрацій як упоперек пластини, так і вздовж її за висотою.



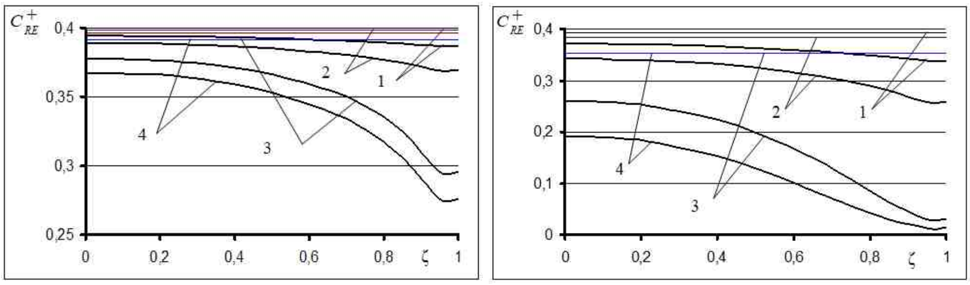
а) б)

T* = 2400 с. ζ = 0. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75.

Залежності: 1 – *I* = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 5 – Залежності зміни потенциалу по висоті позитивного електрода

При цьому добре видно (рис. 6 б)), що при порівняно великій силі струму *I* = 5 А у струмозбірника концентрації вже близькі до нуля.



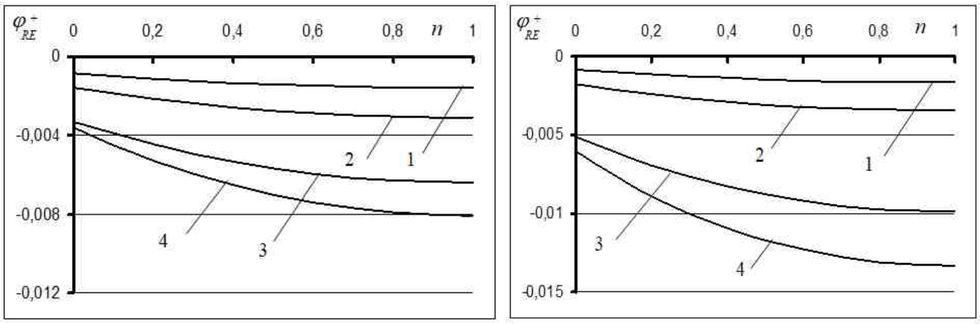
а) б)

T* = 2400 с. ζ = 0. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75

Залежності: 1 – *I* = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 6 – Залежності зміни концентрації кислоти в поровому просторі по висоті позитивного електрода

Це вже практично критична ситуація, коли якась зона електрода може не працювати. Виникнення такої особливості пов'язане із додатковим опором сепаратора. В цьому випадку при досить великій силі струму електроліт не встигає надходити в потрібну зону, внаслідок чого виникають великі градієнти та перепади параметрів. На рисунку 7 показані залежності потенціалів у поровому просторі позитивного електрода.



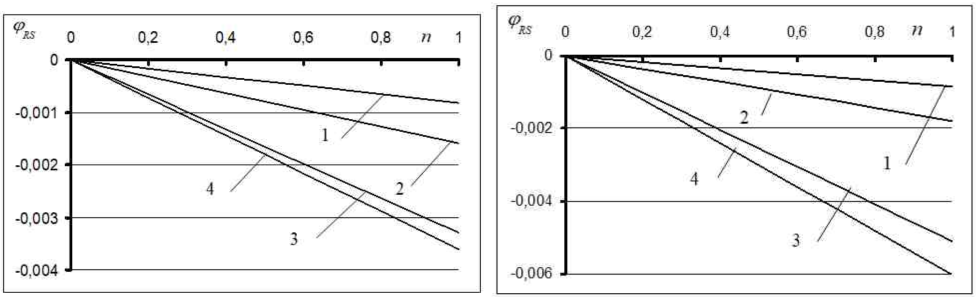
а) б)

T* = 2400 с. ζ = 0. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75.

Залежності: 1 – *I* = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 7 – Залежності зміни потенциалу в поровому просторі поперек позитивного електрода

По порядку величин вони такі ж, як і в негативному електроді, але інший знак – негативний. З рисунку 8 видно, що потенціал у поровому просторі сепаратора лінійний. Це природно, тому що внутрішні струми тут дорівнюють нулю. Наступний рисунок 9 демонструє зміну внутрішніх струмів у позитивному електроді. Тут для пояснення до двох рисунків а) та б) при $\zeta = 0$ додані ще рисунки в) і г) для відповідних часів, але при $\zeta = 1$ (верхня межа пластини).



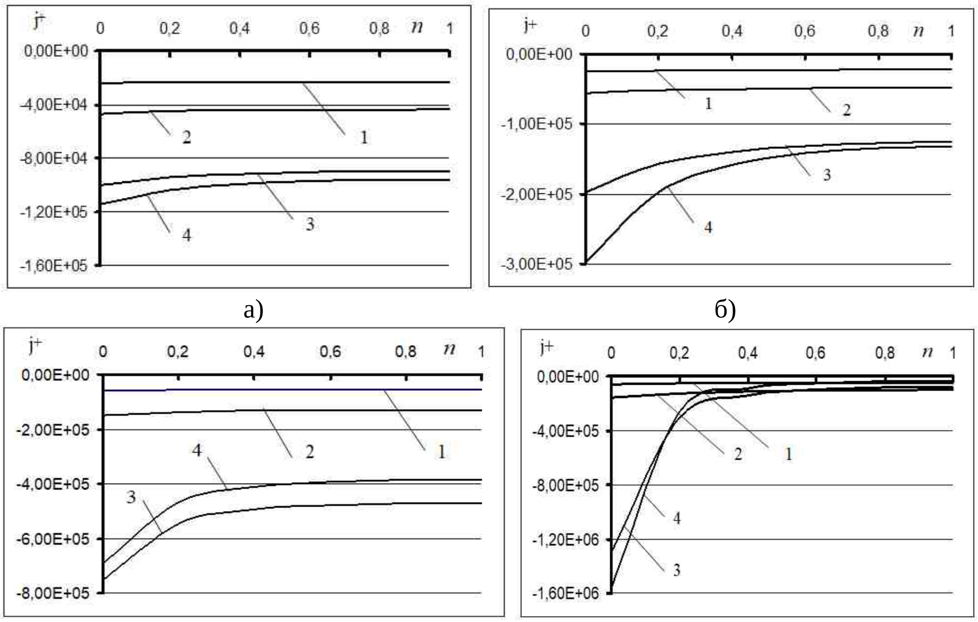
а) б)

T* = 2400 с. ζ = 0. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75

Залежності: 1 – *I* = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 8 – Залежності зміни потенціалу у поровому пространі сепаратора поперек пластини

Рисунок 9 наявно показує, що при відносно невеликих значеннях сили струму *I* криві струмів *j*+ майже постійні. Однак при *I* = 5 А зі зменшенням концентрації електроліту згодом особливо у струмозбірника відбувається зменшення струму в центральній частині, але швидке зростання у зовнішній ділянці.



а) б)

в) г)

T* = 2400 с. ζ = 0. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75.

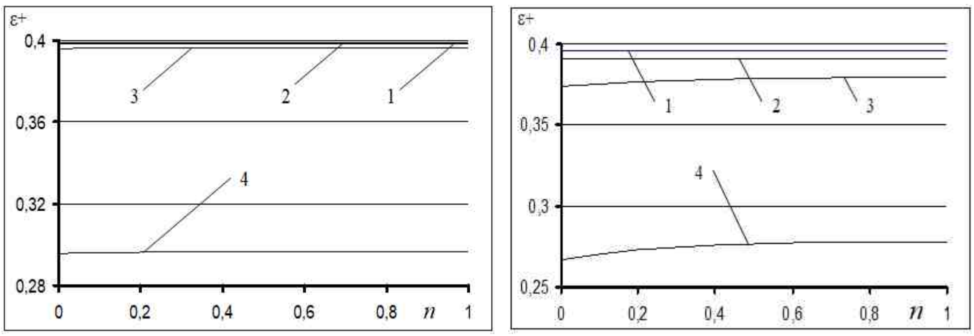
ζ = 1. в) – τ = 0,15; г) – τ = 0,75

Залежності: 1 – *I* = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 9 – Зміна сили струму поперек позитивного електрода

Це, як вказувалося вище, критичний випадок, обумовлений нестачею заряду компонента. Останній рисунок 10 показує заростання позитивного електрода пасивуючою плівкою. Картина тут аналогічна рис. 4.

Проведені розрахунки показали, що зміна потенціалів в електродах якісно близька до результатів, раніше отриманих у [13]. Що стосується масообміну, то також можна відзначити якісний збіг з результатами робіт [14 – 16].



а) б)

T* = 2400 с. ζ = 0. а) – τ = 0,15; б) – τ = 0,75

Залежності: 1 – *I* = 1 А; 2 – 2 А; 3, 4 – 5 А

Рис. 10 – Зміна порізності поперек позитивного електрода

Так у [14] показано, що концентрація електроліту зменшується знизу вгору вздовж пластини позитивного електрода. У [15] зазначається, що при порівняно малих густинах струмів розряду розподіл сульфату свинцю в розряджених позитивних електродах рівномірний за товщиною електрода, при великих струмах основна маса осаду зосереджується поблизу його поверхні.

На рисунках 4, в) і 10, в) помітно зменшення порізності електродів в результаті осадження пасивуючої плівки, а при струмі в 5 А добре видно більш швидке зменшення порізності на межах електродів.

Висновки. У рамках двомірного подання розглянуто завдання роботи електродів свинцево-кислотного акумулятора з урахуванням масообміну в порових просторах електродів. Показано, що за умови, що середня вільна зона, що розділяється, не чинить жодного опору переміщенню зарядонесучих компонентів, негативний електрод з високою електропровідністю практично має однаковий у всіх точках потенціал, а всі параметри змінюються в основному поперек електрода. Для позитивного електрода, у якого електропровідність менша, задача суттєво двомірна. Крім того на роботу позитивного електрода впливає сепаратор, який діє як додатковий опір, в результаті чого у верхній частині електрода у струмозбірника при порівняно великих струмах може спостерігатися різке зниження концентрації електроліту і, відповідно, зниження внутрішнього струму. Наближена теорія, що використовується, і запропонована схема розрахунку дають можливість отримати основні параметри електрохімічного процесу в електродах акумулятора і простежити, принаймні якісно, за зміною цих параметрів як у поровому об’ємі електродів, так і за часом роботи.

1. *Dasoyan M. A., Aguf I. A.* Current theory of lead acid batteries. Stonechouse Glos. Technicopy Limited. 1979. 371 p.
2. *Кошель М. Д.* Теоретичні основи електрохімічної енергетики: Підручник. Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. 430 с.
3. *Gebhart B., Yaluriya Y., Mahajan R. L., Sammakia B.* Buoyancy – induced flows and transport. Berlin: Springer-Verlag; Washington: Hemisphere, 1988. 1001 p.
4. *Приходько А. А.* Компьютерные технологии в аэрогидродинамике и тепломассообмене. Киев: Наукова Думка, 2003. 379 с.
5. *Vahid Esfahanian, Torabi Farschad, Mosahebi Ali* An improved mathematical model of lead-acid batteries for simulation of VRLA batteries. Journal of Power Sources Symposium. 2007. 9 p. URL: https://wp.kntu.ac.ir/ftorabi/Resources/Publications/An%20Improved%20Mathematical%20Model%20of%20Lead%E2%80%93Acid%20Batteries%20for%20Simulation%20of%20VRLA%20Batteries.pdf (Last accessed on April 28, 2023).
6. *Vahid Esfahanian, PooyanKheirhan, Hassan Bahramian, Amir Babac Ansori, Goodarz Ahmadi* The Effects of Electrode Parameters on Lead-Acid Battery Perfomance. Anvanged Materials Research. 2013. Vol. 651. Pp. 492─498. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.651.492
7. *Gu H., Nguyen T. V., White R. E.* A mathematical Model of a Lead-Acid Cell. Discharge, Rest and Sarge. J. Electrochem. Soc. Electrochemical science and technolodgy. 1987. Vol. 134, No. 12. Pp. 2953–2960. https://doi.org/10.1149/1.2100322
8. *Shah A. A., Li X., Wills R. G. A., Walsh F. C*. A mathematical model for the soluble lead-acid flow battery. J. of the Electrochemical Society. 2010. V. 157, No. 5. P. A589–A599. https://doi.org/10.1149/1.3328520
9. *Елисеев В. И*. Массообмен в пассивирующей приэлектродной пористой пленке. Вісник Дніпропетровського університету. 2012. Серія Механіка. Вип. 16. С. 132–138.
10. Vetter K. Elektrochemische kinetic. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 698 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-86547-3
11. *Tenno R., Nefedov E.* Electrolyte depletijn control laws for lead-acid battery discharge optimization. J. of Power Sources. 2014. № 270. Pp. 658–667. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.154
12. *Sulzer V., Chapman S. J., Please C. P., Howey D.A., Monroe Ch. W.* Faster Lead-Acid Battery Simulations from Porous-Electrode Theory Part I. Physical Model. Journal of the Electrochemical Society. 2019. V. 166, № 12. A2363 – A2371. https://doi.org/10.1149/2.0301910jes
13. *Елисеев В. И., Совит Ю. П.* Зміна потенціалу рідинного акумулятора при заміканні зовнішнего ланцюга. Вісник Дніпропетровського університету. 2021. Серія Механіка, Вип. 25. С. 54–65.
14. *Bernardy D. M., Gu H., Schoene A. Y.* Two-dimensional mathematical model of a lead-acid cell. J. of the Electrochemical Society. 1993. V. 140, №8. Pp. 2250–2258. https://doi.org/10.1149/1.2220804
15. *Nguyen T. V., White R. E., Gu H.* The Effects of Separator Design on the Discharge Perfomanceof a Starved Lead-Acid Cell. J. of the Electrochemical Society. 1990. V. 137, № 10. Pp. 2998–3004. https://doi.org/10.1149/1.2086148

Отримано 22.05.2024,
в остаточному варіанті 21.06.2024