universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

XIII. Wirkungsgrad und Nutzeffekt

urn:nbn:at:at-ubi:2-6384

e) Einfluss der Temperatur. Die Erörterungen des vorigen Abschnittes lassen deutlich erkennen, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten bestimmend für die Kapazität eines Sammlers ist; hieraus geht unmittelbar hervor, dass auch die Temperatur von grossem Einfluss sein muss, da die Leitfähigkeit in hohem Grade von derselben abhängig ist.

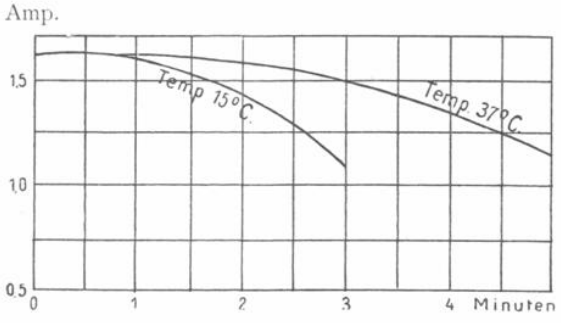

Fig. 21.

Nach den Messungen von F. Kohlrausch steigt die Leitfähigkeit von 20 prozentiger Säure um ca. 1,5% pro Grad Temperaturerhöhung.

Die Kapazität muss folglich gleichfalls ausserordentlich stark mit wachsender Temperatur ansteigen, zumal auch die Diffusion durch Temperaturerhöhung sehr beschleunigt wird. Die Fig. 21 giebt Entladekurven einer Zelle bei 15 und 37 Grad wieder.[1])

Die Zelle wurde in einen konstanten Widerstand entladen, die angegebenen Stromstärken sind daher annähernd den Klemmenspannungen der Zelle proportional Eine Erhöhung der Temperatur um 22° steigert die Kapazität um ca. 50%; der Temperatureinfluss ist mithin thatsächlich ausserordentlich gross. Die Erhöhung, welche die elektromotorische Kraft durch Temperatursteigerung erfährt, ist bei den gebräuchlichen Säuredichten so gering, dass sie nur verschwindend wenig die Kapazität beeinflusst.

XIII.

Wirkungsgrad und Nutzeffekt.

In dem vorigen Kapitel wurde die Leistungsfähigkeit eines Sammlers bei verschiedener Strombeanspruchung und verschiedenen äusseren Bedingungen behandelt und es bleibt jetzt noch die Frage zu beantworten, wie sich die Leistung bezüglich der Strommenge und elektrischer Arbeit bei der Entladung zu der bei der Ladung aufgewandten Strommenge bezw. Arbeit verhält, d. h. wie hoch sich das Güteverhältnis des Bleiaccumulators stellt.

Hierbei ist also zu unterscheiden zwischen dem Güteverhältnis bezüglich der Elektrizitätsmenge und demjenigen bezüglich der elektrischen

1) Den Messungen von Gladstone und Hibbert entnommen. Elektrotechn. Zeitschr. 1892. p. 436.

Arbeit. Das erstere bezeichnet man meist mit „Wirkungsgrad“ und drückt es aus durch den Quotienten von der bei der Entladung erhaltenen, in Ampèrestunden gemessenen Strommenge, durch die bei der Ladung der Zelle zugeführte Strommenge. Bezeichnen wir den Wirkungsgrad mit G, die Lade- bezw. Entladestromstärke mit J_l bezw. J_e, die Lade- bezw. Entladedauer mit t_l bezw. t_e, so ist:

$$G = \frac{J_e t_e}{J_l t_l}$$

oder bei mit der Zeit veränderlichem Strom natürlich:

$$G = \frac{\int_0^{te} J_e \, dt}{\int_0^{tl} J_l \, dt}.$$

G ist stets kleiner als 1, doch erhält man auch in der Praxis bei einigermassen rationeller Ladung Wirkungsgrade von 0,94 bis 0,96. Die geringen Verluste an Strommenge von 4 bis 6 % rühren von Selbstentladung und besonders von der Gasentwicklung her, welche bei der Ladung mit stärkeren Strömen schwer vollständig zu vermeiden ist.

Der Wirkungsgrad fällt mit zunehmender Säuredichte und Stromstärke nur wenig, erst bei sehr hoher Stromdichte wird ein merklicher Bruchteil des Stromes zur Gasbildung verbraucht. Die Grösse desselben ist wesentlich bedingt durch die Reinheit der zur Herstellung des Accumulators verwandten Materialien; bei Benutzung von mit Platinsalzen verunreinigter Säure kann der Wirkungsgrad auf 0,3 und weniger herunter gehen.

Von erheblich grösserer Bedeutung als der Wirkungsgrad ist für die Praxis das Arbeitsgüteverhältnis, welches als „Nutzeffekt“ des Sammlers bezeichnet wird und das Verhältnis der bei Entladung im äusseren Kreise gewonnenen zu der bei der Ladung zwischen den Klemmen des Sammlers aufgewandten elektrischen Arbeit darstellt. Behalten wir für Stromstärke und Zeit die obige Bezeichnung bei und nennen die Klemmenspannung bei Ladung und Entladung K_l und K_e, so ergiebt sich der Nutzeffekt N zu:

$$N = \frac{\int_0^{te} K_e J_e \, dt}{\int_0^{tl} K_l J_l \, dt}$$

oder wenn Ladung und Entladung mit konstanter und gleicher Intensität ausgeführt werden:

$$N = \frac{\int_0^{te} K_e \, dt}{\int_0^{tl} K_l \, dt}.$$

Die Werte dieser Integrale werden durch die Fläche dargestellt, welche die Lade- und Entladekurve mit Abscissenachse und Ordinatenaxe einschliesst (vergl. Fig. 7 Seite 59); das Verhältnis dieser Flächen stellt also den Nutzeffekt dar und die Differenz derselben, nämlich das von den beiden Kurven eingeschlossene Flächenstück, den Energieverlust, welcher mit der Aufspeicherung im Accumulator verbunden ist.

Der Arbeitsnutzeffekt beträgt durchschnittlich 0,75—0,85 (75—85%), obgleich man bei der Entladung, wie wir eben sahen, fast die ganze bei der Ladung aufgewandte Strommenge zurückerhält. Der Energieverlust ist also fast ausschliesslich durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung, also durch die an den Elektroden auftretende Konzentrationspolarisation verursacht. Der Spannungsverlust infolge des inneren Widerstandes ist dank der Kleinheit des letzteren (vergl. Kap. XI) ausserordentlich gering; er beträgt bei der gebräuchlichen Säure- und Stromdichte selten mehr als 3%.

Die Wärme, welche in der Zelle infolge des Arbeitsverlustes auftritt, wird mithin nicht in Form von Joule'scher Wärme, sondern durch den ständigen Ausgleich der verschieden konzentrierten Säureschichten in Form von Verdünnungswärme erzeugt.

Die Vermischung der verschieden konzentrierten Säure erfolgt vornehmlich durch Diffusion, teilweise auch durch Konvektion (Schlieren) und zu geringem Teil, namentlich nach Öffnung des Stromes, durch Konzentrationsströme von der auf Seite 44 beschriebenen Art. Um einen Anhalt zu bekommen über den Einfluss, welchen Stromstärke und Säuredichte auf den Energieverlust ausüben, wollen wir uns Diffusion und Konvektion ausgeschaltet und den Konzentrationsausgleich lediglich durch lokale Konzentrationsströme herbeigeführt denken. Der Arbeitsbetrag, welcher durch den Accumulatorenstrom zur Erzeugung und Erhaltung der Konzentrationsdifferenz aufgebraucht wird, muss dann gleich der Arbeit sein, welche man bei dem Konzentrationsausgleich durch die lokalen Ströme in maximo zu gewinnen vermag.

Der Energieverlust ε im Accumulator ist daher gleich der durch die Konzentrationsströme erzeugten Wärmemenge zu setzen; mithin gleich:

$$\varepsilon = i^2 w t \text{ Voltkoulomb},$$

wenn wir mit i die Summe der Stromstärken, mit w die Summe der Widerstände und mit t die Zeit in Sekunden aller in den Platten verlaufenden Konzentrationsströme bezeichnen. Der Widerstand w setzt sich zusammen aus dem Widerstand der Plattensubstanz und demjenigen der in den Poren enthaltenen Säure. Da nun ersterer gegen letzteren verschwindend klein ist, so können wir setzen:

$$w = \frac{\gamma}{k},$$

wenn γ die Widerstandskapazität der Plattenporen und k die mittlere Leitfähigkeit der Säure in der Elektrodensubstanz bezeichnet. Es wird also:

$$\varepsilon = \gamma \frac{i^2 t}{k} \text{ Voltkoulomb.}$$

Nun ist bei konstanter Stärke des Accumulatorstromes auch die elektromotorische Kraft konstant, es muss daher auch das Konzentrationsgefälle in den Platten einen konstanten Wert besitzen; d. h. es wird durch die lokalen Konzentrationsströme die Säure ebenso schnell ersetzt bez. fortgeschafft, wie sie durch den Accumulatorstrom verbraucht bez. gebildet wird. Da nun die Ausgleichgeschwindigkeit des Konzentrationsgefälles proportional i, die Bildungsgeschwindigkeit aber proportional der Stärke des Accumulatorstromes J ist und für einen stationären Zustand erstere gleich der letzteren sein muss, so folgt, dass i^2 proportional J^2 ist. Stellt C den Proportionalitätsfaktor dar, so wird der Energieverlust:

$$\varepsilon = C \frac{\gamma}{k} J^2 t \text{ Voltkoulomb.}$$

Diese Formel stellt die Abhängigkeit des Energieverlustes von dem mechanischen Bau (Porosität) der Platten (durch γ), von der Leitfähigkeit der Plattensäure, von der Stromstärke und der Zeit dar.

Da die Säure in den Platten bei der Ladung konzentrierter, bei der Entladung verdünnter ist als aussen, so würde bei der Ladung ε ein Minimum erreichen bei Verwendung von Accumulatorsäure, welche etwas verdünnter ist als diejenige von maximaler Leitfähigkeit, bei der Entladung dagegen bei Anwendung von Säure, welche konzentrierter ist als letztere. Bei annähernd gleicher Lade- und Entladestromstärke arbeitet der Accumulator daher mit maximalem Nutzeffekt, wenn er mit Säure von maximaler Leitfähigkeit, d. h. mit Säure von 30,4 % H_2SO_4 und der Dichte 1,224 gefüllt ist.

Bestimmend für den Nutzeffekt ist mithin ebenso wie für die Kapazität die Leitfähigkeit des Elektrolyten. Thatsächlich haben nun auch die Untersuchungen von Heim ergeben, dass das Maximum des Nutzeffektes mit demjenigen der Kapazität nahezu zusammenfällt, wie dies die Nutzeffektkurve der Fig. 19 auf Seite 94 zeigt: Das Maximum liegt zwar bereits bei 22 prozent. Säure (gemessen im geladenen Zustand), doch ist diese Verschiebung des Maximums sehr wahrscheinlich durch die längere Pause zwischen Ladung und Entladung herbeigeführt (vergl. Seite 95). Nach den Messungen von Earle scheint das Maximum des Nutzeffektes ziemlich genau bei 30 prozent. Säure zu liegen (vergl. Fig. 20), das gleiche folgt auch aus den Untersuchungen von Schenek.

Die Thatsache, dass die Leitfähigkeit der Säure von so grossem Einfluss auf den Nutzeffekt ist, geht auch unmittelbar aus den Erörterungen von Seite 95 hervor. Dort ergab sich, dass die Stromlinien um so tiefer in das Innere einzudringen vermögen, je besser leitend die Säure ist.

Die Stromlinien können sich daher bei Verwendung bestleitender Säure auf die maximale Oberfläche ausbreiten, wodurch die Polarisation zu einem Minimum wird. Sehr einfach findet auch das rasche Ansteigen des Nutzeffektes mit der Temperatur und das Abfallen desselben bei Zusatz schlecht leitender Stoffe zur Säure, wie gelatinöser Kieselsäure u. dgl., seine Erklärung durch die Zunahme bezw. Abnahme der Leitfähigkeit k.

Die an verschiedenen Accumulatorentypen vorgenommenen Messungen haben z. B. ergeben, dass die Leitfähigkeit der Accumulatorsäure durch Gelatinieren mit Kieselsäure auf etwa die Hälfte ihres Wertes herabsinkt. Nach unserer Formel müsste sich daher der Energieverlust bei einem Accumulator mit gelatinierter Säure doppelt so gross ergeben, wie bei einem Accumulator mit reiner Säure. Nach den in Schoops Werk „Die Sekundärelemente" mitgeteilten Messungen des Verfassers betrug die Differenz zwischen Lade- und Entladearbeit eines Örlikonaccumulators, wenn er mit reiner Säure gefüllt war, 51,04 Wattstunden, bei Verwendung gelatinierter Säure jedoch 101,5 Wattstunden, also fast genau doppelt so viel. Aus den Messungen berechnet sich der Wert von J^2t im ersten Fall zu 4134, im zweiten zu 4017. Nach obiger Formel müsste daher der Energieverlust des Accumulators mit gelatinierter Säure $2 \cdot 4017/4134 = 1{,}95$ mal grösser sein als mit reiner Säure, während ihn die Messung als 1,98 mal grösser ergeben hat.

Um einen exakten Ausdruck für die Abhängigkeit des Energieverlustes von der Stärke des Accumulatorstromes zu erhalten, müsste man die Verengerung der Plattenporen während des Stromdurchganges in Rechnung setzen, ähnlich wie dies auf Seite 90 geschehen ist, um den Einfluss der Stromstärke auf die Kapazität zu ermitteln. Da es jedoch gegenwärtig noch an hinreichend genauen Messungen fehlt, um eine solche Formel prüfen zu können, so nehmen wir von der Ableitung derselben Abstand.

In erster roher Annäherung kann man für Überschlagsrechnungen $\frac{\gamma}{k}$ als unabhängig von J betrachten und dann für den Arbeitsverlust setzen:

$$\varepsilon = CJ^2t \quad (C = \text{konst.}).$$

Wählt man die Konstante C so, dass der ebenfalls J^2t proportionale Energieverlust durch die Joule'sche Wärme mit einbegriffen ist, so giebt obige Formel den gesamten im Accumulator auftretenden Energieverlust mit alleiniger Ausnahme der sehr geringen durch Selbstentladung und Gasentwicklung verursachten Verluste.

Der Arbeitsverlust kann also in erster Annäherung dem Quadrat der Stromstärke proportional gesetzt werden; er verhält sich so, als

wenn er durch einen grossen inneren Widerstand verursacht wäre. Eine Prüfung der Beziehung enthält Tabelle 18; dieselbe giebt Messungen an einer Tudorbatterie und an einer Corrensbatterie wieder. Erstere sind von Berner, Conz, Peukert und Voller, letztere von Germershausen, Heim, W. Kohlrausch und Seifert ausgführt. Kolumne 5 enthält die mittels obiger Formel aus dem Energieverlust abgeleiteten Werte von C. Zur Berechnung wurden drei aufeinander folgende Messungen verwandt, bei denen J nicht allzu verschieden war. Der Wert von C ist bei beiden Batterien so konstant, als man es von einer derartigen technischen Messung nur erwarten kann, obgleich J^2 um das Vierfache variiert. Die stärkere Abweichung des zweiten Wertes der Corrensbatterie ist wohl durch irgend eine Störung bei der Messung zu erklären, wie auch der abnorm hohe Nutzeffekt von 91 Prozent beweist.

Um einen Anhalt zu geben, wie weit eine solche Konstante die Änderung des Nutzeffektes mit der Stromstärke zu ermitteln erlaubt, sind in der letzten Kolumne der Tabelle 18 die aus dem Mittelwert von C (für Tudorbatterie 0,0017, für Corrensbatterie 0,00085) und der Ladungsarbeit berechneten Nutzeffekte der Entladung neben die gemessenen gestellt.

Tabelle 18.

	Versuchsdauer in Stunden	Stromstärke im Mittel Ampères	Wattstunden	C	Arbeitsnutzeffekt der Entladung gemessen	Arbeitsnutzeffekt der Entladung berechnet	
Ldg.	5,4	134,3	1670				
Entldg.	4,5	152,7	1320	0.0019	0,76	0,79	
Ldg.	5,5	139,6	1800				
Ldg.	4,37	175	1830				
Entldg.	3,45	195	1280	0,0017	0,75	0,75	
Ldg.	3,83	179,3	1600				
Entldg.	2,0	311	1130				
Ldg.	2,38	292	1720	0,0015	0,65	0,61	Tudorbatterie
Entldg.	2,0	302	1110				
Ldg.	6,30	157	2170				
Entldg.	6,03	154,7	1850	0,0009	0,87	0,88	
Ldg.	6,00	155	2060				
Ldg.	4,78	178,8	1910				
Entldg.	4,60	196,7	1780	0,0005	0,91	0,86	
Ldg.	4,90	183,4	1990				
Ldg.	2,63	309	1570				
Entldg.	2,70	316,5	1950	0,0008	0,78	0,77	
Ldg.	2,43	318,0	1500				Corrensbatterie

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass die Eigenschaft des Bleischwammes und des Bleisuperoxydes, gut metallisch zu leiten, es ist, welche die Ausbreitung der Stromlinien auf eine sehr grosse Oberfläche ermöglicht und daher gestattet den Accumulator mit hohen Stromstärken zu beanspruchen. In der That vertragen von den galvanischen Elementen, welche mit festen, schwer löslichen Depolarisatoren arbeiten, nur diejenigen eine starke Stromentnahme, bei welchen diese Depolarisatoren metallisch leitende Körper sind. Das mit leitendem Kupferoxyd bezw. Mangansuperoxyd konstruierte Cupron- und Leclanché-Element kann daher mit einer weit höheren Stromdichte beansprucht werden, ohne sich zu polarisieren, als die mit nichtleitenden Quecksilbersalzen aufgebauten Elemente (Clark-Calomelelement), obgleich Mercurosulfat und Mercurochlorid wohl beträchtlich löslicher sind als Mangansuperoxyd und Kupferoxyd. Bei der Konstruktion eines jeden, technisch brauchbaren Elementes, welches feste, schwer lösliche aktive Stoffe enthält, ist daher für metallische Leitfähigkeit der letzteren notwendig zu sorgen.

XIV.

Vorgänge in der Zelle während der Formation.

Das in Kapitel VIII geschilderte Verhalten des Accumulators während Ladung und Entladung bezog sich auf den gebrauchsfertigen Zustand desselben, es bleiben daher noch die Vorgänge in der Zelle während der Formierung zu behandeln. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen der sogenannten Planté-Formation, bei welcher die wirksame Masse aus dem Bleiträger selbst gebildet wird, und der Formation von nach Faure hergestellter Zellen, bei welcher Bleischwamm und Superoxyd aus auf den Bleiträger aufgetragenen Bleiverbindungen erzeugt werden. Wir wollen zunächst die letztere Formierungsart betrachten.

a) Formation von Faure-Accumulatoren: Faure-Platten werden bekanntlich hergestellt, indem Bleioxyd mit verdünnter Schwefelsäure (auch wohl mittels Lösungen von saurem Natriumsulfat oder Bittersalz) zu einem Brei angerührt und dann auf gitterförmige oder gerippte Bleiplatten aufgetragen wird. Im Verlauf von einigen Stunden vereinigt sich die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd zu basischem Sulfat, wodurch die Masse erhärtet (abbindet). Die hart gewordene Paste besteht also aus einem Gemisch von basischem Bleisulfat, neutralem Bleisulfat und unzersetztem Bleioxyd.