

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Пензенский государственный университет архитектуры и строительства»
КАФЕДРА «Эксплуатация автомобильного транспорта»

Утверждаю:
Зав. кафедрой

_____ Ю.В. Родионов
(подпись, инициалы, фамилия)

_____ _____ _____
число месяц год

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

на тему:

Исследование зависимости внутреннего сопротивления автомобильных
аккумуляторных батарей от степени заряженности и температуры

Автор ВКР

Д. В. Просин

инициалы, фамилия

Направление подготовки 23.04.03 – Эксплуатация транспортно-
технологических машин и комплексов
(наименование)

Группа ЭТМК-21М

Руководитель ВКР

Р.С. Шаманов

инициалы, фамилия

Пенза, 2017 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Пензенский государственный университет архитектуры и строительства»

Автомобильно-дорожный институт
Кафедра «Эксплуатация автомобильного транспорта»

Согласовано:
Декан АДИ

_____ Ю.В. Родионов
(подпись, инициалы, фамилия)

_____ число _____ месяц _____ год

Утверждаю:
Зав. кафедрой

_____ Ю.В. Родионов
(подпись, инициалы, фамилия)

_____ число _____ месяц _____ год

ЗАДАНИЕ НА ВЫПОЛНЕНИЕ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Студента гр. ЭТМК-21М Просина Дмитрия Васильевича

Тема ВКР «Исследование зависимости внутреннего сопротивления
автомобильных аккумуляторных батарей от степени заряженности и
температуры»

утверждена приказом по ПГУАС № _____ от _____ 2016 года
число месяц год

ВКР представляется к защите 23 июня 2017 года
число месяц год

Научный руководитель ВКР д.т.н., профессор _____ Ю.В. Родионов
подпись дата инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению

Д.В. Просин
(Ф.И.О. студента)

АННОТАЦИЯ

Данная выпускная квалификационная работа содержит 81 страницу машинописного текста расчетно-пояснительной записки. Расчетно-пояснительная записка состоит из четырех разделов.

В первом разделе рассмотрено устройство автомобильных аккумуляторных батарей и способы их заряда.

Во втором разделе производится исследование зависимости внутреннего сопротивления автомобильных аккумуляторных батарей от степени заряженности и температуры.

В третьем разделе произведен анализ результатов исследования.

В четвертом разделе рассмотрены методы увеличения сроков службы аккумуляторных батарей.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Обзор по теме магистерской работы	7
1.1 Устройство и принцип работы автомобильных АКБ	7
1.2 Заряд свинцово-кислотных аккумуляторных батарей	15
1.3 Эксплуатация свинцово-кислотных батарей	23
1.4 Электрохимические процессы в аккумуляторе	27
1.5 Заряд аккумулятора от внешнего источника тока	33
1.6 Обратимость процессов в аккумуляторе	36
1.7 Условия работы аккумуляторной батареи в автомобиле	37
2 Метод и устройство проведения исследования	39
2.1 Методы измерения внутреннего сопротивления аккумулятора	40
2.2 Метод измерения сопротивления нагрузкой постоянного тока	42
2.3 Метод измерения электрической проводимости переменным током	45
2.4 Электрохимическая импеданс спектроскопия	46
2.5 Выбранная методика испытания аккумулятора	47
3 Анализ результатов исследования	51
4 Методы увеличения сроков службы аккумуляторных батарей	55
4.1 Факторы, влияющие на срок службы аккумуляторных батарей	55
4.2 Диагностирование и техническое обслуживание аккумуляторных батарей при хранении с залитым электролитом	61
4.3 Физические основы процесса старения свинцового аккумулятора	66
4.4 Причины разрушения решётки положительного токоотвода	73
4.5 Причины разрушения решётки положительного токоотвода	73
Заключение	78
Список литературы	79
Приложение А	82

ВВЕДЕНИЕ

По существующим нормам, основными критериями технического состояния аккумуляторной батареи (АБ) являются ее фактическая емкость и величина снижения напряжения на её выводах, при протекании больших токов. Проблема заключается в том, что измерение емкости батареи требует больших затрат времени. Измерение величины снижения напряжения на АБ при протекании большого тока требует меньших затрат времени, но не обеспечено необходимым, серийно выпускаемым измерительным оборудованием.

По сути, величина снижения напряжения на элементах АБ при протекании больших токов, определяется внутренним сопротивлением элементов. Известно, что емкость АБ связана с ее внутренним сопротивлением и, получив опытным путем значение внутреннего сопротивления, можно оценить и емкость АБ. Так, если внутреннее сопротивление АБ увеличилось в 2 раза, то можно утверждать, что емкость АБ уменьшилась в 2 раза. За рубежом накоплен положительный опыт диагностики АБ на основе применения специализированных устройств, измеряющих внутреннее сопротивление АБ.

Их использование позволяет своевременно выявлять дефекты АБ и предупреждать аварийные ситуации.

Целью данной выпускной квалификационной работы является исследование зависимости внутреннего сопротивления автомобильных аккумуляторных батарей от степени заряженности и температуры. Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ научно-технической литературы по устройству кислотно-свинцовых аккумуляторных батарей;
- провести анализ научно-технической литературы по способам измерения внутреннего сопротивления АКБ;
- провести исследование зависимости внутреннего сопротивления автомобильных аккумуляторных батарей от степени заряженности и температуры;
- рассмотреть методы увеличения срока службы аккумуляторных батарей.

1 ОБЗОР ПО ТЕМЕ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

1.1 Устройство и принцип работы автомобильных АКБ

Первый работоспособный свинцовокислотный аккумулятор был изобретен в 1859 г. французским ученым Гастоном Планте. Его конструкция представляла собой электроды из листового свинца, разделенные сепараторами из полотна, которые были свернуты в спираль и помещены в сосуд с 10 % раствором серной кислоты.

Недостатком первых свинцовокислотных аккумуляторов была их низкая емкость. Первоначально для ее увеличения проводили большое число циклов заряд-разряда. Для достижения существенных результатов требовалось до двух лет таких тренировок. Причина недостатка была явной — конструкция пластин. Поэтому дальнейшее совершенствование конструкции свинцовокислотных аккумуляторов было направлено на совершенствование конструкции используемых в них пластин и сепараторов.

В 1880 г. К. Фор предложил технологию изготовления намазных электродов путем нанесения на пластины окислов свинца. Такая конструкция электродов позволила значительно увеличить емкость аккумуляторов. А в 1881 г. Э. Фолькмар предложил использовать в качестве электродов намазную решетку. В том же году ученому Селлону был выдан патент на технологию изготовления решеток из сплава свинца и сурьмы.

Первоначально практическое применение свинцовокислотных аккумуляторов было затруднено из-за отсутствия зарядных устройств — для заряда использовали первичные элементы конструкции Бунзена. То есть химический источник тока заряжался от другого химического источника — батареи гальванических элементов. Положение кардинально изменилось с появлением недорогих генераторов постоянного тока.

Именно свинцовокислотные батареи первыми в мире из аккумуляторных батарей нашли коммерческое применение. К 1890 году во многих процышленно развитых странах был освоен их серийный выпуск. В 1900 году

немецкая фирма Varta выпустила первые стартерные аккумуляторы для автомобилей.

В 70х годах прошлого, XX века были созданы необслуживаемые свинцовоокислотные батареи, способные работать в любом положении. Жидкий электролит в них заменили гелевым или абсорбированным (впитанным) сепараторами электролитом, батареи герметизировали, а для отвода газов, выделяющихся при заряде или разряде, установили безопасные клапаны. Были разработаны новые конструкции пластин на основе меднокальциевых сплавов, покрытых оксидом свинца, на основе титановых, алюминиевых и медных решеток.

Активные вещества аккумулятора сосредоточены в электролите и положительных и отрицательных электродах, а совокупность этих веществ называется электрохимической системой. В свинцовоокислотных аккумуляторных батареях электролитом является раствор серной кислоты, активным веществом положительных пластин — двуокись свинца PbO_2 , отрицательных пластин — свинец Pb .

Для того чтобы было легче разобраться в многообразии свинцовоокислотных аккумуляторных батарей, следует знать об их делении на группы по режиму их эксплуатации и по технологии изготовления. Это поможет понять, как правильно подобрать аккумуляторную батарею для решения конкретных задач, как правильно выбрать режимы заряда и разряда, какие внешние факторы и как будут влиять на ее работу в процессе эксплуатации.

По режиму эксплуатации аккумуляторные батареи делятся на три группы:

1. Батареи для работы в буферном режиме, когда батарея работает в буфере с основным источником напряжения, например, сетевым блоком питания. При этом основное ее назначение — резервный источник питания. Периоды разряда батареи по сравнению с периодами заряда непродолжительны. Большую часть времени она постоянно подзаряжается. В буферном режиме работают батареи резервного питания базовых станций мобильной

связи, АТС, сетевые коммутаторы провайдеров Интернет, источники бесперебойного питания персональных компьютеров и серверов (UPS) и т. д.

2. Батареи для работы в циклическом режиме, который ха рактерен их разрядом в течение какого-то времени и последую щим зарядом. Циклический режим работы аккумуляторных ба тарей используется гораздо реже, чем буферный. Примером та кого режима можно назвать работу электротранспорта и устройств с автономным питанием: в течение рабочего дня про исходит разряд тяговых батарей или батарей питания, а после его окончания эти батареи ставят на заряд.

3. Батареи для работы в смешанном режиме, например авто мобильные батареи.

По конструкции свинцовокислотные аккумуляторные батареи можно разделить на батареи с жидким электролитом — обслуживаемые и необслуживаемые — и батареи с регулируемыми клапанами (VRLA — Valve Regulated Lead Acid batteries) — с увлажненными сепараторами и с гелевым электролитом. На рис. 3.1 такое разделение представлено схематично.

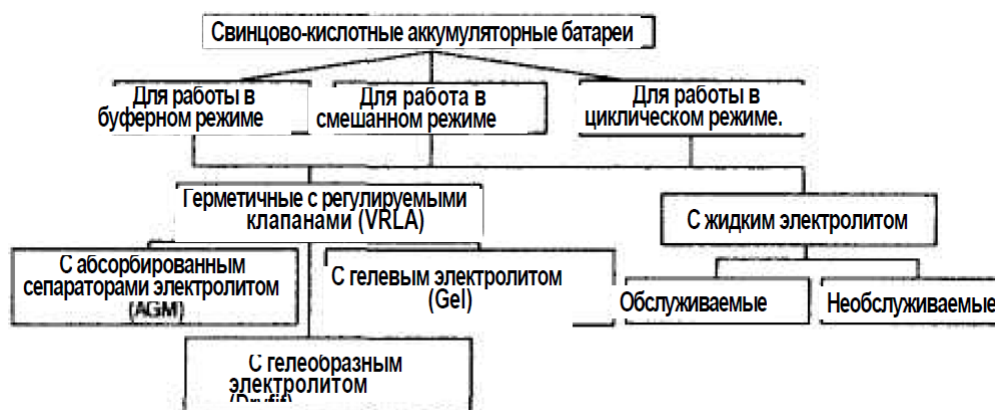


Рисунок 1.1 – Виды свинцово-кислотных аккумуляторных батарей

В различной технической литературе можно встретить такие названия батарей, как SLA — Sealed Lead Acid batteries — герметичные свинцовокислотные батареи, относящиеся к VRLA батареям (фото 3.1). Хотя это не вполне соответствует истине: абсолютно герметичных батарей не существует по той причине, что во всех них используются клапаны для снижения внутрикорпусного давления. Очень часто, подчеркивая это, вместо термина «герметичные батареи» употребляют термин «герметизированные батареи». Встречается также название Gelcell — торговая марка гелевых

батарей. Стартерные батареи иногда сокращенно называют SLI, что расшифровывается как Start, Light, Ignition — пуск, освещение, зажигание.

Свинцово-кислотные аккумуляторные батареи до сих пор остаются самыми надежными, долговечными и не требующими высоких эксплуатационных затрат химическими источниками тока. В настоящее время производятся и активно эксплуатируются аккумуляторные батареи трех поколений:

1. Батареи первого поколения — батареи с жидким электролитом открытого или закрытого типа, имеющие емкость от 36 до 5328 А·ч и срок службы от 10 до 20 и более лет. Батареи открытого типа не имеют крышек, и электролит непосредственно соприкасается с открытым воздухом. Основные затраты при их эксплуатации — это затраты на обслуживание, связанные с необходимостью частой доливки дистиллированной воды, и расходы на содержание хорошо вентилируемых помещений, в которых их устанавливают. Батареи закрытого типа имеют специальные пробки, обеспечивающие задержку аэрозоли серной кислоты. Пробки для заливки электролита и добавления воды при эксплуатации вывинчиваются. Батареи закрытого типа могут быть и необслуживаемыми: от производителя они поставляются залитыми и заряженными, и в течение срока службы нет необходимости доливки воды, т. к. конструкция пробок таких батарей обеспечивает удержание ее паров в виде конденсата. Кроме использования в качестве стационарных, батареи закрытого типа являются основным типом батарей, используемых в автотракторной технике в качестве стартерных и тяговых.

2. Батареи второго поколения, которыми являются герметизированные гелевые батареи. В них вместо жидкого электролита используется гелеобразный, представляющий собой желе, полученное в результате смешивания раствора серной кислоты с загустителем (обычно это двуокись кремния SiO_2 — силикагель). Технология производства гелевых батарей получила название GEL. Гелевые батареи в течение всего срока эксплуатации не нуждаются в обслуживании, их нельзя вскрывать. Для их подзарядки необходимо использовать зарядные устройства, обеспечивающие нестабильность напряжения заряда не хуже $\pm 1\%$ для предотвращения

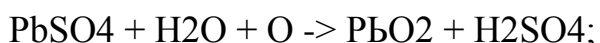
обильного газовыделения. Такие аккумуляторные батареи критичны к температуре окружающей среды.

3. Батареи третьего поколения — это герметизированные батареи с абсорбированным сепараторами электролитом. Часто их называют батареями, собранными по AGM-технологии. AGM — Absorbed in Glass Mat, т. е. технология, при которой электролит абсорбирован в сепараторах из стекловолокна, размещенных между электродами. Такой сепаратор представляет собой пористую систему, в которой капиллярные силы удерживают электролит. При этом количество электролита дозируется так, чтобы мелкие поры были заполнены, а крупные оставались свободными для свободной циркуляции выделяющихся газов. По своим свойствам AGM батареи подобны гелевым, за исключением того, что газообразование в них существенно меньше, и меньшее влияние на их работу оказывает температура окружающей среды. Как и для гелевых аккумуляторных батарей, для них требуются зарядные устройства, обеспечивающие нестабильность напряжения заряда не хуже $\pm 1\%$.

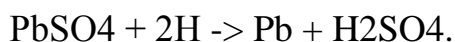
К сожалению, в России герметизированные свинцово-кислотные аккумуляторы не производятся.

При заряде свинцово-кислотных батарей протекают реакции:

- у положительных пластин:



- у отрицательных пластин:



При изготовлении свинцово-кислотных аккумуляторных батарей применяют химические добавки. Например, к свинцу добавляют сурьму (доля в сплаве $1\text{--}10\%$), которая обеспечивает

более прочный электрический контакт активного материала с решеткой, предотвращает его осыпание, что позволяет увеличить срок службы аккумуляторных батарей. Кроме свинцово-сурьмяных, используют также свинцово-кальциевые сплавы, позволяющие сделать пластины более легкими и

прочными при сохранении высоких электрических и механических характеристик.

Правильный подбор металлов, химикатов и добавок помогает достичь компромисса и баланса между высокой энергетической плотностью, длительностью срока хранения, увеличением срока службы и безопасностью при эксплуатации. Высокой энергетической плотности можно достичь сравнительно легко, например, добавив вместо кобальта никель. Емкость батареи при этом возрастет, снизится ее стоимость, но при этом ухудшится и безопасность ее эксплуатации. Начинающие свой бизнес компании могут во главу угла поставить максимально возможную емкость выпускаемых батарей, пренебрегая всем остальным. Но производители с высокой репутацией на рынке, такие, как EXIDE, FIAMM, HOPPECKE, Panasonic, Varta и другие, на первое место всегда ставят безопасность своей продукции и продают только безопасные и надежные аккумуляторные батареи.

Обычно предохранительный клапан изготавливают из неопрена. В результате нарушения режима заряда, неисправности зарядного устройства, когда заряд протекает при повышенном токе, в батарее происходит активное газообразование. Когда давление газов достигнет величины 7,1...43,6 кПа (0,7...4,45 кгс/м²), клапан откроется для обеспечения вентиляции батареи, и благодаря этому устраняется опасность ее взрыва. Другая роль клапана — не допустить попадания внутрь корпуса атмосферного кислорода во избежание его реакции с активным материалом негативных пластин.

Большинство типов свинцово-кислотных аккумуляторных батарей имеют элементы призматической формы. Поэтому прямоугольные корпуса для них изготавливаются из пластмасс. Хотя некоторые типы батарей VRLA производятся на основе цилиндрических элементов, сохраняя все преимущества последних. Они обеспечивают более высокую стабильность работы элементов, больший ток разряда, лучшую температурную стабильность по сравнению с батареями, собранными из призматических элементов.

Напряжение на элементе свинцово-кислотной батареи составляет 2,2 В. Среди всех типов аккумуляторов свинцово-кислотные отличаются наименьшей

энергетической плотностью. В них отсутствует «эффект памяти». Их продолжительный заряд не станет причиной выхода батареи из строя.

Способность сохранять заряд у этих батарей наилучшая из всех типов аккумуляторных батарей. Если никель-кадмиевые батареи в течение трех месяцев теряют 40 % сохраненной энергии, то свинцово-кислотные батареи теряют 40 % энергии только за год. Они недороги, но эксплуатационные расходы на них выше, чем на те же никель-кадмиевые батареи.

Время заряда свинцово-кислотных батарей составляет 8...16 часов. Они всегда должны храниться в заряженном состоянии, так как хранение в незаряженном состоянии приведет к сульфатации пластин — причине потери емкости, а в перспективе и к тому, что батарею впоследствии зарядить не удастся вообще.

В отличие от никель-кадмиевых свинцово-кислотные батареи не любят глубоких циклов заряд/разряд. Полный разряд может стать причиной деформации пластин, и каждый цикл заряда/разряда батареи впоследствии ведет к снижению ее емкости. Такие потери относительно невелики, пока батарея работает в нормальных условиях, но даже единственный случай ее перегрузки и, как результат, глубокого разряда приведет к потере ее емкости примерно на 80 %. Для предупреждения таких случаев рекомендуется использовать батареи повышенной емкости.

В зависимости от глубины разряда и рабочей температуры ресурс или срок службы свинцово-кислотной батареи может составлять от 1 года до 20 и более лет. Кроме того, в значительной мере срок службы определяется конструкцией элементов батареи.

Существует несколько способов увеличения емкости и срока службы свинцово-кислотных батарей. Оптимальная рабочая температура для таких батарей составляет 25 °С, и ее увеличение на каждые 10 °С сокращает срок службы батареи наполовину. Например, VRLA батарея при температуре 25 °С может работать 10 лет, а при температуре 33 °С — только 5 лет, ну а при температуре 42 °С — всего лишь 1 год.

Преимущества свинцово-кислотных батарей:

- дешевизна и простота производства — по стоимости 1 Вт • ч энергии эти батареи являются самыми дешевыми;
- отработанная, надежная и хорошо понятная технология обслуживания;
- малый саморазряд — самый низкий по сравнению с аккумуляторными батареями других типов;
- низкие требования по обслуживанию — отсутствует «эффект памяти», не требуется доливки электролита;
- допустимы высокие токи разряда.

Недостатки свинцово-кислотных батарей:

- не допускается хранение в разряженном состоянии;
- низкая энергетическая плотность — большой вес аккумуляторных батарей ограничивает их применение в стационарных и подвижных объектах;
- допустимо лишь ограниченное количество циклов полного разряда;
- кислотный электролит и свинец оказывают вредное воздействие на окружающую среду;
- при неправильном заряде возможен перегрев. Свинцово-кислотные батареи имеют настолько низкую энергетическую плотность по сравнению с другими типами батарей, что это делает нецелесообразным использование их в качестве источников питания переносных устройств. Хотя примеры их применения в портативной электронной технике есть. Кроме того, при низких температурах их емкость существенно снижается.

1.2 Заряд свинцово-кислотных аккумуляторных батарей

Алгоритм заряда свинцово-кислотных батарей отличается от алгоритма заряда никель-кадмиевых батарей — более критичным является ограничение напряжения, чем ограничение тока заряда. Время заряда герметичных свинцово-кислотных батарей составляет 12... 16 ч. Если увеличить ток и применить методы многоступенчатого заряда, его можно сократить до 10 ч и менее. Зарядить герметичные свинцово-кислотные батареи так же быстро, как никель-кадмиевые, нельзя.

Вообще, свинцово-кислотные батареи, как и никелькадмиевые, по назначению можно разделить на две большие группы:

1. Батареи, используемые как основной источник питания, для которых характерны повторяющиеся циклы заряд/разряд, т. е. батареи циклического применения.

2. Батареи, используемые в резервных источниках питания, например в ИБП, и работающие в буферном режиме.

Соответственно этому делению различаются и возможные методы их заряда: для первой группы применяются методы заряда при постоянном напряжении заряда и при постоянных значениях напряжения и тока заряда, а для второй — метод двухступенчатого заряда при постоянном напряжении заряда и метод компенсирующего заряда (струйной подзарядки).

Метод заряда при постоянном напряжении заряда

Метод заряда при постоянном напряжении заряда является основным методом для батарей, работающих в циклическом режиме. При таком методе к выводам батареи прикладывается постоянное напряжение из расчета 2,45 В на элемент при температуре воздуха 20...25 °С. Величина этого напряжения может для различных типов батарей от разных производителей незначительно отличаться. В технической документации на аккумуляторные батареи четко указывают значение напряжения заряда и информацию по его поправкам для тех случаев, когда температура окружающей среды отличается от нормальной (25 °С).

Заряд считается завершённым, если ток заряда остается неизменным в течение трех часов. Если не осуществлять контроль над постоянством напряжения на батарее, может наступить ее перезаряд. В результате электролиза, из-за того, что негативные пластины перестают активно поглощать кислород, вода электролита начинает разлагаться на кислород и водород, испаряясь из батареи. Уровень электролита в батарее снижается, что приводит к ухудшению протекания в ней химических реакций, и ее емкость будет уменьшаться, а срок службы — сокращаться. Поэтому заряд таким

методом должен протекать при обязательном контроле напряжения и времени заряда, что позволит увеличить срок службы батареи.

На этот метод заряда следует обратить внимание, как на самый простой. Ранее в отечественной литературе при заряде негерметичных свинцово-кислотных батарей считалось нормой производить их заряд начальным током, равным $0,1C$ в течение 8... 12 часов при напряжении заряда из расчета 2,4 В на элемент батареи.

На рисунке 1.2 в качестве примера показаны характеристики заряда 4-, 6- и 12-вольтовых свинцово-кислотных батарей, разряженных на 50 % и 100 %. Степень разряда определяется напряжением конца разряда на батарее.

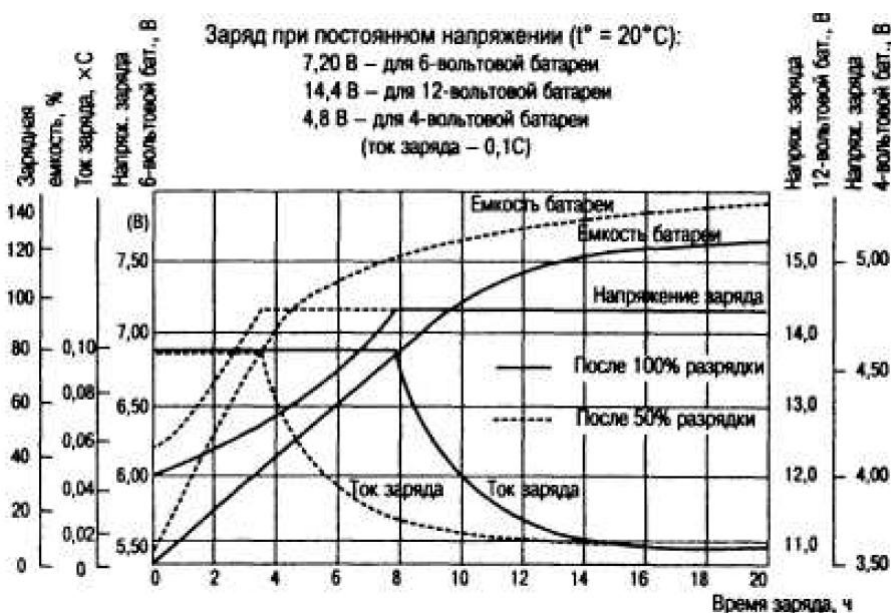


Рисунок 1.2 – Характеристики заряда при разряде батарей на 50 и 100 %

При заряде при постоянном напряжении, зарядное устройство должно иметь таймер для отключения батареи по окончании заряда или другое устройство, обеспечивающее контроль времени или степени заряда батареи и выдающее сигнал отключения управляющему устройству. Это позволит избежать как ее недостаточного заряда, так и перезаряда. Следует помнить, что прерывание заряда сокращает срок службы аккумуляторной батареи.

Нельзя заряжать полностью заряженную батарею — перезаряд может привести к ее порче. При циклической эксплуатации батареи время заряда не должно превышать 24 часов.

Метод заряда при постоянных значениях напряжения и тока заряда

Используя метод заряда при постоянном напряжении и токе заряда, сначала выставляют ток заряда, равный 0,4С, а затем контролируют величину напряжения, которое к концу заряда при комнатной температуре 20...25 °С должно составлять 2,45 В на элемент. Время заряда составляет 6... 12 часов в зависимости от степени разряда батареи. Графики, характеризующие изменение напряжения на батарее и тока заряда, показаны на рисунке 1.3.

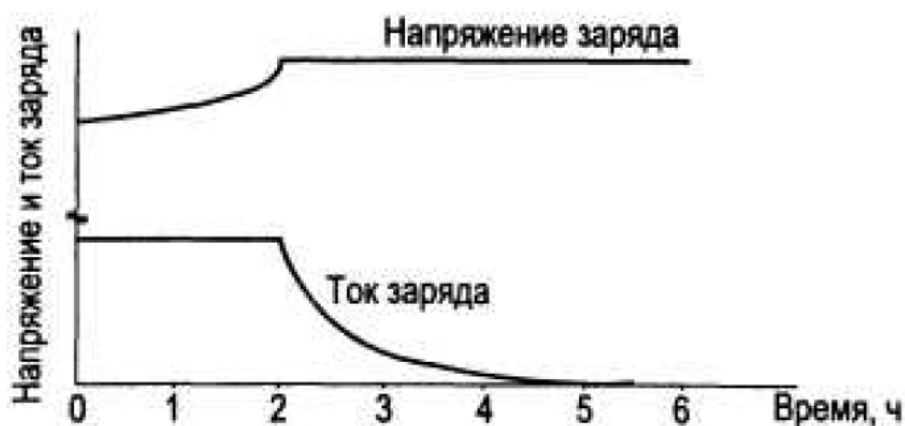


Рисунок 1.3 – Характеристики заряда при постоянных значениях напряжения и тока заряда

Метод двухступенчатого заряда при постоянном напряжении заряда

Метод двухступенчатого заряда при постоянном напряжении заряда, как и следует из его названия, происходит в два этапа: сначала заряд при более высоком напряжении заряда, а затем заряд при более низком напряжении заряда (струйный или компенсирующий заряд). Структурная схема зарядного устройства, работающего по этому методу, представлена на рисунке 1.4. В него входят источник питания, два ключа напряжения: повышенного — SW1 и пониженного — SW2, а также цепь контроля тока заряда, обеспечивающая управление работой зарядного устройства.

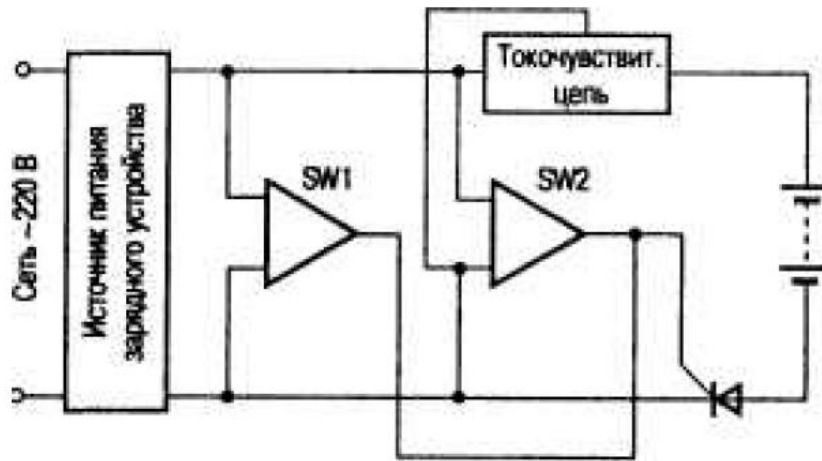


Рисунок 1.4 – Структурная схема зарядного устройства для двухступенчатого заряда

Работу зарядного устройства поясняет график характеристики заряда (рисунок 1.5). Заряд начинается с подачи на батарею повышенного напряжения заряда через ключ SW1. При этом ток начала заряда выбирают, как правило, равным $0,15C$, а время первого этапа заряда — 10 ч. По мере заряда батареи ток заряда уменьшается, и, когда его значение достигнет определенной величины, произойдет выключение ключа SW1 и включение ключа SW2. Зарядное устройство перейдет в режим струйной подзарядки малым током (обычно $0,05C$).

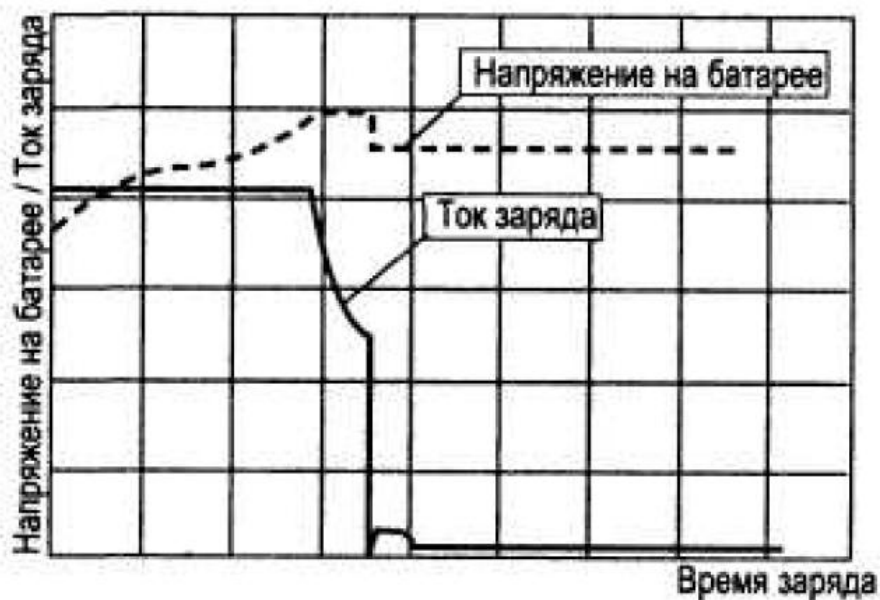


Рисунок 1.5 – Характеристики двухступенчатого заряда

При двухступенчатом заряде начальный ток первого этапа не должен превышать значения $0,4C$, а ток струйной подзарядки — $0,15C$.

Как было сказано выше, такой метод заряда используется в системах резервного питания: в источниках бесперебойного питания компьютеров и аппаратуры связи, в системах аварийного освещения и т. д. Его важным преимуществом является сокращенное время заряда батареи при переходе из рабочего режима в дежурный, до состояния струйной (компенсационной) подзарядки при малой величине тока заряда.

Данный метод нельзя применять, если батарея работает в буфере с нагрузкой (т. е. если нагрузка соединена с ней параллельно).

Метод компенсирующего заряда, который называют также методом струйной подзарядки, обычно применяют на заключительной стадии процесса заряда. Однако применяют его и как самостоятельный метод заряда при заряде свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, работающих в дежурном режиме. На рис. 3ЛО представлена структурная схема источника бесперебойного питания, в котором аккумуляторная батарея играет роль вторичного — резервного источника питания и большую часть времени работает в дежурном режиме.

В таком источнике в случае сбоя основного источника в работу вступает аккумуляторная батарея. Если ее разряд был непродолжительным, и емкость снизилась незначительно, то для заряда будет достаточен компенсирующий заряд батареи, который обеспечит постепенное восстановление ее рабочей емкости. Однако при глубоком разряде потребуется применение другого зарядного устройства, способного обеспечить достаточно высокий ток заряда. В случае глубокого разряда и последующей за ним струйной подзарядке может произойти сульфатация пластин батареи со всеми вытекающими последствиями.

При таком методе заряда следует также учесть, что длительный заряд при незначительных колебаниях напряжения заряда существенно снижает срок службы батареи. Поэтому должна быть предусмотрена его стабилизация. Отклонение напряжения заряда от нормы не должно превышать $\pm 1\%$. Кроме

того, поскольку зарядные характеристики зависят от температуры окружающей среды, зарядное устройство должно иметь схему термокомпенсации.

Нельзя утверждать, что компенсирующий заряд столь полезен для свинцово-кислотных батарей, потому что этот метод обычно используют в двух случаях: при их незначительном разряде и для подзарядки заряженных батарей с целью компенсации их саморазряда.

Для свинцово-кислотных аккумуляторов недопустим недостаточный заряд, т. к. это приводит к сульфатации отрицательных пластин, недопустим и перезаряд, вызывающий коррозию положительных пластин. При компенсирующем заряде, если он продлится слишком долго, начнется перезаряд батареи и, кроме того, будет происходить выкипание электролита.

Метод плавающего заряда

Заряд называется плавающим в том случае, если аккумуляторная батарея подключена параллельно нагрузке, и он происходит постоянно.

При такой схеме включения особые требования предъявляются к выпрямителю источника питания. Его выходной ток складывается из тока заряда аккумуляторной батареи и тока нагрузки. Нагрузочная способность источника питания должна быть настолько высокой, чтобы его выходное напряжение при максимальном токе нагрузки оставалось практически неизменным. Напряжение плавающего заряда выбирают из расчета 2,23...2,3 В на элемент батареи при температуре 20 °С. При изменении температуры в пределах -30...50 °С оно может изменяться от 2,55 до 2,15В соответственно. Источник питания должен быть стабилизированным, и колебания напряжения не должны превышать 30 мВ на элемент.

Метод многоступенчатого заряда

Зарядное устройство многоступенчатого заряда производит его в три ступени: заряд постоянным током, основной заряд и компенсирующий заряд. Заряд постоянным током протекает примерно в течение 5 ч и обеспечивает заряд батареи до 70 % ее емкости, оставшиеся 30 % емкости она «добирает» в течение медленного основного заряда. Основной заряд длится следующие 5 ч, и

именно он обеспечивает «здоровье» аккумуляторной батареи. Его можно сравнить с коротким отдыхом после сытного обеда, предшествующего работе. Если батарея зарядилась не полностью, она постепенно начнет терять способность достигать состояния полного заряда, и ее емкость уменьшится. Третья ступень зарядного цикла — струйная подзарядка, которая компенсирует саморазряд полностью заряженной батареи.

Восстановительный заряд

В случае, если произошел глубокий разряд батареи, необходимо срочно произвести ее восстановительный заряд. Сделать это следует как можно быстрее, т. к. хранение сильно разряженной свинцово-кислотной батареи приводит к сульфатации ее пластин и снижению емкости или вообще к ее выходу из строя.

Восстановительный заряд проводят при постоянном напряжении заряда и начальном токе заряда, равном $0,1 \dots 0,25C$ в течение 24 часов. Вид его зарядной характеристики показан на рисунке 1.6.

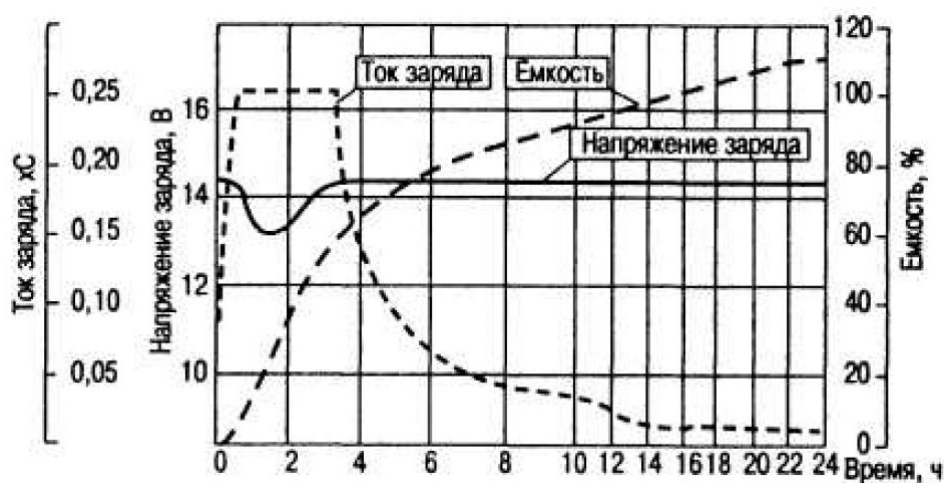


Рисунок 1.6 – Вид характеристики восстановительного заряда

Если батарея сульфатирована, она плохо «берет» заряд. При незначительной сульфатации с ней можно бороться. Для этого используют метод заряда асимметричным током. Принцип его прост: параллельно аккумуляторной батарее подключают нагрузку, и заряд происходит импульсами тока. Во время действия импульса зарядного тока происходит заряд батареи, а когда он не действует, батарея разряжается на нагрузку.

При заряде важную роль играет правильный выбор максимального напряжения заряда на элементе батареи. Его типовое значение составляет 2,30...2,45 В. В случае, если применяется метод медленного заряда, а также, если комнатная температура превышает 30 °С, рекомендуется выбирать напряжение заряда, равным 2,35 В на элемент батареи. А если используется метод быстрого заряда, и комнатная температура ниже 30 °С, то его величина должна составлять 2,40...2,45 В на элемент.

Степень компенсирующего заряда зарядного цикла начинается сразу после завершения полного заряда батареи. При этом рекомендуемое значение напряжения заряда для батарей, допускающих низкое внутрикорпусное давление, составляет 2,25...2,30 В. Чаще всего выбирают его компромиссное значение - 2,27 В. Для правильного выбора значения этого напряжения необходимо учитывать температуру окружающей среды: при ее высоких значениях требуется его немного уменьшить, а при низких — увеличить. В хороших зарядных устройствах, предназначенных для эксплуатации в широком диапазоне температур, имеется специальная схема, контролирующая температуру окружающей среды и обеспечивающая установку напряжения компенсирующего заряда в соответствии с ее значением.

Если при выборе напряжения заряда правильно учитывать температуру окружающей среды, то срок службы батареи можно увеличить при температуре 30 °С примерно на 5 %, при 35 °С — на 10 %, при 40 °С — на 15 % относительно выбора постоянного напряжения заряда, соответствующего температуре 25 °С, при более высоких температурах.

1.3 Эксплуатация свинцово-кислотных батарей

Проблемой, о которой следует упомянуть, является неравномерное старение элементов одной батареи. Со временем внутри батарей образуются воздушные мешки, в некоторых происходит избыточное выделение водорода, другие испытывают недостаток кислорода. Хотя элементы батареи соединены последовательно, контролировать в процессе заряда состояние каждого из них

невозможно. При наличии в батарее элемента с пониженной емкостью, падение напряжения на нем наибольшее, поскольку он обладает наибольшим внутренним сопротивлением. Если в батарее имеется неисправный элемент с внутренним замыканием пластин, то напряжение на нем близко к нулю. В результате этого напряжение заряда между элементами батареи распределяется неравномерно: для какого-либо элемента приложенное напряжение может быть больше или меньше требуемого. Поэтому батарея начинает разрушаться — наиболее «слабые» элементы выходят из строя быстрее, нарушается режим заряда исправных элементов, что влечет за собой и выход их из строя.

Всплески напряжения, которые прикладываются к батарее во время заряда, также создают проблемы для свинцово-кислотных батарей, особенно для батарей с жидким электролитом, оснащенных вентиляционными клапанами (VRLA). Пики этого напряжения способствуют перезаряду и выделению водорода, а спады — глубокому разряду и кислородному голоданию. Происходит истощение электролита.

Емкость батареи можно оценить двумя способами: по плотности электролита и по напряжению на батарее под нагрузкой. Естественно, что способ оценки емкости по плотности электролита пригоден только для обслуживаемых батарей.

Часто встречаются сообщения и рекомендации по применению заряда свинцово-кислотных батарей импульсным током. Несмотря на то, что при таком заряде уменьшается коррозия элементов батареи, единого мнения у специалистов о пользе данного способа заряда нет. Можно говорить о некоторых позитивных сторонах такого заряда и то, если его производить правильно. Но в целом результаты заряда импульсным током непредсказуемы.

Герметичные свинцово-кислотные батареи необходимо хранить в заряженном состоянии. Каждые шесть месяцев их надо подзаряжать. Для этого применяют цикл основного заряда (заряд при постоянном (неизменяющемся) напряжении). Его цель — не допустить падения напряжения на батарее менее 2,10 В на элемент. Требования к режиму заряда для батарей от различных производителей могут отличаться. В течение цикла заряда следует

выдерживать рекомендуемые временные интервалы, необходимые для остывания батареи.

Путем измерения напряжения холостого хода (без нагрузки) на батарее можно примерно оценить степень ее разряда. Например, напряжение 2,11 В на элементе при комнатной температуре свидетельствует о степени ее заряда не менее чем на 50 %. Если напряжение превышает этот порог, значит, батарея находится в хорошем состоянии, и для ее ввода в эксплуатацию необходим всего лишь один полный цикл заряда. При падении напряжения холостого хода до 2,10 В и ниже, для восстановления емкости батареи потребуются провести несколько циклов заряд/разряд (контрольно-тренировочные циклы). Измеряя напряжение, следует учитывать температуру хранения, если она отличается от комнатной: при более низких температурах напряжение холостого хода незначительно возрастает, при более высоких — наоборот, снижается.

При получении свинцово-кислотных батарей от поставщиков, службы контроля покупателей (предприятий и организаций) не принимают батареи, у которых напряжение на элементе составляет менее 2,10 В. В разряженных батареях активнее происходит процесс сульфатации пластин, которая снижает их емкость. Для новых батарей восстановление емкости возможно, однако это потребует использования специального оборудования, наличие которого делает их обслуживание более дорогостоящим и которого у пользователей обычно нет. Именно поэтому такие батареи и отбраковываются.

При заряде свинцово-кислотных батарей всегда необходимо использовать ограничитель тока (например, реостат). Пытаясь восстановить емкость, их заряжают током полного заряда (1/10С).

Если в течение 24 часов заряда батарея до нормального состояния не заряжена, ее восстановление невозможно.

Применение свинцово-кислотных батарей наиболее предпочтительно в источниках бесперебойного питания (ИБП, англоязычная аббревиатура — UPS, Uninterruptible Power Supply). При их длительной подзарядке в режиме холостого хода (компенсирующий заряд) рекомендуется периодически устанавливать повышенный ток заряда. Такой заряд обеспечивает полный за-

ряд батареи и предотвращает сульфатацию ее пластин. При этом напряжение на батарее в течение нескольких часов будет выше, чем определено производителем в ее технических характеристиках. В случае нарушения такого режима заряда повышается ее температура, и существует опасность выкипания электролита. Поскольку в герметичных батареях возможность доливки электролита исключена, это может привести к необратимому выходу ее из строя.

Для увеличения срока службы батареи ее необходимо периодически разряжать. Для этого проводят контрольно-тренировочный цикл: батарею разряжают до емкости не менее 10 %, а затем снова заряжают. Полный ее разряд недопустим, т. к. каждый глубокий разряд приводит к снижению емкости батареи.

В процессе экспериментов производители исследуют различные режимы заряда. Срок службы свинцово-кислотных батарей с жидким электролитом можно увеличить, если полностью заряженную батарею, работающую без нагрузки в дежурном режиме, не заряжать, а для компенсации саморазряда применять струйную подзарядку. При этом снижается коррозия ее элементов. Такой способ неприменим, если батарея работает в качестве источника электроэнергии в буфере, например, с генератором, и ей необходима постоянная подзарядка.

Независимо от типа необслуживаемых свинцово-кислотных аккумуляторных батарей можно сформулировать общие требования по их эксплуатации:

1. Напряжение зарядного устройства, измеряемое на зажимах аккумулятора, должно соответствовать рекомендуемому (зависит от типа аккумулятора и температуры) и поддерживаться с точностью не хуже $\pm 1\%$. При этом зарядный ток, протекающий через полностью заряженный аккумулятор, в зависимости от интенсивности саморазряда, может иметь значение в пределах от единиц до сотен миллиампер на каждые 100 ампер-часов емкости. Как правило, рекомендуется эксплуатировать аккумуляторы при постоянном напряжении порядка 2,25...2,35 В на один элемент. Точное значение напряжения зависит от типа аккумулятора и рабочей температуры. Заряд батареи следует производить

при выходном напряжении зарядного устройства из расчета 2,4...2,5 В на элемент с последующим переходом в режим компенсирующего заряда. Такой способ дает ощутимый выигрыш во времени заряда лишь при использовании мощного зарядного устройства, способного обеспечить начальный ток заряда порядка 0,2С.

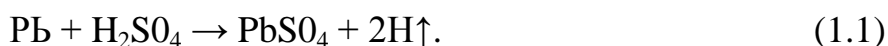
2. При эксплуатации аккумуляторов в широком диапазоне температур, необходимо обеспечить автоматическую регулировку напряжения компенсирующего заряда от температуры в соответствии с рекомендациями производителя. Обычно такая зависимость нелинейна и составляет -2...-5 мВ/°С на один элемент (знак минус означает, что при повышении температуры напряжение должно уменьшаться). Такая мера не устраняет полностью отрицательного воздействия изменений температуры на аккумуляторную батарею, но существенно его снижает.

3. В зависимости от конструкции аккумуляторов зарядный ток в амперах не должен превышать 0,1...0,3С.

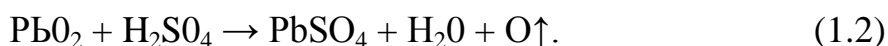
1.4 Электрохимические процессы в аккумуляторе

Электрохимическую систему [-Pb][H₂SO₄ + H₂O][+PbO₂] свинцово-кислотного аккумулятора конструктивно можно представить в виде двух электродных пластин +PbO₂ и -Pb, опущенных в банку с сернокислотным электролитом H₂SO₄.

Из химии хорошо известно, что если свинцовую пластину опустить в раствор серной кислоты, то на ее поверхности начнет протекать химическая реакция растворения. Отходными продуктами этой реакции станут сульфат свинца PbSO₄ и атомарный водород H:



Аналогичная реакция растворения будет иметь место и на поверхности пластины, которая покрыта двуокисью свинца:



Здесь отходные продукты — все тот же сульфат свинца, вода и свободный

кислород. Стрелки вверх (\uparrow) указывают на наличие газовой выделения.

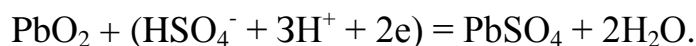
Однако химические уравнения (1.1) и (1.2) не содержат информации о промежуточных электрохимических процессах, которые приводят к появлению электрических потенциалов на электродных пластинах аккумулятора.

Появление электрической разности потенциалов в любом химическом источнике тока связано с протеканием в нем окислительно-восстановительной реакции, при которой активное вещество отрицательного электрода отдает электроны, т.е. окисляется, а активное вещество положительного электрода принимает электроны и тем самым восстанавливается. Вещество, отдающее электроны, называется восстановителем электрохимической системы, а вещество, принимающее электроны — окислителем. При этом и окислитель, и восстановитель предварительно растворяются электролитом.

На положительной пластине (на окислителе) последовательность процесса растворения и появления электрического потенциала связана с восстановлением ионов свинца Pb^{4+} из двуокиси PbO_2 свинца. Сначала серная кислота, взаимодействуя с дистиллированной водой, диссоциирует, т.е. распадается на положительные ионы H^+ водорода и на отрицательные ионы HSO_4^- серной кислоты: $(H_2SO_4) H_2O \rightarrow (HSO_4^- + H^+) H_2O$. При этом электролитическая диссоциация кислоты приводит к появлению свободных носителей зарядов в электролите:



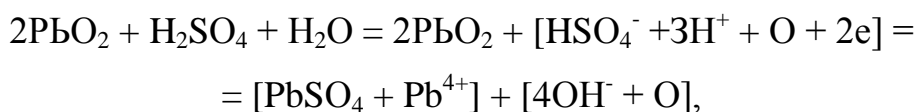
Ионизированный раствор серной кислоты HSO_4^- является активным растворителем металлов и их окислов. Поэтому на пластине $[+PbO_2]$ частично растворяется двуокись свинца с образованием сульфата свинца и двух молекул химически активной воды:



Молекулы H_2O , только что вышедшие из химической реакции, обладающие свойствами агрессивного растворителя, интенсивно взаимодействуют с двуокисью свинца, в результате чего образуются четырехвалентные ионы Pb^{4+} свинца и одновалентные ионы OH^- гидроксидов: $PbO_2 + 2H_2O = Pb^{4+} + 4OH^-$. Тяжелые ионы свинца не покидают пластину PbO_2 и заряжают ее

положительно, а ионы OH^- , оставаясь в растворе, заряжают граничную зону электролита отрицательно.

Общее уравнение, описывающее электрохимические процессы и равновесие электрических зарядов на положительной пластине, имеет следующий вид:



где $[\text{PbSO}_4 + \text{Pb}^{4+}]$ — реагенты на пластине PbO_2 ;

$[4\text{OH}^- + \text{O}]$ — реагенты электролитного раствора.

Из уравнения видно, что в процессе электролитического растворения пластина PbO_2 получает положительный заряд, а раствор электролита относительно пластины PbO_2 — отрицательный.

Возникающая таким образом разность потенциалов, достигая определенных значений, прекращает растворение активной массы PbO_2 , так как при этом наступает нейтрализация сил электролитического растворения силами электростатического поля. Энергия химических реакций растворения двуокиси свинца переходит в энергию электрического потенциала φ_o^+ .

Топограмму граничной зоны у положительной пластины $+\text{PbO}_2$ отображает следующее:

- Электролит ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) смачивает поверхность положительного электрода (блок а).

Происходит диссоциация кислоты, и ионизированная серная кислота HSO_4^- растворяет активную массу 2PbO_2 . Свободный кислород O пузырьками выделяется в электролит (блок б).

При растворении активной массы образуются молекулы воды H_2O и сульфат свинца PbSO_4 . Сульфат оседает на поверхность пластины PbO_2 (блок в).

Молекулы воды, только что вышедшие из реакции, активно растворяют двуокись свинца PbO_2 на поверхности положительной пластины (блок г).

При растворении из двуокиси PbO_2 свинца восстанавливается чистый свинец в виде четырехвалентных ионов Pb^{4+} , которые остаются на поверхности пластины PbO_2 и заряжают ее положительно; ионы OH^- гидроксильных групп образуют условную поверхность граничной зоны и тем самым заряжают

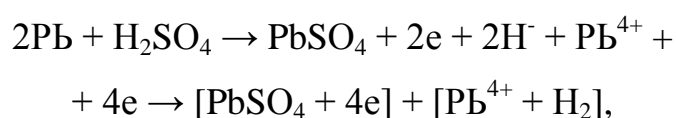
электролит отрицательно.

Возникшая разность потенциалов (блок е) называется равновесным потенциалом положительного электрода, или просто электродным потенциалом

$$\varphi_+ = \varphi_o^+ - \varphi_R^-.$$

На отрицательной пластине (на восстановителе) имеет место электролитическое растворение свинца, при котором губчатый свинец окисляется до четырехвалентного иона Pb^{4+} . В растворении участвует серная кислота. Свинец расщепляется на положительные ионы Pb^{4+} , которые выпадают в раствор электролита и заряжают его положительно. Образовавшиеся свободные электроны остаются на поверхности свинцовых пластин, которые таким образом приобретают отрицательный заряд. Возникает разность потенциалов $\varphi_- = \varphi_o^- - \varphi_R^+$ в граничной зоне у отрицательных пластин аккумулятора, которая называется равновесным потенциалом отрицательного электрода, или электродным потенциалом φ_- . Когда потенциал φ_- уравнивает силы растворения, электролитический процесс прекращается. Энергия химической реакции растворения губчатого свинца переходит в энергию электрического потенциала φ_- .

Общее уравнение химической реакции и электрического равновесия у отрицательных пластин имеет вид



где $[PbSO_4 + 4e]$ — реагенты на отрицательно заряженной пластине Pb ;

$[Pb^{4+} + H_2]$ — реагенты в положительно заряженном электролитном растворе.

Так происходит первичное накопление положительных электрических зарядов на пластинах PbO_2 и отрицательных зарядов — на пластинах Pb после первичной заливки аккумулятора сернокислотным электролитом.

Разность потенциалов между электродами — есть электродвижущая сила (ЭДС) E_a аккумулятора. Она определяется как разность значений электродных потенциалов $E_a = \varphi_+ - \varphi_-$ у противоположных пластин, которая для свинцово-кислотных аккумуляторов в обычных условиях в среднем равна 2,1 В. так как число аккумуляторов в АКБ равно шести, ЭДС залитой сухозаряженной

автомобильной батареи равна 12,6 В.

Из сказанного ясно, что первично сформированная ЭДС аккумуляторной батареи не является следствием ее заряда от внешнего источника электрической энергии, а есть результат начальных электрохимических превращений в сухозаряженной АКБ при ее заливке электролитом. Спустя два-три часа после заливки батарея набирает 80...90% номинальной емкости и готова к эксплуатации без подзарядки. Получается так: в аккумуляторе при его заливке электролитом часть активных масс и серной кислоты расходуется на первичное формирование разности потенциалов между электродами, тем самым аккумулятор приводится в рабочее состояние. На это затрачивается часть от номинальной емкости аккумулятора (не более 5%), которая быстро восстанавливается в первом зарядном цикле. В необслуживаемых и монолитных АКБ заправка электролитом производится в заводских условиях, где после этого емкость батареи доводится до номинальной.

Первичный разряд аккумулятора

В каждом аккумуляторе полностью заряженной батареи еще до подключения ее к внешней нагрузке на положительных электродах сосредоточено значительное количество четырехвалентных ионов Pb^{4+} свинца, а на отрицательных электродах — значительное количество свободных электронов. В электролите в граничных зонах электродов сосредотачиваются ионы гидроксильных групп OH (у пластин PbO_2) и ионы свинца Pb^{4+} (у пластин Pb). Такое состояние является состоянием устойчивого электрохимического равновесия и может сохраняться в аккумуляторе достаточно долго. Но как только внешняя электрическая цепь будет замкнута, под действием ЭДС аккумулятора начнется движение свободных электронов через нагрузку от минусовой клеммы аккумулятора к плюсовой, а также свободных ионов внутри аккумулятора через электролит.

Так возникает электрический ток I_p разряда аккумулятора. На положительных электродах под действием излишка приходящих электронов начинается восстановление четырехвалентных ионов свинца до двухвалентного состояния: $Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$. На отрицательных электродах под действием

истечения уходящих электронов будет иметь место окисление губчатого свинца: $Pb - 2e = Pb^{2+}$.

Образовавшиеся под действием разрядного тока двухвалентные ионы свинца и на положительных, и на отрицательных пластинах вступают в химическую реакцию сульфатации с ионизированной серной кислотой электролита. На положительных пластинах сульфатация протекает в присутствии ионов гидроксильных групп с образованием сернокислого свинца и воды:



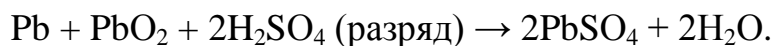
На отрицательных пластинах аналогичная химическая реакция начинается после того, как на их поверхность поступят свободные ионы OH^- гидроксидов от положительных пластин, т.е. после возникновения разрядного ионного тока в электролите аккумулятора. Таким образом, при разряде и на положительном, и на отрицательном электродах предварительно скапливаются положительные двухвалентные ионы Pb^{2+} свинца, которые затем легко вступают в ковалентные связи с отрицательными двухвалентными ионами кислотного основания SO_4^{2-} , что и приводит к образованию сульфата свинца: $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$.

Так как электронный ток I_p разряда протекает по внешней электрической цепи под действием установившегося на клеммах АКБ напряжения $U_{бр} = 6$ В, то батарея за время t_p разряда совершит работу, равную электрической энергии, отданной АКБ во внешнюю цепь:

$$W = \int_0^{t_p} I_p(t) U_{бр}(t) dt /$$

Отдавая энергию, батарея разряжается, и ее напряжение $U_{бр}$ постепенно падает. Если падающее во времени значение напряжения $U_{бр}(t)$ в подынтегральном выражении заменить средним значением $U_{бр}$ за время t_p разряда, то при постоянном токе I_p разряда ($I_p = \text{const}$) можно определить энергию разряда батареи: $W_{бр} = U_{бр} I_p t_p = U_{бр} C_p$, где $C_p = I_p t_p$ — разрядная емкость батареи. Интересно отметить, что разрядная емкость батареи равна разрядной емкости одного отдельно взятого аккумулятора, т.е. $C_p = C_{ра}$. Это имеет место потому, что емкость батареи есть токовременная, а не энергетический показатель, и ток батареи не может быть больше тока, протекающего через один аккумулятор.

Из сказанного ясно — во время разряда АКБ отдает электрическую энергию во внешнюю цепь, при этом электроды всех ее аккумуляторов “обрастают” сульфатом свинца, а плотность электролитного раствора в аккумуляторных банках падает:

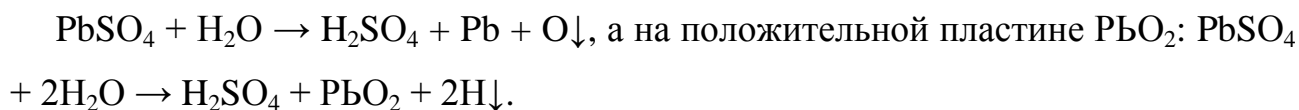


1.5 Заряд аккумулятора от внешнего источника тока

Совершенно очевидно, что электрическая энергия электродных потенциалов, первоначально полученная в аккумуляторе за счет его заливки электролитом, рано или поздно истощится. Это может произойти как от работы аккумулятора на полезную нагрузку, так и от длительного его хранения за счет саморазряда. В этом смысле аккумуляторы ничем не отличаются от одноразовых гальванических элементов, которые относят к химическим источникам тока (ХИТ) первого рода.

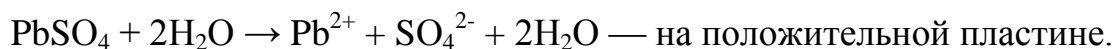
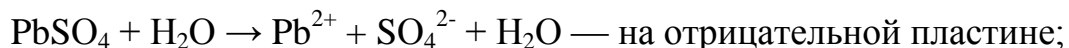
Однако, электрохимическая система $[-\text{Pb}][\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}][+\text{PbO}_2]$ аккумулятора обладает свойствами восстановления химических реагентов под воздействием обратного тока от внешнего источника электрической энергии. При этом внешняя электрическая энергия превращается в потенциальную химическую энергию восстановленных реагентов. Химические источники тока, обладающие свойством вновь заряжаться от внешнего зарядного устройства, относятся к ХИТ второго рода. В таких источниках имеет место не накопление электрической энергии в виде энергии зарядов в конденсаторе, а аккумуляция, т. е. обратное собирание в элементах электрохимической системы химически активных реагентов, ранее растроченных на токообразование в прямом направлении.

На отрицательной пластине РЬ обратное электрохимическое преобразование при заряде аккумулятора протекает по следующей закономерности:

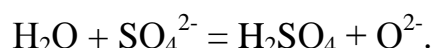


Стрелки вниз указывают на перемещение реагентов в электролите.

Данные химические реакции протекают под воздействием внешнего электрического тока от зарядного устройства, что вначале приводит к разложению сульфата свинца на ионы:

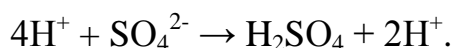


Далее на отрицательной пластине двухвалентный свинец нейтрализуется поступившими от зарядного устройства электронами и происходит восстановление губчатого свинца: $\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$. Одновременно образуется серная кислота и отрицательный ион O^{2-} кислорода:



На положительной пластине при избытке воды двухвалентный ион свинца отдает два электрона во внешнюю цепь (зарядному устройству) и доокисляется до четырехвалентного иона Pb^{4+} , который вступает в реакцию с водой и соединяется с двумя ионами атомарного кислорода O^{2-} , за счет чего восстанавливается активная масса положительной пластины: $\text{Pb}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$.

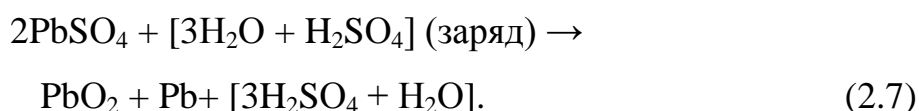
Здесь так же образуется серная кислота в электролите и два иона водорода:



Ионизированные атомы кислорода, образовавшиеся у отрицательной пластины, и ионизированные атомы водорода, образовавшиеся у положительной пластины, в современных необслуживаемых аккумуляторах перемещаются в электролите в противоположных направлениях: отрицательные ионы O^{2-} кислорода к положительной пластине $+\text{PbO}_2$, а положительные ионы H^+ водорода — к отрицательной пластине $-\text{Pb}$. На положительных пластинах отрицательные ионы кислорода отдают электроны и переходят в атомарный кислород: $\text{O}^{2-} - 2e = \text{O}$. На отрицательных пластинах положительные ионы водорода нейтрализуются свободными электронами $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$, что приводит к «дефициту» электронов на отрицательном электроде, и как следствие — к постепенному уменьшению тока заряда. Далее на пластинах происходит накопление ионов до тех пор, пока созданный ими дополнительный электродный потенциал не повысит напряжение на клеммах

аккумулятора до запорного значения $U_3 = 2,5...2,7$ В. При этом внутреннее сопротивление аккумулятора резко возрастет, а ток заряда практически прекратится. Наступает состояние полного заряда (полного восстановления активных реагентов) аккумулятора. После этого вся энергия электрического тока от зарядного устройства начнет затрачиваться только на разложение воды на водород и кислород: $H_2O \rightarrow 2H + O$. В прежних конструкциях аккумуляторов в конце заряда имело место интенсивное газовыделение, что являлось признаком окончания процесса заряда. В современных необслуживаемых и монолитных аккумуляторах газовыделение не происходит, так как наступает эффект запирания зарядного тока в начале газовыделения.

Общее токообразующее уравнение химических превращений в аккумуляторе при его заряде примет вид:



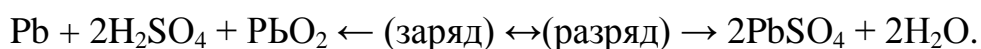
Из выражения 2.7 видно, что в процессе заряда аккумулятора восстанавливаются не только реагенты, но и увеличивается концентрация серной кислоты: в электролите свободных молекул воды становится меньше, а молекул серной кислоты больше. Ясно, что при этом увеличивается плотность электролита, которая может служить мерой заряженности аккумулятора.

1.6 Обратимость процессов в аккумуляторе

Токообразующее уравнение показывает, что свинцово-кислотный аккумулятор при заряде не накапливает электрическую энергию, а преобразует ее в число молекул химически активных реагентов. При разряде химическая энергия реагентов в процессе реакции растворения переходит в электрическую энергию электродных потенциалов, которая и создает ЭДС аккумулятора. В уравнении из правой и левой части можно исключить по одной молекуле воды H_2O и по одной молекуле серной кислоты H_2SO_4 . Тогда станет очевидным, что выражения 2.6 и 2.7 совершенно идентичны, но направления описываемых ими электрохимических превращений противоположны. Это означает, что

химические реакции разряда и заряда взаимнообратимы. и для их обратимости необходимо и достаточно поменять направление тока внутри аккумулятора.

Тогда разрядно-зарядному циклу химических превращений в аккумуляторе будет отвечать уравнение общей токообразующей реакции:



Данная формула отображает обратимость химических процессов, происходящих в аккумуляторе, что было впервые описано теорией двойной сульфатации еще в 1883 г. Эта теория применительно к свинцово-кислотным аккумуляторам говорит о том, что когда аккумулятор разряжается, часть активных химических реагентов переходит в сульфат свинца и в воду. При заряде аккумулятора химические реакции протекают в обратном направлении и активные реагенты восстанавливаются. Однако следует иметь в виду, что полного восстановления активных масс во время заряда не происходит даже в совершенно новом аккумуляторе и даже при идеальных условиях заряда. От цикла к циклу на электродах в АКБ накапливается сернокислый свинец (сульфат), и рано или поздно батарея окончательно выходит из строя. Этому же способствует и так называемый саморазряд аккумулятора, который невозможно исключить полностью.

1.7 Условия работы аккумуляторной батареи в автомобиле

Аккумуляторные батареи, устанавливаемые в автомобилях работают в особенных условиях: высокие пусковые токи разряда, питание электроприборов автомобиля на стоянке, заряд от автомобильного генератора, работа в широком диапазоне температур, подверженность тряске и вибрации. Так как выходное напряжение генератора зависит от частоты вращения двигателя, для обеспечения постоянного напряжения заряда служит регулятор напряжения.

Кроме регулятора напряжения в цепи аккумуляторной батареи включено и реле обратного тока. Его назначение — переключать нагрузку (приборы системы зажигания, освещения, сигнализации и т. д.) на работу от

аккумуляторной батареи в том случае, если генератор не обеспечивает минимально необходимого напряжения для их работы. Например, при очень малых оборотах холостого хода, при отрыве или слабом натяжении ремня генератора.

Аккумуляторная батарея всегда является нагрузкой генератора, Если ее отключить при работающем двигателе, напряжение генератора резко «скакнет» вверх, что может стать причиной выхода автомобильных электронных устройств (бортовой компьютер, электронный коммутатор системы зажигания и т. д.) из строя.

Особые условия эксплуатации автомобильных батарей налагают особые требования по их эксплуатации. При повреждении мастики, герметизирующей корпус батареи, батарею следует разрядить и слить из нее электролит для предотвращения взрыва гремучей смеси.

Не реже одного раза в две недели следует:

- очищать батарею от пыли и грязи, протирать чистой ветошью, смоченной в растворе нашатырного спирта или соды, места, облитые электролитом;
 - проверять качество ее крепления, плотность установки контактов;
 - очищать клеммы и выводы батареи и смазывать их техническим вазелином;
 - прочищать вентиляционные отверстия в пробках и крышках;
 - проверять уровень электролита в обслуживаемых батареях и при необходимости доводить его до нормы доливкой дистиллированной воды.
- Доливка электролитом недопустима.

2 МЕТОД И УСТРОЙСТВО ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Внутреннее сопротивление предоставляет ценную информацию об аккумуляторе, способную подсказать об окончании его срока службы. Это особенно актуально для электрохимических систем на основе никеля. Сопротивление не является единственным индикатором производительности, оно вполне может отличаться на 5 – 10 процентов у различных партий свинцовоокислотных аккумуляторов, особенно для стационарного использования. Из-за такого широкого допуска, метод, основанный на сопротивлении, лучше всего работает при сравнении показаний, взятых у конкретного аккумулятора при его сборке с последующими временными периодами. Сервисные бригады уже рекомендуют при установке снимать показания каждого элемента или аккумулятора в целом, чтобы в дальнейшем контролировать процесс их старения.

Существует мнение, что внутреннее сопротивление связано с емкостью, но это неверно. Сопротивление современных свинцовоокислотных аккумуляторов остается на одном уровне на протяжении большей части срока службы. Специальные добавки в электролит уменьшили проблему внутренней коррозии, которая и коррелирует с внутренним сопротивлением. На рисунке 2.1 показано уменьшение емкости при циклической работе по отношению к внутреннему сопротивлению у аккумулятора.

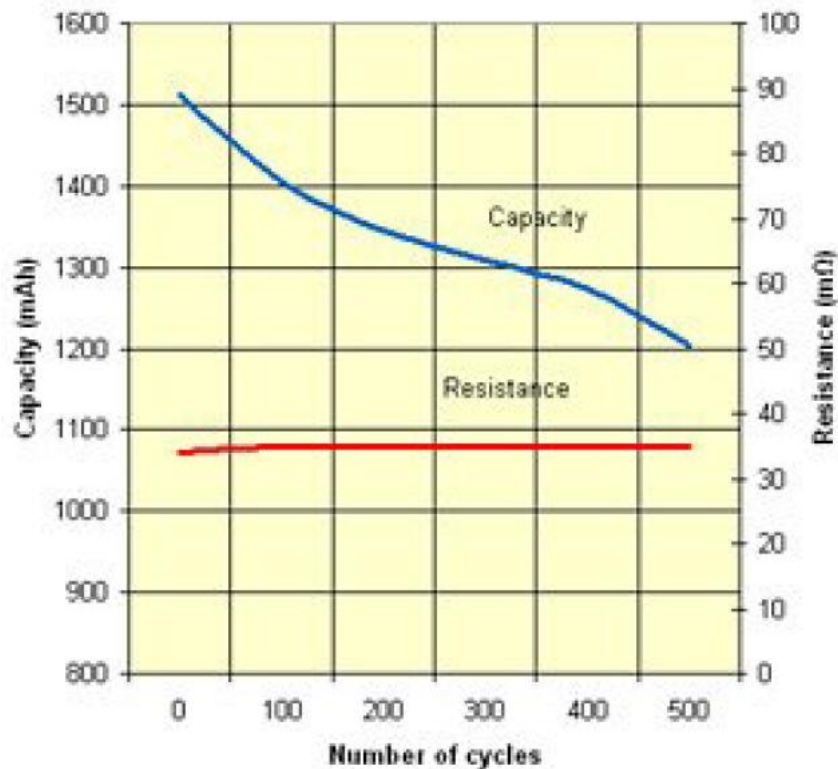


Рисунок 2.1 – Взаимосвязь между емкостью и сопротивлением относительно количества циклов зарядки/разрядки

Сопротивление не раскрывает состояние работоспособности аккумулятора и часто остается на одном уровне в процессе его использования и старения.

2.1 Методы измерения внутреннего сопротивления аккумулятора

Прежде чем изучать различные методы измерения внутреннего сопротивления электрических батарей, необходимо рассмотреть, что же такое электрическое сопротивление и в чем разница между просто сопротивлением (R) и импедансом (Z). R является сопротивлением вещества прохождению электрического тока, а Z включает в себя реактивную составляющую, присущую таким устройствам как катушки и конденсаторы. Оба показателя измеряются в омах (Ом), единице измерения, которая названа в честь немецкого физика Георга Симона Ома, который жил с 1798 по 1854 год. (1Ом приводит к падению напряжения на 1В при силе тока 1А). Электропроводность также может быть измерена в сименсах (S).

Комбинация сопротивления и импеданса известна как реактивное сопротивление. Электрическое сопротивление обычной нагрузки, такой как нагревательный элемент, не имеет реактивной составляющей. Напряжение и ток в нем текут в унисон не возникает никаких сдвигов в их фазах. Электрическое сопротивление, вызванное противодействием материала, через который течет ток, по сути является одним и тем же что для постоянного (DC), что для переменного (AC) токов.

Коэффициент мощности равен единице, что обеспечивает наиболее точное измерение потребляемой мощности. Большинство электрических нагрузок все же являются реактивными, и могут включать в себя емкостное (конденсатор) и индуктивное (катушка) сопротивление. Емкостное сопротивление уменьшается с повышением частоты переменного тока, в то время как индуктивное возрастает. Аналогией индуктивного сопротивления может служить масляный амортизатор, который становится тугим при быстрых движениях назад и вперед.

У электрической батареи есть и сопротивление, и емкость, и индукция, все эти три параметра объединены в понятии импеданса. Лучше всего импеданс проиллюстрирован на схеме Рэндла (рисунок 2.2), которая содержит резисторы R1 и R2, а также конденсатор C. Индуктивное сопротивление обычно опускается, так как оно играет незначительную роль в электрических батареях, особенно при низких частотах.

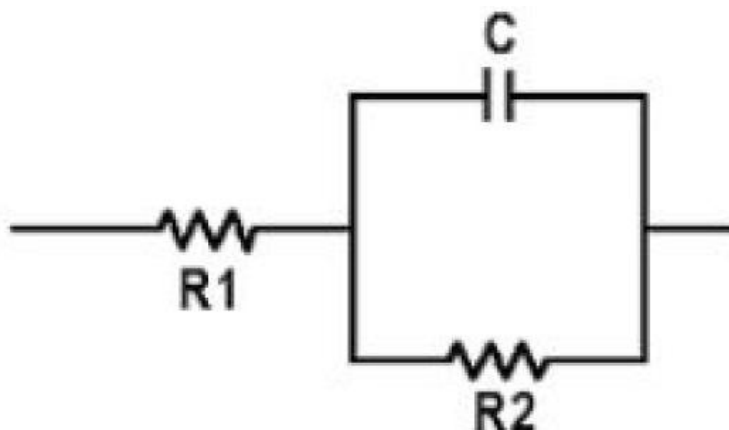


Рисунок 2.2 – Эквивалентная схема Рэндла для свинцово-кислотной аккумуляторной батареи

Общее сопротивление батареи состоит из активного сопротивления, а также индуктивного и емкостного. Схема и электрические значения различаются для каждой батареи.

R_1 – эквивалентное последовательное сопротивление;

R_2 – сопротивление переноса заряда;

C – двухслойный конденсатор.

Попытки измерения внутреннего сопротивления электрической батареи почти так же стары, как и она сама, и с течением времени было разработано несколько методов, которые используются до сих пор.

2.2 Метод измерения сопротивления нагрузкой постоянного тока

Омические измерения являются одними из старейших и надежнейших методов испытаний. Их смысл состоит в кратковременном (секунда или немного больше) разряде аккумуляторной батареи. Ток нагрузки для небольшого аккумулятора составляет 1А или меньше, а для большого, например, стартерного аккумулятора 50А и более. Вольтметр измеряет напряжение разомкнутой цепи без нагрузки, а затем проводится второе измерение уже с подключенной нагрузкой. Далее по закону Ома вычисляется значение сопротивления (разность потенциалов, деленная на силу тока).

Метод измерения нагрузки постоянного тока хорошо работает для больших стационарных аккумуляторных батарей и снимаемые омические показатели являются точными и повторяемыми.

Высококачественные контрольно-измерительные приборы позволяют снимать показания сопротивления в диапазоне от 10мкОм. Во многих гаражах для измерения сопротивления стартерных аккумуляторов используются тестеры на плёночноугольных резисторах, благодаря которым опытные автомеханики получают отличный инструмент для оценки необходимого параметра.

Однако этот метод имеет ограничение в том, что он объединяет резисторы R_1 и R_2 со схемы Рэндла в один резистор и игнорирует конденсатор (смотрите рисунок 3). “С” является компонентом эквивалентной схемы электрической батареи, принимая значение в 1,5 фарада за каждые 100Ач. По сути, метод измерения нагрузкой постоянного тока видит аккумулятор как резистор и может принять в расчет только активную составляющую электрохимического источника тока. Кроме того, этот метод получит аналогичные показания от хорошего аккумулятора, который заряжен частично, и от слабого, который заряжен полностью. Определение степени работоспособности и оценка емкости в этом случае не представляются возможными.

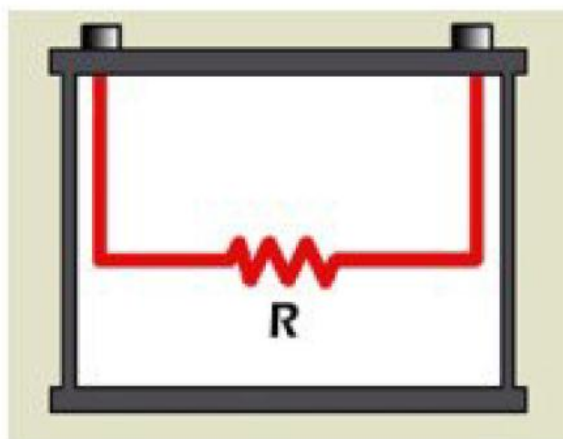


Рисунок 2.3– Метод измерения нагрузкой постоянного тока

Метод не показывает полного соответствия схеме Рэндла. R_1 и R_2 работают как одно активное сопротивление.

Существует и альтернативный метод двухуровневое измерение нагрузкой постоянного тока, когда применяются две последовательные разрядные нагрузки с различной силой тока и продолжительностью.

Сначала аккумулятор разряжается малым током в течение 10 секунд, а затем более высоким в течение трёх (рисунок 2.4); после, по закону Ома вычисляется значение сопротивления. Анализ напряжения при двух различных условиях нагрузки предоставляет дополнительную информацию об аккумуляторе, но полученные значения строго резистивные, и не раскрывают параметры степени работоспособности или емкости. Методы, использующие подключение нагрузки, являются предпочтительными для аккумуляторов, питающих нагрузку с постоянным током.

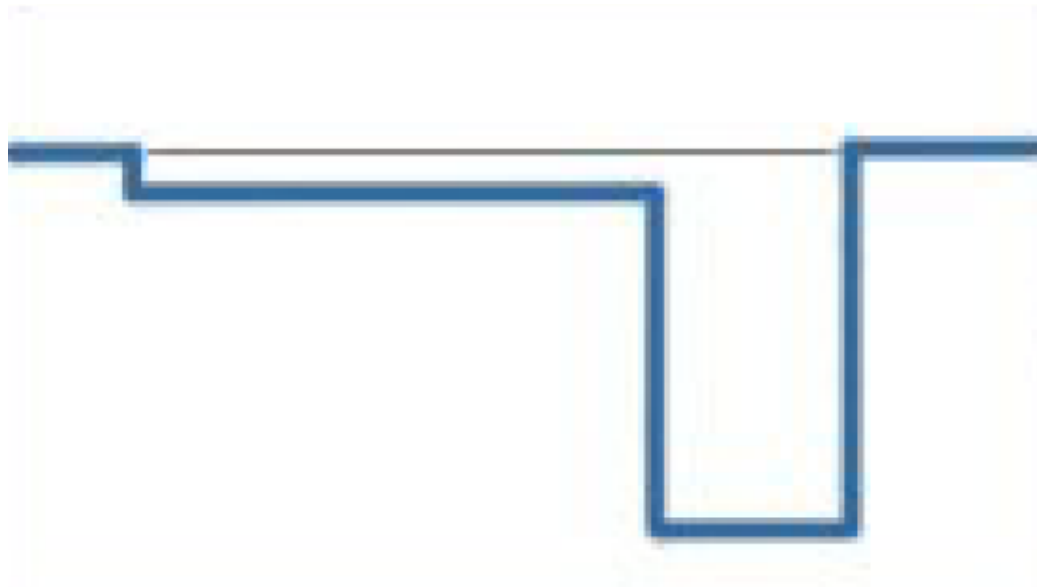


Рисунок 2.4 – Двухуровневая нагрузка постоянным током

Данный метод тестирования отвечает стандарту IEC 619511:2005 и обеспечивает реалистичные условия испытаний для многих аккумуляторов.

2.3 Метод измерения электрической проводимости переменным током

Измерение электрической проводимости для оценки стартерных аккумуляторов впервые было предложено в 1975 году Кейтом Чамплином, и заключалось в демонстрации линейной корреляции между нагрузочными испытаниями и проводимостью. При подключении нагрузки переменного тока с частотой около 90Гц, емкостное и индуктивное сопротивление соответствует 7090Ач свинцовокислотному аккумулятору, в результате чего возникает незначительная задержка фазы напряжения, которая сводит к минимуму реактивное сопротивление. (Частота возрастает для меньшего аккумулятора и, соответственно, уменьшается для большего). Измерители электрической проводимости переменным током обычно используются в автомобильных гаражах для измерения пускового тока. Одночастотный метод (рисунок 2.5) видит компоненты схемы Рэндала в качестве одного комплексного импеданса, который называется модуль Z .

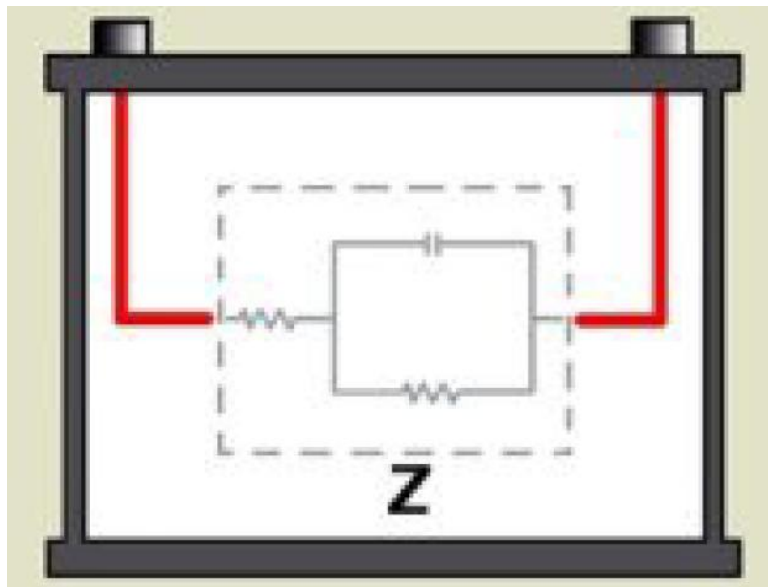


Рисунок 2.5 – Метод измерения электрической проводимости переменным током

Отдельные компоненты схемы Рэндла соединяются в один элемент и не могут быть измерены по отдельности.

Еще одним распространенным методом является тестирование с помощью частоты 1000Гц. Такая частота возбуждает аккумулятор и по закону Ома можно вычислить сопротивление. Следует отметить, что методы, использующие переменное напряжение, показывают другие значения в сравнении с методами, основанными на постоянном напряжении при измерении реактивного сопротивления, и оба подхода являются верными.

Например, литийионный элемент типоразмера 18650 имеет сопротивление около 36мОм с нагрузкой переменного тока частотой 1000Гц и примерно 110мОм с нагрузкой постоянного тока.

Поскольку оба вышеуказанных показания справедливы, но далеки друг от друга, потребитель должен взять во внимание специфику эксплуатации аккумулятора. Метод, использующий постоянный ток, дает ценные данные в разрезе применения с потребителями постоянного тока, например, нагревательными элементами или лампами накаливания, в то время как 1000Гц метод лучше отражает требования производительности, оптимизированные под питание различных цифровых устройств, таких как ноутбуки или мобильные

телефоны, которым, в первую очередь, важны емкостные характеристики аккумуляторов.

2.4 Электрохимическая импеданс спектроскопия

Научноисследовательские лаборатории уже много лет используют данный метод для того, чтобы оценивать характеристики электрических батарей. Но высокая стоимость оборудования, большая длительность испытаний и потребность в квалифицированных специалистах для расшифровки большого объема данных ограничили применение этой технологии лабораторными условиями. Она способна получать значения R_1 , R_2 и C из схемы Рэндла, однако корреляция этих данных в пусковой ток (ток холодной прокрутки) или оценку емкости требует комплексного моделирования.

2.5 Выбранная методика испытания аккумулятора

Точность измерительных приборов

Приборы должны обеспечивать возможность измерения значений напряжения и тока. Градуировка этих приборов и методы испытаний должны выбираться таким образом, чтобы гарантировать точность, установленную для каждого испытания.

Показания аналоговых приборов должны сниматься в последней трети градуированной шкалы.

Могут использоваться другие приборы, если они обеспечивают требуемую точность измерений.

Для измерения напряжения используют вольтметр класса точности 0,5 или выше. Сопротивление вольтметра должно быть не менее 1000 Ом/В (см. ГОСТ 30012.1)

Для измерения тока используют амперметр класса точности 0,5 или выше. Система амперметр - шунты - провода должна быть класса точности 0,5 или выше (см. ГОСТ 30012.1)

Для измерения температуры должны использоваться термометры с соответствующим диапазоном измерений, у которых цена деления не более 1 °С. Абсолютная точность этих приборов должна быть $\pm 0,5$ °С или выше.

Точность прибора для измерения времени должна быть $\pm 1\%$ или выше.

Точность прибора для измерения давления газа должна быть $\pm 1\%$ или выше.

Точность прибора для измерения объема газа должна быть $\pm 1\%$ или выше.

Подготовка аккумуляторов и батарей к испытаниям

Аккумуляторы или батареи должны подготавливаться к испытаниям в соответствии с инструкциями производителя. Все испытания должны проводиться на новых полностью заряженных аккумуляторах или батареях. При испытаниях они должны находиться в вертикальном положении, если не предполагается использовать их в другом положении, оговоренном производителем.

Примечание - Если иное не установлено производителем, аккумуляторы или батареи считают полностью заряженными, когда при заряде при постоянном напряжении, рекомендуемом производителем, наблюдаемый ток остается постоянным в течение 2 ч, с учетом изменения температуры на поверхности аккумулятора или батареи.

Испытание на ток короткого замыкания и внутреннее сопротивление

После подготовки аккумуляторы или батареи должны быть помещены в камеру температурой (20 ± 2) °С и выдержаны до тех пор, пока поверхность аккумуляторов или батарей не достигнет температуры, установленной в камере.

Разрядная характеристика $U = f(I)$ должна устанавливаться определением напряжения в двух точках на графике (рисунок 2.6) следующим образом.

а) Первая точка

Через 20 с разряда током $I_1 = 4I_{10} \dots 6I_{10}$ регистрируют напряжение и ток. Разряд должен быть прекращен максимум через 25 с.

Без повторного заряда и после выдержки в течение 2-5 мин при разомкнутой цепи определяют вторую точку.

б) Вторая точка

Через 5 с разряда током $I_2 = 20I_{10} \dots 40I_{10}$ регистрируют напряжение и ток.

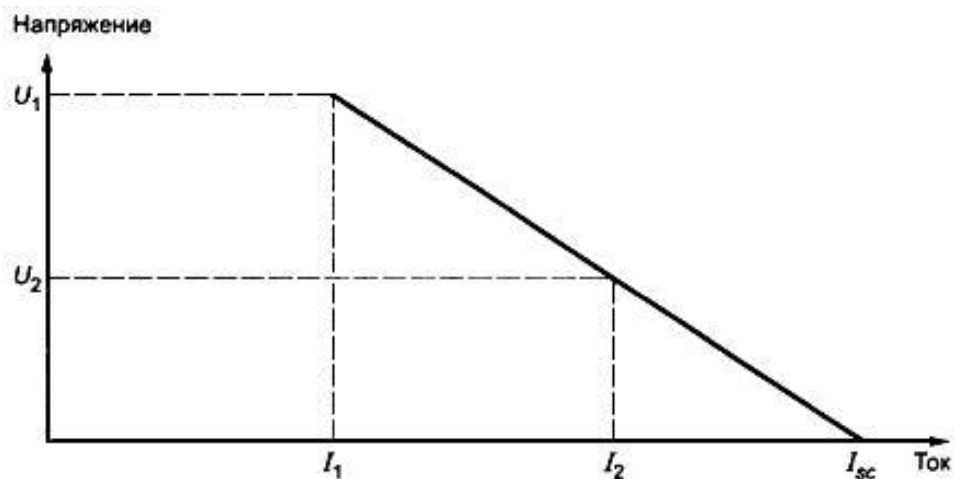


Рисунок 2.6 - Разрядная характеристика $U=f(I)$

Характеристику $U = f(I)$ линейно экстраполируют до 0. Точка пересечения указывает ток короткого замыкания. Может быть определено также внутреннее сопротивление.

В соответствии с рисунком 2.6 рассчитывают ток короткого замыкания и внутреннее сопротивление по формулам:

$$I_{sc} = \frac{U_1 I_2 - U_2 I_1}{U_1 - U_2}, \quad (2.1)$$

$$R_i = \frac{U_1 - U_2}{I_2 - I_1}, \quad (2.2)$$

Где U_1, U_2 - напряжение разряда в первой и второй точках, В;

I_1, I_2 - ток разряда в первой и второй точках, А.

Напряжение должно замеряться на выводах всех аккумуляторов или батарей, чтобы убедиться, что падение напряжения во внешней цепи не препятствует проведению испытания. Схема испытания приведена на рисунке 2.7.

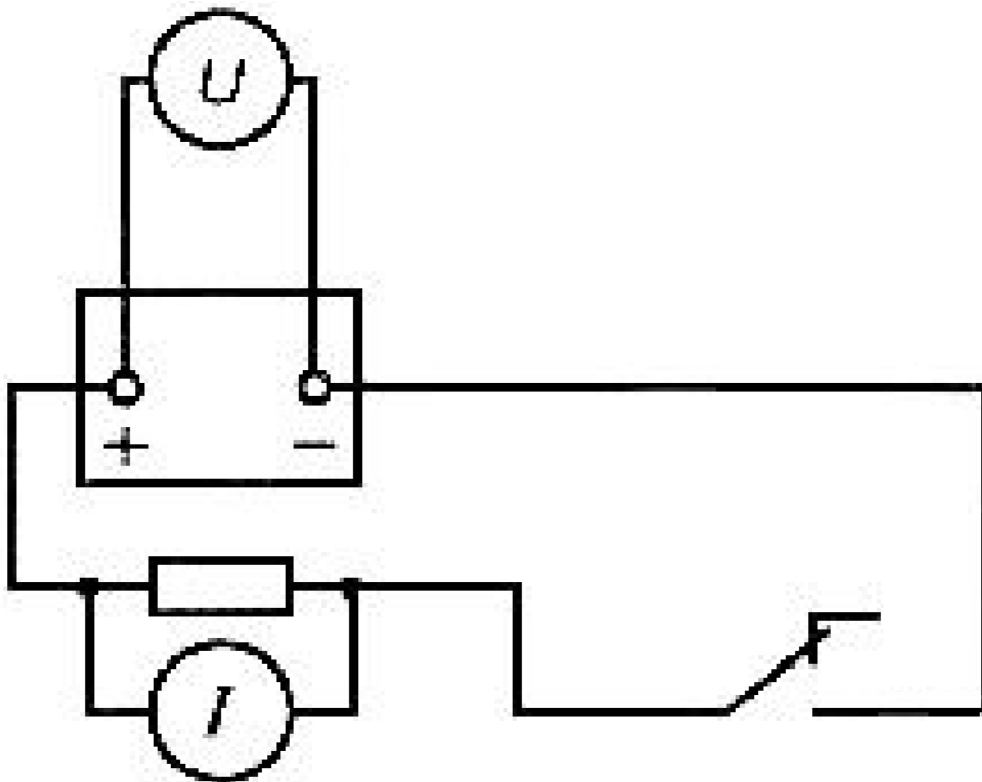


Рисунок 2.7 - Схема цепи испытания

Значения тока короткого замыкания и внутреннего сопротивления, полученные при испытании по схеме рисунка 1, относят к одному аккумулятору или батарее. Однако при расчете тока короткого замыкания и внутреннего сопротивления полной батареи необходимо учитывать сопротивление межэлементных соединений.

Данный метод испытаний дает информацию при стабильных условиях испытаний и не учитывает динамические реакции, например возникающие во время первых нескольких миллисекунд короткого замыкания. Результаты данного испытания имеют погрешность порядка $\pm 10\%$.

3 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования была выбрана малосурьмянистая аккумуляторная батарея 6СТ60, к которой подключалась нагрузка 0,1 Ом и производилось измерение падения напряжения на клеммах АКБ. На основании падения напряжения производился расчет внутреннего сопротивления.

Результаты исследований приведены на рисунках 3.1 – 3.5.

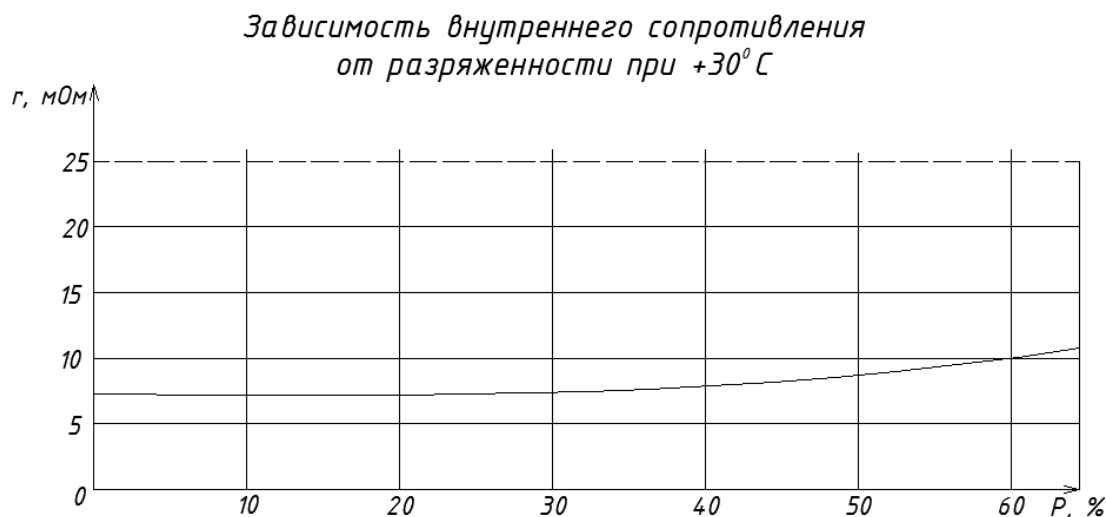


Рисунок 3.1 – Зависимость внутреннего сопротивления АКБ от разряженности при температуре электролита +30°С

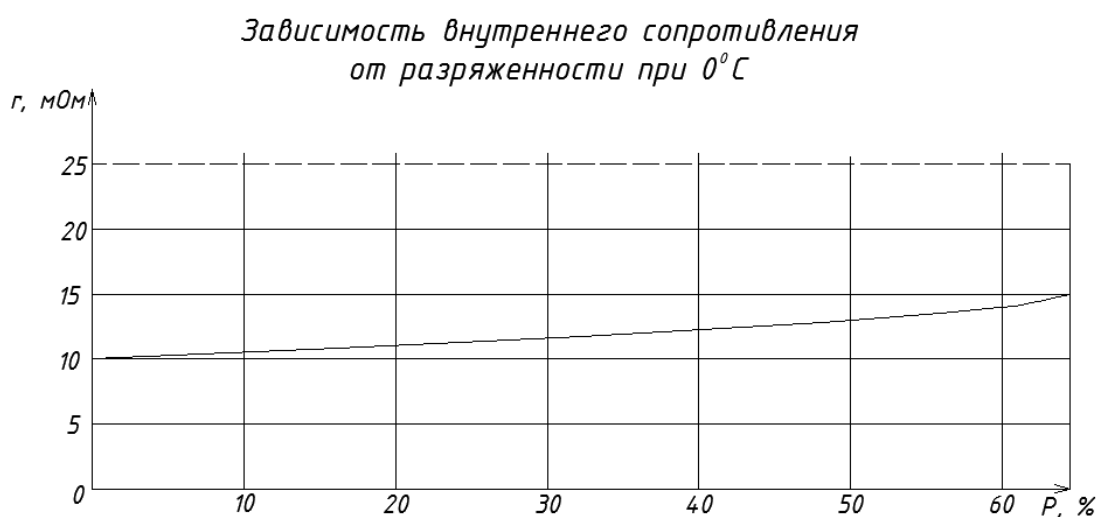


Рисунок 3.2 – Зависимость внутреннего сопротивления АКБ от разряженности при температуре электролита 0°С

*Зависимость внутреннего сопротивления
от разряженности при -20°C*

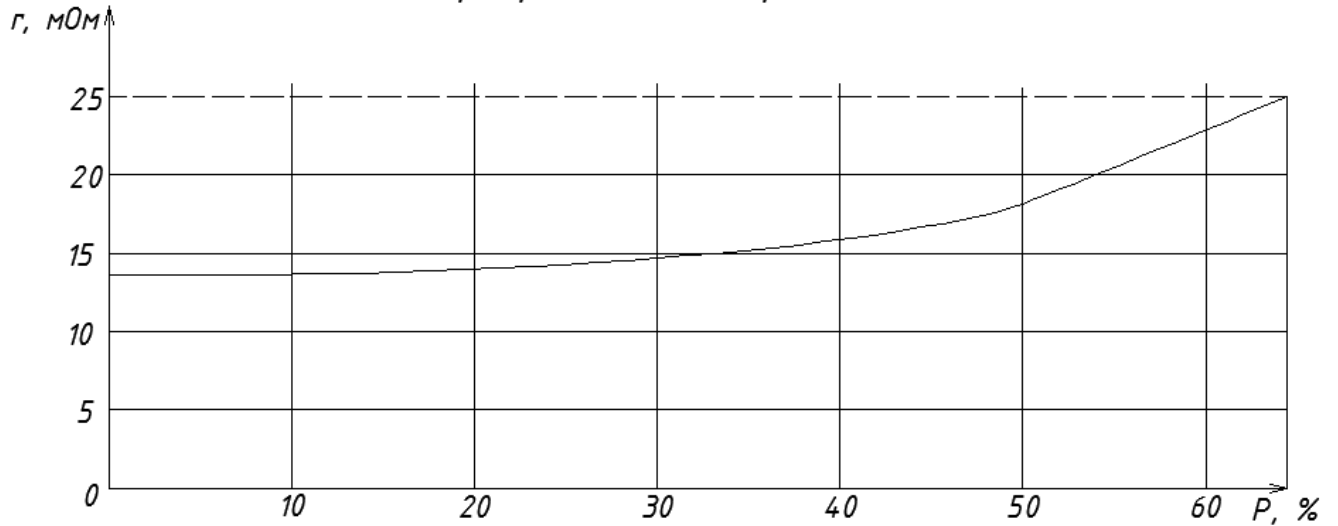


Рисунок 3.3 – Зависимость внутреннего сопротивления АКБ от разряженности при температуре электролита -20°C

*Зависимость внутреннего сопротивления
от разряженности при -37°C*

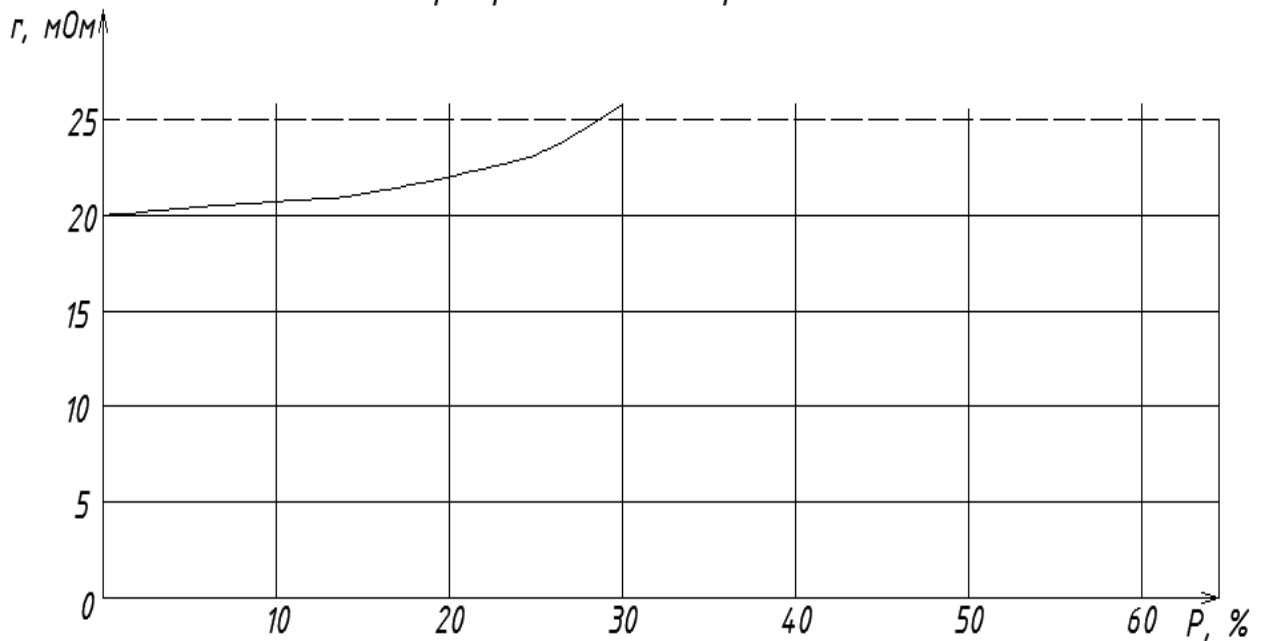


Рисунок 3.4 – Зависимость внутреннего сопротивления АКБ от разряженности при температуре электролита -37°C

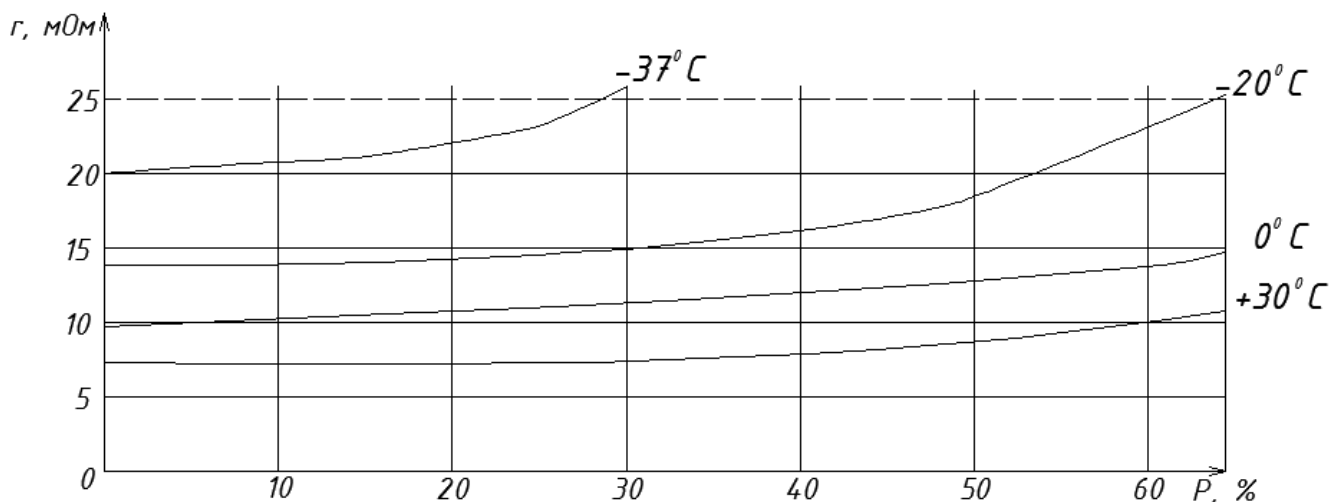


Рисунок 3.5 – Зависимость внутреннего сопротивления АКБ от разряженности и температуры

Из графиков видно, что увеличение степени разряда аккумуляторной батареи, а также снижение температуры электролита приводит к увеличению внутреннего сопротивления аккумулятора.

Т.к. от внутреннего сопротивления напрямую зависит максимальный ток, который может отдать батарея, то считается, что увеличение внутреннего сопротивления до 25 мОм может привести к неспособности батареи запустить двигатель.

При разряде аккумуляторной батареи при положительных температурах внутренне сопротивление меняется незначительно и не превышает 15мОм, что практически не сказывается на эксплуатационных качествах аккумулятора. Однако при отрицательных температурах разряд даже на 30% может привести к увеличению внутреннего сопротивления до 25 и более мОм, что может привести к отказу при пуске двигателя. Высокое внутреннее сопротивление отрицательно сказывается не только на пуске ДВС, но и на процессе последующего заряда, т.к. снижается ток и замедляются химические процессы в батарее.

Поэтому при эксплуатации АКБ при отрицательных температурах необходимо не допускать глубоких разрядов и периодически контролировать заряженность аккумулятора.

4 МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКОВ СЛУЖБЫ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

4.1 Факторы, влияющие на срок службы аккумуляторных батарей

Классификация факторов

Анализ литературных источников показал, что основные факторы, определяющие срок службы свинцовых стартерных аккумуляторных батарей, хранящихся с залитым электролитом, можно классифицировать по следующим признакам (рисунок 4.1):

- конструкционные, обусловленные особенностями конструкции как отдельных аккумуляторов, так и аккумуляторной батареи в целом;
- технологические, обусловленные особенностями технологии производства;
- организационно-технические, обусловленные организацией хранения и обслуживания аккумуляторных батарей, а также квалификацией обслуживающего персонала и состоянием технологического оборудования.

На первые две группы факторов нельзя оказать непосредственное влияние при эксплуатации аккумуляторных батарей.

Возможно только опосредованное воздействие через требования, предъявляемые заказчиком к продукции заводов, производящих АКБ.

Факторы же третьей группы существенно влияют на техническое состояние и срок службы АКБ в процессе их эксплуатации, в связи с чем их анализ

представляется наиболее значимым в контексте рассматриваемого вопроса.

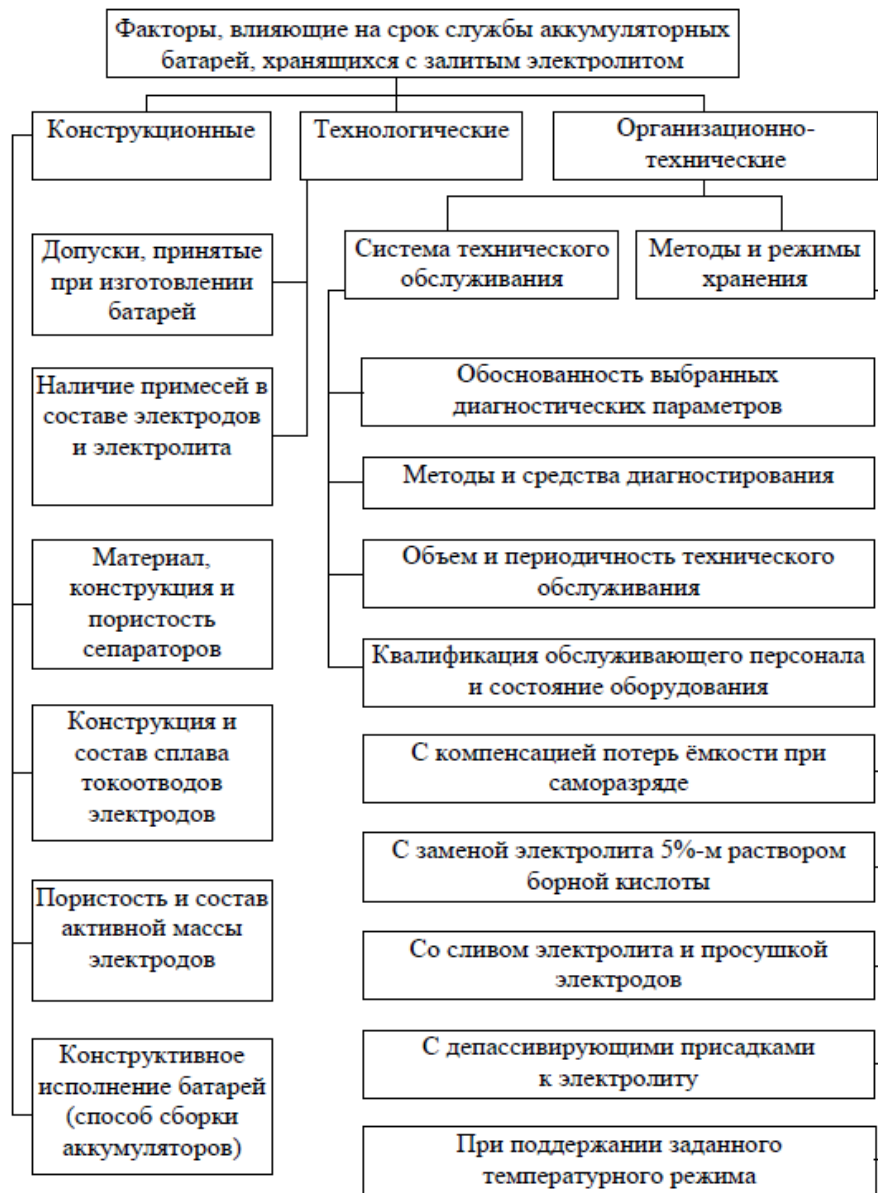


Рисунок 4.1 – Классификация факторов, определяющих срок службы аккумуляторных батарей, хранящихся с залитым электролитом

Методы и режимы хранения

В РФ установлен и применяется метод хранения батарей с компенсацией саморазряда, при котором саморазряд компенсируется в следующих режимах: постоянно – малыми токами; периодически – в зависимости от заданной степени заряженности или через директивно установленный период времени нахождения на хранении без учёта степени заряженности.

Подзаряд малыми токами не нашел широкого применения для аккумуляторных батарей, устанавливаемых на автомобили, так как для них характерна многотипажность парка автомобильных аккумуляторных батарей,

имеющих различные сроки службы, а также неодинаковые условия их работы в зависимости от группы эксплуатации машин.

При имеющемся штатном оборудовании (устройство для подзаряда малыми токами – УПМТ) затрудняется выбор оптимального режима подзаряда, так как необходим подбор батарей в группы по типам и по их техническому состоянию. В результате часть батарей перезаряжается, а часть – имеет постоянный недозаряд, что значительно сокращает их срок службы.

Существенный недостаток подзаряда малыми токами и в том, что при его применении требуется поддерживать в аккумуляторе положительную температуру, так как при отрицательных температурах внутреннее сопротивление батареи может увеличиться в 4 и более раза, в результате чего подзаряд малыми токами станет невозможным.

При компенсации саморазряда по степени заряженности крайне важно выбрать оптимальное значение допустимой степени заряженности батарей, так как авторами отмечается, что понижение степени заряженности аккумуляторов значительно ускоряет деструкцию их электродов. В работах приведены различные значения допустимой степени заряженности аккумуляторных батарей (от 50 до 75%), которые определяются ёмкостью, необходимой для гарантированного пуска двигателя. При этом влияние минимальной допустимой степени заряженности на срок службы батарей при хранении их с залитым электролитом не рассматривалось, то есть минимальная допустимая степень заряженности, позволяющая выслужить аккумуляторным батареям при хранении максимальный срок службы, не определена и научно не обоснована.

На сроки службы батарей существенно влияет способ их заряда. Анализ достоинств и недостатков способов заряда при постоянном напряжении и при постоянной силе тока, являющихся согласно основными для аккумуляторных батарей автомобильной техники. Оба способа инициируют процессы коррозии положительного токоотвода, скорость которых определяется параметрами зарядного режима.

Процессы коррозии в результате перезаряда можно исключить, если заряжать аккумулятор по закону ампер-часов

$$I_{\text{зар}} = A e \cdot e^t, \quad (4.1)$$

где

$I_{\text{зар}}$ – ток заряда, А;

$A e$ – количество ампер-часов, отданных к каждому моменту времени заряда, А·ч;

e – основание натурального логарифма;

t – время заряда, ч.

Однако сложность применяемого оборудования затрудняет использование данного способа заряда для стартерных батарей. По той же причине нецелесообразно применение и способа ступенчатого заряда.

В работах установлено, что заряд асимметричным током продлевает срок службы аккумуляторных батарей. Но исследование показало, что при этом способе заряда срок службы батарей не увеличивается, что противоречит выводам авторов работ.

Таким образом, разработка новых и улучшение известных способов заряда и зарядных устройств является перспективным направлением работы по продлению срока службы аккумуляторных батарей и требует дальнейших углубленных исследований.

В НИИСТА и некоторых других научно-исследовательских учреждениях проводились работы по определению возможности применения метода консервации стартерных аккумуляторных батарей, обработанных 5 %-м водным раствором борной кислоты, в том числе и в условиях войсковой эксплуатации. Результаты выполненных исследований показали, что:

- применение данного метода целесообразно на батареях, имеющих небольшой износ электродов (от 12 до 18 месяцев эксплуатации);
- батареи в процессе эксплуатации могут быть подвергнуты консервации этим методом на срок до 18 месяцев и возможна повторная консервация батарей;
- метод увеличивает календарный срок службы батарей на 25 % и более;
- батареи не требуют заряда перед сдачей в эксплуатацию после расконсервации.

Основными недостатками этого метода являются:

- высокая трудоемкость работ по консервации и расконсервации с необходимостью корректировки плотности электролита в аккумуляторах после расконсервации;
- большой расход дорогостоящих материалов; необходимость проведения природоохранных мероприятий;
- хранение батарей допускается только при положительных температурах.

В техническом отчете утверждается, что срок службы аккумуляторных батарей может быть продлен в результате применения средства "Импульс", являющегося водным раствором неорганических солей, способным уменьшить скорость коррозии положительных электродов. Но требуются дополнительные широкомасштабные исследования с целью определения эффективности предлагаемого средства, так как, применение различных добавок к электролиту не может принципиально изменить характер и скорость протекания анодной коррозии свинца токоотводов, обусловленной термодинамической неустойчивостью металлического свинца в условиях работы положительного электрода.

Хранение свинцового аккумулятора со сливом электролита и просушкой электродов рассматривалось в работах, и был сделан вывод, что хранить аккумуляторы со слитым электролитом более 2-х месяцев нецелесообразно, так как при большем сроке ухудшаются их электрические характеристики и снижается срок службы. Продолжительное хранение аккумуляторных батарей со слитым электролитом приводит к их преждевременному выходу из строя. Недостатками этого метода хранения являются большой расход дорогостоящих материалов, необходимость организации природоохранных мероприятий, высокая трудоемкость работ по консервации и расконсервации аккумуляторных батарей.

Известен метод хранения аккумуляторных батарей при низких температурах, при котором отпадает необходимость в проведении периодических зарядов в процессе хранения из-за отсутствия саморазряда.

Хранение аккумуляторных батарей при оптимальном температурном режиме рекомендуется от -15 до +5°C.

Применение этого метода целесообразно. Однако понижение температуры требует повышения плотности электролита в аккумуляторе, что в свою очередь приводит к увеличению скорости деструкции активной массы отрицательного электрода.

Рассматриваемый метод хранения батарей не применяется в войсках по следующим причинам: из-за трудности поддержания оптимального температурного режима; необходимости разогрева аккумуляторных батарей перед установкой на машины, с целью увеличения емкости, отдаваемой при стартерном разряде; из-за опасности размораживания батарей, имеющих большой износ аккумуляторов, в связи с падением плотности электролита в результате саморазряда.

Анализ состояния вопроса показал, что наибольшую готовность АКБ к применению обеспечивает метод хранения батарей с компенсацией саморазряда в режимах постоянной компенсации и компенсации по степени заряженности. При этом для повышения эффективности метода хранения аккумуляторных батарей с компенсацией саморазряда по степени заряженности и в целях увеличения их срока службы необходимо научно обосновать минимальную допустимую степень заряженности аккумуляторов, при достижении которой батареи следует отправлять на заряд.

4.2 Диагностирование и техническое обслуживание аккумуляторных батарей при хранении с залитым электролитом

Диагностирование аккумуляторных батарей проводится в процессе их хранения, при заряде или разряде или путем организации специальных тестовых воздействий.

Для объективной оценки работоспособности аккумулятора необходимо знать потери ёмкости при саморазряде, состояние активной массы и токоотводов электродов.

Состояние аккумуляторных электродов оказывает определяющее влияние на величину потери ёмкости при саморазряде. Понятие "состояние активной массы электродов" включает в себя и такую характеристику, как степень заряженности. Если аккумулятор неработоспособен, то надо, во-первых, определить его состояние – "заряжен – разряжен", а затем при необходимости уточнить природу дефекта.

Согласно классификации, принятой в работе, дефекты по механизму влияния на аккумулятор разбиваются на два больших класса:

- дефекты, уменьшающие площадь истинной поверхности электродов;
- дефекты, увеличивающие ток утечки.

Но, прежде всего, необходимо определить степень заряженности аккумуляторов, существенно влияющую на скорость развития процессов, ограничивающих их срок службы.

Все диагностические параметры условно можно систематизировать по трем направлениям:

- определению степени заряженности;
- поиску дефектов, уменьшающих площадь истинной поверхности электродов;
- поиску дефектов, увеличивающих ток утечки.

Производителями и пользователями аккумуляторных батарей уделяется большое внимание созданию и внедрению принципиально новых способов и устройств диагностирования. Это обусловлено тем, что существующие в том числе и штатные приборы, применяемые при диагностировании аккумуляторных батарей, и средства диагностирования, нашедшие массовое применение на автотранспортных предприятиях, несовершенны и не обеспечивают необходимой точности измерений. Так, например, при измерении плотности электролита ареометр дает погрешность до 10%.

Кроме того, диагностирование аккумуляторных батарей может проводиться также и при их разборке. Цель диагностирования в этом случае – определить процессы, протекающие в свинцовом аккумуляторе, в первую очередь на его электродах, и приводящие к отказу аккумулятора. То есть найти причины

дефектов, уменьшающих площадь активной поверхности электродов, увеличивающих ток утечки, повышающих внутреннее сопротивление аккумулятора.

Согласно ОСТ 16 0.686.354–76 для определения фазового состава активной массы аккумуляторных электродов применяется многоступенчатый процесс, состоящий из заданной последовательности химических реакций со специальными реагентами (селективными растворителями). В ходе этих химических реакций анализируемое вещество подвергается также и ряду физических воздействий, к примеру, – нагреванию. Затем взвешивается остаток (химический состав его считается известным) и по аналитическим зависимостям, представленным в отраслевом стандарте, определяется процентное содержание искомого вещества в анализируемом образце. В связи с этим данный метод диагностирования позволяет определять состав активной массы лишь косвенным путем, так как отсутствуют прямые измерения элементного состава, а ошибка при определении химического состава вещества электродов может быть достаточно велика.

Существующие же современные методы спектрального анализа элементного состава и структуры поверхности различных материалов для определения состава активной массы электродов, процессов, протекающих на электродах свинцового аккумулятора и приводящих к его отказу, не применялись и в литературе не рассматривались.

Опыт эксплуатации АКБ показывает, что зависимость их срока службы от качества диагностирования и технического обслуживания очень велика и по прогнозам специалистов сохранится еще длительное время. Поэтому по рассмотренным выше причинам для аккумуляторных батарей в настоящее время применяется принудительно-профилактическая система технического обслуживания.

Работы, проводимые при техническом обслуживании хранящихся с залитым электролитом аккумуляторных батарей, и их периодичность директивно определены руководящими документами. В других источниках даны лишь

отдельные рекомендации по объёму и периодичности работ при техническом обслуживании батарей.

Сроки службы аккумуляторных батарей при существующей системе диагностирования и технического обслуживания хранящихся батарей являются предельными и достижимыми только при строгом соблюдении периодичности и полном выполнении объема установленных работ.

Вместе с тем продление сроков службы батарей возможно как за счёт внедрения нового оборудования для их диагностирования, так и при выборе рационального объёма работ и их периодичности при техническом обслуживании.

Влияние особенностей конструкции аккумулятора на процессы его старения

Сроки службы и хранения аккумуляторных батарей, залитых электролитом, определены при проведении исследовательских работ и в настоящее время составляют 4–5 лет.

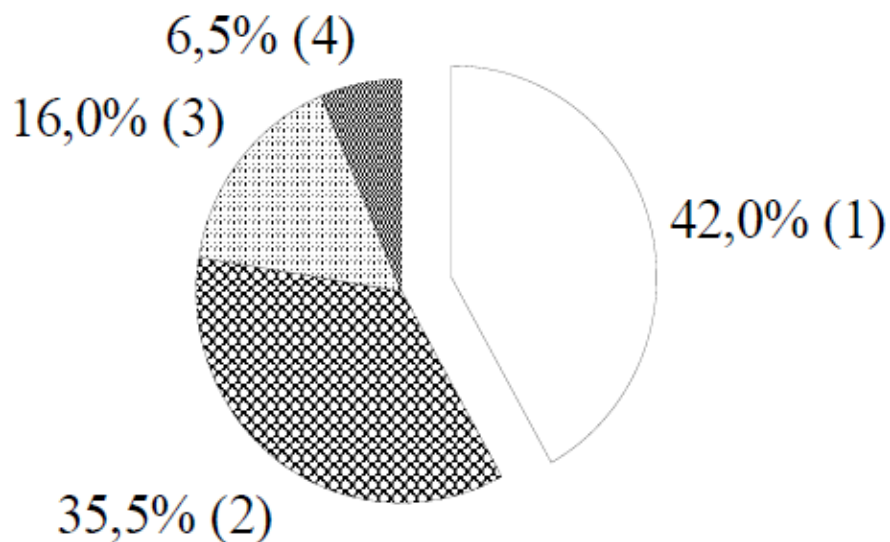
На срок службы батарей согласно определяющее влияние оказывают следующие процессы и факторы:

- коррозия токоотводов положительных электродов;
- оплывание активной массы положительных электродов;
- качество сепараторов;
- особенности конструкции блока электродов.

Для отечественных батарей обычной конструкции, устанавливаемых на автомобиль, имеет место соотношение числа различных неисправностей в соответствии с рисунком 4.2. При этом образование и развитие отдельных неисправностей свинцовых аккумуляторов протекает в их тесной взаимосвязи.

Основные неисправности аккумуляторов так или иначе связаны с процессами, протекающими на их электродах, то есть с процессами старения металлов, под которыми следует понимать "...изменение механических, физических и химических свойств металлов и сплавов, обусловленное термодинамической неравновесностью исходного состояния и постепенным

приближением к равновесному состоянию в условиях достаточной диффузной подвижности атомов".



1 – коррозия токоотводов положительных электродов; 2 – оплывание активной массы; 3 – разрушение сепараторов; 4 – прочие неисправности

Рисунок 4.2 – Основные причины отказов отечественных свинцовых стартерных аккумуляторных батарей

Поэтому можно утверждать, что при хранении с залитым электролитом аккумулятор выходит из строя в результате сложного неуправляемого и необратимого процесса – старения аккумулятора, а коррозия токоотводов положительных электродов – его наиболее характерное проявление.

Продление срока службы до пяти лет свинцовых стартерных батарей обычной конструкции даже для условий малоинтенсивной эксплуатации, характерной при использовании автомобиля, технически невозможно при существующей системе диагностирования и технического обслуживания батарей. При этом предельные значения сроков службы свинцовых батарей, хранящихся с залитым электролитом, определенные разными авторами при проведении исследовательских работ, хорошо согласуются друг с другом.

Выполненный анализ позволяет сделать следующие выводы:

- срок службы батарей, хранящихся с залитым электролитом, при существующей системе диагностирования и технического обслуживания не превышает 5 лет;

- отказ батарей происходит в результате процесса старения их аккумуляторов, представляющего совокупность нескольких необратимых процессов,

скорость протекания которых определяется рядом физико-химических и эксплуатационных факторов.

В связи с этим представляется целесообразным более подробно рассмотреть процессы, протекающие на электродах свинцовых аккумуляторов при их хранении с залитым электролитом.

4.3 Физические основы процесса старения свинцового аккумулятора

Работа АКБ основана на теории "двойной сульфатации", согласно которой состав двуокиси свинца точно соответствует стехиометрической формуле PbO_2 . Однако состав этого соединения зависит от вида кристаллической модификации, способа ее получения, состава контактирующего раствора и т.п.

Данные о составе двуокиси свинца весьма противоречивы. Многочисленные попытки получить двуокись, точно соответствующую формуле PbO_2 , не привели к успеху. Во всех образцах, которые, в частности, анализировались в работах, содержание кислорода не превышало 98% от теоретического значения. Таким образом, термодинамическая теория двуокисносвинцового электрода, основанная на предположении о постоянстве состава окисла и точном соответствии его формуле PbO_2 , является приближенной.

Вместе с тем, как показал проведённый анализ литературных источников, исследованию процессов, протекающих в бездействующем аккумуляторе, учёными уделено сравнительно мало внимания.

Снижение степени заряженности при хранении аккумулятора в результате его саморазряда вызывает необходимость периодического заряда с целью восстановления работоспособности. При этом циклирование происходит по схеме "саморазряд – заряд". Без периодического заряда аккумулятора, то есть без компенсации потерь емкости при саморазряде, отказ наступает раньше – в пределах 6 месяцев такого режима хранения.

Основные реакции саморазряда активной массы положительного и отрицательного электродов являются следствием зарядообразующих процессов.

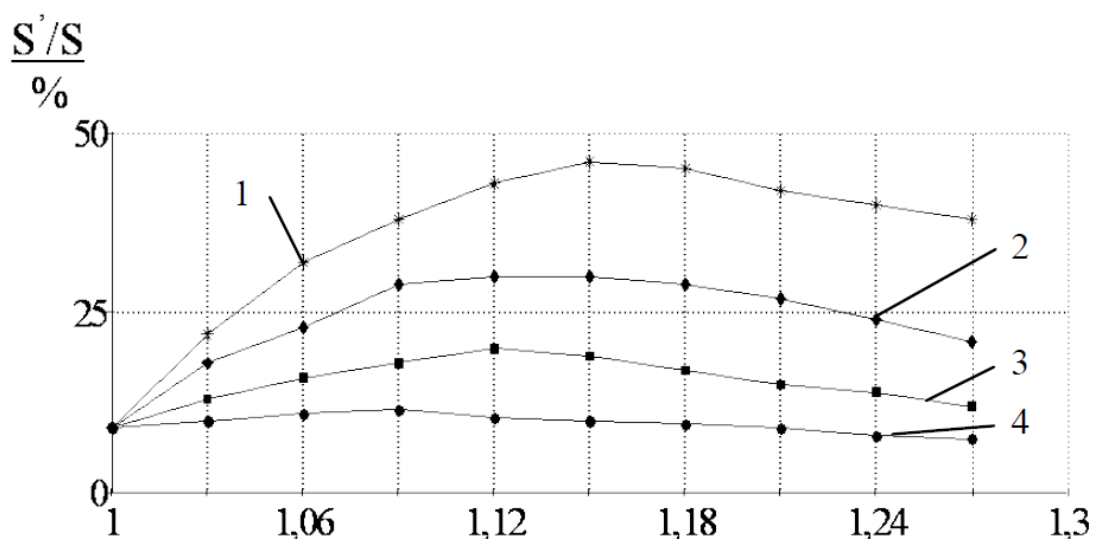
Большинство исследователей считает, что скорость саморазряда положительного электрода столь мала по сравнению со скоростью саморазряда отрицательного электрода, что ею можно практически пренебречь.

Скорость саморазряда положительного электрода существенно зависит от концентрации серной кислоты в её водном растворе и имеет резко выраженный максимум, положение которого отличается у различных сплавов, используемых при литье электродных токоотводов (рисунок 4.3). Для области концентраций кислоты, используемой в стартерных батареях, саморазряд положительных электродов аккумуляторов увеличивается с уменьшением плотности электролита.

Саморазряд изолированной двуокиси свинца обусловлен реакцией



скорость которой возрастает с уменьшением концентрации H_2SO_4 в электролите.



S – площадь поверхности положительного электрода;

S' – площадь сульфатированной поверхности положительного электрода.

Время выдержки: 1 – 16 недель; 2 – 8 недель; 3 – 4 недели; 4 – 2 недели.

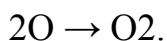
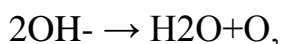
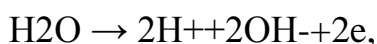
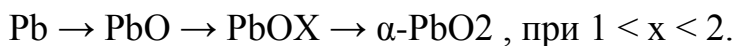
Рисунок 4.3 – Зависимость скорости сульфатации активной массы положительных электродов от плотности электролита и времени выдержки при температуре +350С

Поскольку электролит имеет ограниченный доступ к токоотводу, образование сульфата свинца существенно тормозит протекание реакций саморазряда. С уменьшением концентрации серной кислоты возрастает растворимость сульфата свинца и, следовательно, увеличивается скорость саморазряда положительного электрода.

Различный характер зависимости растворимости сульфатов свинца и сурьмы от концентрации серной кислоты обуславливает экстремальную зависимость скорости саморазряда положительного электрода, представленную в соответствии с на рисунке 4.3. Для свинцово-сурьмяных сплавов с содержанием сурьмы от 2 до 8%, применяемых при изготовлении токоотводов аккумуляторов батарей обычной конструкции, экстремум скорости сульфатации положительного электрода находится в диапазоне плотностей электролита от 1,1 до 1,2 г/см³.

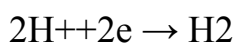
Коррозия положительного токоотвода обусловлена термодинамической нестабильностью свинца и свинцовых сплавов в области потенциалов, реализующихся на двуокисном свинцовом электроде. Принципиальный характер процессов, вызывающих коррозионное разрушение, значительно затрудняет возможность эффективной борьбы с ними.

Продукты окисления образуются в результате постепенного внедрения кислорода в кристаллическую решетку металла по схеме



Причем все основные процессы протекают в твердой фазе, хотя допускается возможность частичного окисления металла в результате проникновения электролита между кристаллами и агломератами. В диапазоне изменения плотности электролита в свинцовом аккумуляторе с повышением концентрации серной кислоты в электролите скорость коррозии положительного токоотвода уменьшается.

Растворение свинца в электролите при саморазряде отрицательного электрода обусловлено протеканием следующих реакций



Как показывают исследования, повышение плотности электролита ρ в аккумуляторе с 1,27 до 1,32 г/см³ приводит к росту скорости саморазряда отрицательного электрода приблизительно на 40%. Наличие примесей различных металлов на поверхности отрицательного электрода оказывает значительное влияние на скорость растворения свинца вследствие изменения величины водородного перенапряжения.

Практически все металлы, встречающиеся в качестве примесей в аккумуляторном сырье или вводимые в виде специальных добавок, обладают меньшим значением перенапряжения выделения водорода, чем чистый свинец.

Поэтому их присутствие на поверхности отрицательного электрода даже в весьма малом количестве приводит к значительному возрастанию скорости саморазряда. Чем ниже водородное перенапряжение на металле, тем более вредным оказывается его действие.

В аккумуляторе процессы саморазряда его электродов и коррозия положительного токоотвода взаимосвязаны. Так, при более высоких плотностях электролита скорость саморазряда будет определяться процессами на отрицательном электроде. Но по мере растворения свинца его активной массы и снижения в результате этого концентрации водного раствора серной кислоты скорость растворения свинца отрицательного электрода уменьшается при одновременном увеличении скорости саморазряда положительного электрода. Причем в рабочем интервале изменения плотности электролита аккумулятора (от 1,10 до 1,30 г/см³) с ее понижением интенсивнее происходит саморазряд положительного электрода, что вызывает увеличение концентрации воды в электролите и ведет к интенсивному образованию кислорода на поверхности положительного электрода. При этом из-за стехиометрического недостатка кислорода в двуокиси свинца положительного электрода кислород внедряется в кристаллическую решетку активной массы, а затем в твердой фазе вступает в реакцию со свинцом положительного токоотвода, приводя к его разрушению.

Скорость протекания рассмотренных процессов существенным образом зависит от температуры хранения аккумуляторов и наличия в них активных материалов, то есть пористости электродов и концентрации водного раствора серной кислоты.

Температура хранения. Чем она выше, тем интенсивнее идут процессы саморазряда и коррозии. Для одной природно-климатической зоны, с учётом заданных Руководством условий хранения, температура не может оказывать дифференцированного влияния на срок службы батарей, а оказывает лишь только обобщающее интегральное влияние.

Пористость электродов задается конструкцией аккумулятора. Чем выше пористость, тем лучше массогабаритные показатели батарей, но интенсивнее

саморазряд аккумуляторов и коррозия положительного токоотвода, а, значит, меньше срок службы батарей.

Номинальная плотность электролита выбирается из условия получения максимальной ёмкости аккумулятора при оптимальных значениях его электрических и эксплуатационных характеристик. Чем выше концентрация серной кислоты в электролите, тем интенсивнее саморазряд отрицательного электрода, но медленнее протекает коррозия положительного токоотвода. Повышенная плотность электролита приводит к оплыванию активной массы отрицательного электрода и разрушению его токоотводов, что значительно (от 10 до 20%) снижает срок службы аккумулятора. В связи с этим для каждой природноклиматической зоны в зависимости от средней годовой температуры и влажности воздуха эмпирическим путем определено оптимальное значение величины номинальной плотности, обеспечивающее наибольший срок службы аккумуляторов.

Степень заряженности аккумулятора. Интенсивность коррозии положительного токоотвода возрастает при разряде аккумулятора. В связи с этим ее можно регулировать поддержанием рациональной допустимой степени заряженности аккумулятора при хранении. При этом минимальной допустимой степенью заряженности (м.д.с.з.) аккумулятора будем считать такую заданную степень заряженности, при которой старение аккумулятора, хранящегося с залитым электролитом, происходит со скоростью, позволяющей ему выслужить директивно установленные сроки службы. Однако рациональная величина минимальной допустимой степени заряженности, позволяющая выслужить аккумулятору при хранении максимальный срок службы, до сих пор не определена и научно не обоснована.

В литературных источниках рассматривались процессы старения аккумуляторных электродов, протекающие на их поверхности, но несовершенство экспериментальных средств не позволило осветить достаточно глубоко суть многих явлений. По этой же причине работ, посвященных исследованию протекания процессов старения на поверхности электродов аккумулятора на молекулном уровне, практически не опубликовано.

С целью продления срока службы аккумуляторов необходимо установить процессы, протекающие на их электродах, особенно на границе между электролитом и поверхностью активной массы, где собственно и происходит зарядообразование и протекают реакции саморазряда его электродов.

Особый интерес представляет вопрос влияния токопрохождения на срок службы свинцового аккумулятора, и, в частности, его положительного электрода. Этот вопрос возникает в связи с тем, что срок службы аккумуляторных батарей (в годах) как при эксплуатации на машинах, так и при хранении батарей, залитых электролитом, практически одинаков.

Причины деструкции положительного токоотвода аккумулятора, циклирование которого происходит по схеме "разряд – заряд", принципиально отличаются от процессов, имеющих место при циклировании по схеме "саморазряд – заряд". Хотя в обоих случаях аккумуляторы выходят из строя в основном из-за коррозии положительного токоотвода и оплывания его активной массы. При интенсивной работе за срок службы через аккумулятор протекает заряд в десятки и сотни тысяч ампер-часов, а при хранении – только в сотни и тысячи ампер-часов.

Большой интерес представляют процессы обратимой и необратимой или "вредной" сульфатации, характеризующие:

первая – работоспособность аккумулятора, вторая – его выход из строя.

Предварительный анализ показал, что распределение токовой нагрузки положительного электрода аккумулятора без учёта токоотводов принципиально отличается от реального. Используемое для объяснения физической модели разрушения положительного токоотвода токораспределение во многом противоречиво. Так, например, максимальной токовой нагрузке по высоте положительного электрода аккумулятора при учете проводимостей сплава рамки токоотвода, активной массы и электролита должна подвергаться верхняя часть электрода. Кроме того, упомянутая выше модель деструкции положительного токоотвода рассматривалась для свинцового аккумулятора, циклирование которого происходило по схеме "разряд – заряд", но процессы,

протекающие при таком циклировании, принципиально отличаются от процессов при циклировании по схеме "саморазряд – заряд".

Для анализа токопрохождения при саморазряде свинцового аккумулятора необходимо выполнить теоретическое исследование процессов старения свинцового аккумулятора.

4.4 Причины разрушения решётки положительного токоотвода

Согласно теории "двойной сульфатации" протекание потенциалообразующих процессов в аккумуляторе определяется количеством участвующей в них серной кислоты, в связи с чем целесообразно проведение исследования приэлектродного слоя электролита в реальных аккумуляторах.

В ходе выполнения исследований нами были проанализированы причины выхода из строя аккумуляторов, хранившихся с залитым электролитом, по литературным источникам и непосредственно при разборке отказавших батарей (было разобрано и осмотрено свыше 60 аккумуляторов, хранившихся с залитым электролитом и выслуживших установленный срок службы).

Установлено, что практически все аккумуляторы, достигшие предельного состояния, имели коррозию положительного токоотвода. Причем наиболее подверженной коррозии оказалась нижесредняя часть решетки токоотвода, зачастую приводящая к полному разрушению решётки, в результате чего часть активной массы положительного электрода отделялась от токоотвода и в виде шлама оседала на дно аккумулятора.

При хранении аккумулятора образуется некий слой электролита, прилегающий к поверхности электродов (назовем его приэлектродным). Приэлектродный слой – совокупность слоев электролита, находящихся в непосредственном взаимодействии с поверхностью электрода (прямой контакт атомов и молекул, взаимодействие полей и т.п.).

Рассмотренные особенности характера размещения на положительном электроде участков с наибольшим коррозионным разрушением решётки токоотвода могут быть объяснены исходя из следующих соображений.

Реакции саморазряда отрицательного и положительного электрода протекают по всей их поверхности. Так как диаметр пор активной массы сравним с величиной кристаллов сернокислого свинца, то доступ свежего электролита в поры затрудняется. Плотность электролита в порах электродов уменьшается за счет образования воды на положительном электроде и за счет уменьшения количества молекул серной кислоты (ее концентрации) в водном растворе на отрицательном электроде.

Свинцовый стартерный аккумулятор обычной конструкции выполнен с плотной посадкой блока электродов в ячейку моноблока батареи. В связи с этим к поверхности электрода имеет доступ лишь ограниченное количество электролита, содержащееся в порах сепаратора, так как в аккумуляторах обычной конструкции свободного электролита (вне пор электродов и сепараторов), за исключением верхнего и придонного слоев, нет. Скорость диффузии молекул серной кислоты из верхнего (выше блока электродов) и придонного (ниже блока электродов) слоев электролита к поверхности электродов будет в значительной мере определяться конструкцией и материалом сепараторов.

Через определенное время плотность слоя электролита, непосредственно контактирующего с электродами, в результате реакций саморазряда снижается на какую-то величину и становится отличной от плотностей электролита верхнего и придонного слоев.

Молекулы серной кислоты электролита верхнего слоя начинают под действием сил межмолекулярного (межатомного) взаимодействия и гравитации диффундировать в приэлектродный слой. Молекулы серной кислоты придонного слоя электролита аккумулятора также диффундируют в приэлектродный слой, но скорость этого процесса, так как гравитация ему препятствует, ниже, чем для молекул верхнего слоя.

При таком пополнении серной кислотой плотность электролита по высоте столба приэлектродного слоя распределяется неравномерно. Причем в верхней части электрода она выше, чем в его нижней части.

В силу отмеченного характера диффузии электролита, в области ниже средней части положительного электрода аккумулятора образуется зона электролита с меньшим значением плотности и увеличивается скорость коррозии положительного токоотвода. Именно такое распределение электролита в приэлектродном слое по высоте положительного электрода определяет характерный вид разрушения его токоотвода.

В случае изготовления решетки положительного электрода из свинцовокальциевого сплава, токоотвод практически не разрушается в течение всего срока службы, однако активная масса в его ниже средней части подвержена наибольшему разрушению (рисунок 4.4)



Рисунок 4.4 – Состояние положительного электрода аккумулятора батареи 6СТ-50, выслужившего установленный срок службы

Кислород, выделяющийся на поверхности диоксидной свинцовой активной массы по рассмотренному ранее механизму, диффундирует в поры активной массы в нижней части положительного электрода и частично выходит через поры сепаратора в верхний слой электролита. Но скорость диффузии кислорода из нижесредней части аккумулятора в поры активной массы положительного электрода будет больше, чем скорость диффузии через поры сепараторов, в результате которой он выходит на поверхность электролита, что и приводит к существующему характеру коррозионного разрушения положительного токоотвода.

Но в предлагаемой схеме деструкции токоотвода положительного электрода требуют уточнения некоторые физико-химические процессы, протекающие в свинцовом аккумуляторе, хранящемся с залитым электролитом.

С учетом вышеизложенного целесообразно провести экспериментальное исследование и установить усреднённое значение разности плотностей электролита поверхностного и приэлектродного слоев, что позволит определить причины и объяснить характер деструкции положительного токоотвода.

Отметим, что именно выбранный режим хранения с компенсацией саморазряда должен во многом определять значение разности между плотностями верхнего, придонного и приэлектродного слоев электролита, а, значит, характер и скорость деструкции решётки токоотвода положительного электрода аккумулятора.

Исходя из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- Поверхностный процесс зарядообразования согласно общепринятой теории "двойной сульфатации" не обеспечивает существующую фактическую емкость, отдаваемую аккумуляторами при разряде.

- Причиной существующего характера разрушения положительного токоотвода аккумулятора с залитым электролитом является то, что плотность электролита приэлектродного слоя распределяется по высоте аккумуляторных электродов неравномерно (снижается в нижесредней части), чем и объясняется ускоренная деструкция нижесредней части положительного токоотвода.

- Срок службы аккумуляторных батарей при хранении с залитым электролитом может быть увеличен в случае поддержания их степени заряженности на уровне не ниже 85–90% от номинальной емкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной выпускной квалификационной работе проведен анализ научно-технической литературы по устройству кислотно-свинцовых аккумуляторных батарей; проведен анализ научно-технической литературы по способам измерения внутреннего сопротивления АКБ и выбран способ измерения путем фиксации падения напряжения при заданном токе разряда.

Проведено исследование зависимости внутреннего сопротивления автомобильных аккумуляторных батарей от степени заряженности и температуры, выявлено, что при увеличении степени разряженности и понижении температуры электролита увеличивается внутреннее сопротивление батареи.

Рассмотрены методы увеличения срока службы аккумуляторных батарей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий, В.С. Химические источники тока [Текст] / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
2. Гельфман, М.И. Химия [Текст]: учебник для вузов. 3-е изд., стер. /М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб.: Издательство «Лань», 2003. – 480 с.
3. Дасоян, М.А. Производство электрических аккумуляторов [Текст]: уч.пособие / М.А. Дасоян, В.В. Новодережкин, Ф.Ф. Томашевский; под ред.М.А. Дасояна. – М.: Высшая школа, 1965. – 468 с.
4. Химия [Текст]: уч. пособие / под ред. В. В. Денисова. – М.: ИКЦ«МарТ»; Ростов н/Д: Издательский центр «МарТ», 2003. – 464 с.
5. Калашников, С.Г. Электричество [Текст]: уч. пособие / С.Г. Калашников. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 624 с.
6. Акимов, С.В. Электрооборудование автомобилей [Текст]: учебник длявузов / С.В. Акимов, Ю.П. Чижков. – М.: ЗАО КЖИ «За рулем», 2003. – 384 с.
7. Ипполитов, Е.Г. Физическая химия [Текст]: учебник для студ. высш.учеб. заведений / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков; под общ. ред.Е. Г. Ипполитова. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 448 с.
8. Болотовский, В.И. Эксплуатация, обслуживание и ремонт свинцовыхаккумуляторов / В.И. Болотовский, З.И. Вайсгант. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1988. – 208 с.
9. Вайнел Дж. Аккумуляторные батареи. М.— Л., Госэнергоиздат, 1960, 480 с. с ил.
10. Тверитинов Е. П. Электрические аккумуляторы. СПб., 1988, 152 с. с ил.
11. Чиколев В. Н. Электрические аккумуляторы. СПб., 1986, 184 с. с ил.
12. Лидоренко Н. С. Химические источн. тока и физич. преобразователи энергии.— Сб. «Электротехнич. промышл. СССР», М., Информстандарт электро, 1987, с. 76—92.
13. Дасоян М. А. Химические источники тока. Л., «Энергия», 1969, 587 с. с ил.

14. Афанасьев М. Ф., Пастушков С. Х. Состояние и персп. развитие тягов, аккумуля.— Сб. «Исслед. в обл. хим. ист. тока», вып. 2, Изд. Саратовского универс., 1991, с. 3—15.
15. Долецалек Ф. Теория свинцового аккумулятора. Л.—М., ОНТИ, 1984, 155 с. с ил.
16. Беренд В. В., Дмитренко В. Е. Общие закономерн. распред. тока в электродах источн. тока.— «Электротехника», 1965, № 2, с. 59—60.
17. Кошолкин В. Н., Ксенжек О. С. Распределение тока в аккумуляторах.— Сб. «Исслед. в обл. хим. ист. тока». Изд. Саратовск. Универс., 1971, с. 43—57.
18. Борисов В.Г. Партин А.С. Практикум радиолюбителя по цифровой технике. —М.: Патриот, 1991. 140с.
19. . Бирюков С.А. Цифровые устройства на КМОПинтегральных микросхемах. 2е издание, переработанное и дополненное. М.: Радио и связь, 1995.
20. . Геворкян А. М. Экономика и организация производства в дипломных проектах по технологическим специальностям. М, Высшая школа, 1990.
21. . Ткачук К. Н., Себарно Р.В., Степанов А. Г., Охрана труда и окружающей среды в радиоэлектронной промышленности
22. . Фигурнов В.Е. IBM PC для пользователя. Краткий курс. М.:ИНФРА М, 2001.
23. . Фромберг Э.М. Конструкции на элементах цифровой техники. – МРБ, 2002, №1249.
24. . Фрунзе А., Харкин С. Однокристалльные микро ЭВМ семейства 8051. – Радио, 1998.
25. . Фрунзе А., Харкин С. Однокристалльные микро ЭВМ семейства 8052. – Радио, 1999.
26. . Фрунзе Алексей и Александр однокристалльные микро ЭВМ семейства 8051. – Радио, 1998.
27. Фрунзе А. Микроконтроллеры 8xC51Fx, 8xL51Fx фирмы Intel. – Радио, 2001.

28. Цифровые и аналоговые интегральные схемы, Справочник, Под ред. С.В. Якубовского, М.: Радио и связь, 2000.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



Исследование зависимости внутреннего
сопротивления автомобильных аккумуляторных
батарей от степени заряженности и
температуры

*Руководитель: к.т.н.,
доцент Шаманов Р.С.*

*Просин Дмитрий
Васильевич
группа ЭТМК-21м*

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

2

- Основными критериями технического состояния аккумуляторной батареи являются ее фактическая емкость и величина снижения напряжения на её выводах, при протекании больших токов.
- Величина снижения напряжения на выводах аккумулятора при протекании больших токов, определяется внутренним сопротивлением элементов. Известно, что емкость батареи связана с ее внутренним сопротивлением и, получив опытным путем значение внутреннего сопротивления, можно оценить состояние и емкость АКБ.



Цель выпускной квалификационной работы – исследование зависимости внутреннего сопротивления автомобильных аккумуляторных батарей от степени заряженности и температуры.

Задачи

- провести анализ научно-технической литературы по устройству кислотно-свинцовых аккумуляторных батарей;
- провести анализ научно-технической литературы по способам измерения внутреннего сопротивления АКБ;
- провести исследование зависимости внутреннего сопротивления автомобильных аккумуляторных батарей от степени заряженности и температуры;
- рассмотреть методы увеличения срока службы аккумуляторных батарей.



УСТРОЙСТВО КИСЛОТНО-СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

4



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АККУМУЛЯТОРЕ

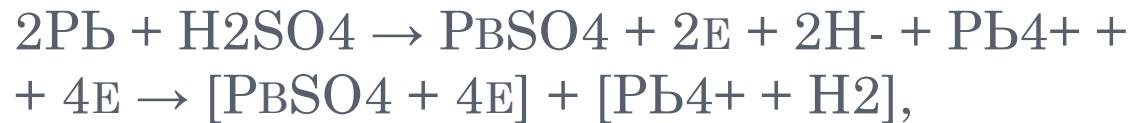
ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ, ОПИСЫВАЮЩЕЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РАВНОВЕСИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ НА ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ПЛАСТИНЕ, ИМЕЕТ СЛЕДУЮЩИЙ ВИД:



где $[\text{PbSO}_4 + \text{Pb}^{4+}]$ — РЕАГЕНТЫ НА ПЛАСТИНЕ PbO_2 ;

$[4\text{OH}^- + \text{O}]$ — РЕАГЕНТЫ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО РАСТВОРА.

ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ У ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ПЛАСТИН ИМЕЕТ ВИД:



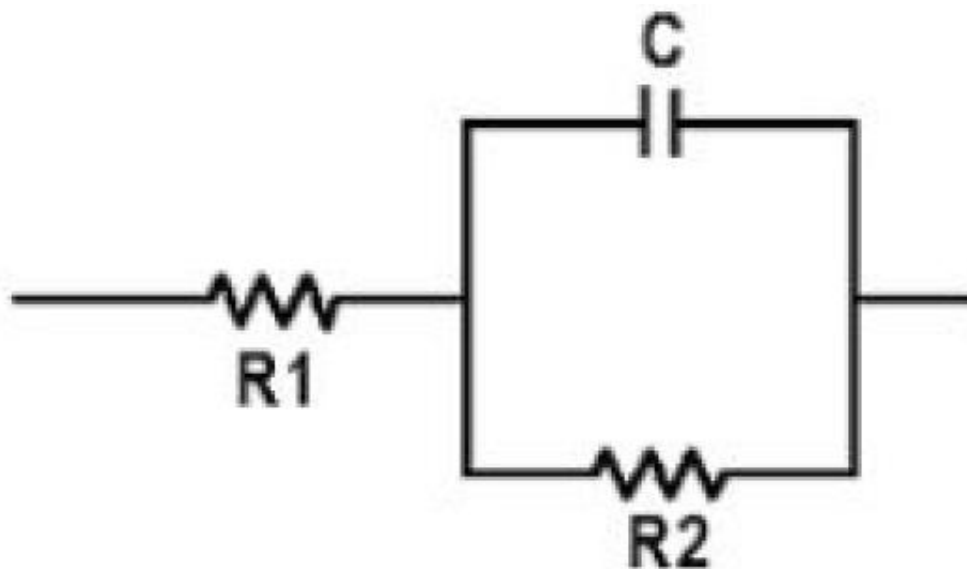
где $[\text{PbSO}_4 + 4\text{e}]$ — РЕАГЕНТЫ НА ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ ПЛАСТИНЕ Pb ;

$[\text{Pb}^{4+} + \text{H}_2]$ — РЕАГЕНТЫ В ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ РАСТВОРЕ.



ЭКВИВАЛЕНТНАЯ СХЕМА РЭНДЛА ДЛЯ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОЙ АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕИ

6



Общее сопротивление батареи состоит из активного сопротивления, а также индуктивного и емкостного. Схема и электрические значения различаются для каждой батареи.

$R1$ – эквивалентное последовательное сопротивление;

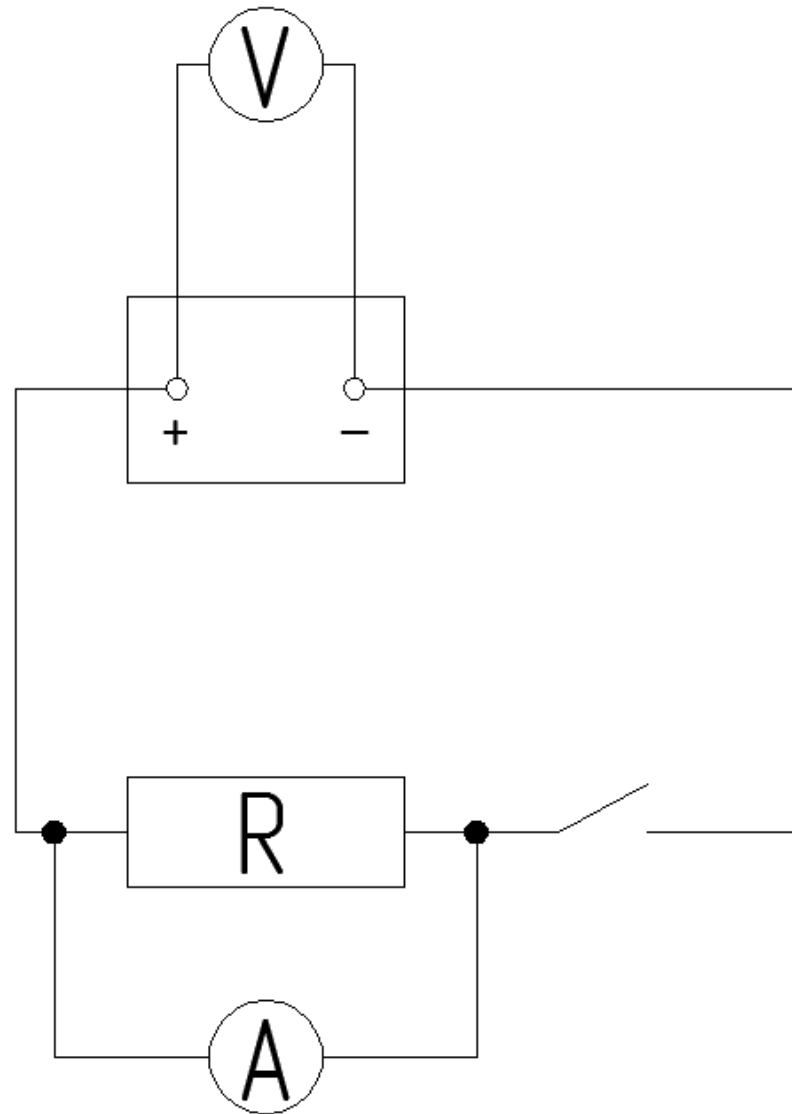
$R2$ – сопротивление переноса заряда;

C – двухслойный конденсатор.

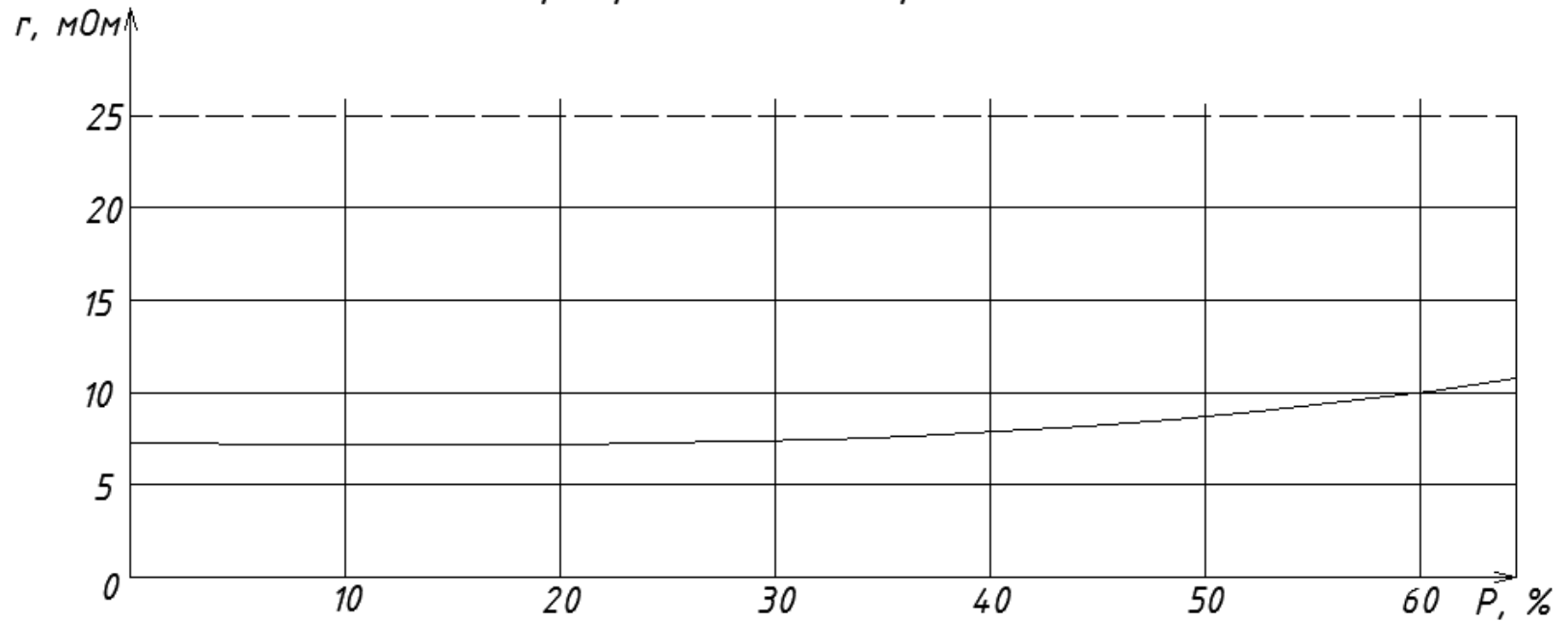


СХЕМА ЦЕПИ ИСПЫТАНИЯ

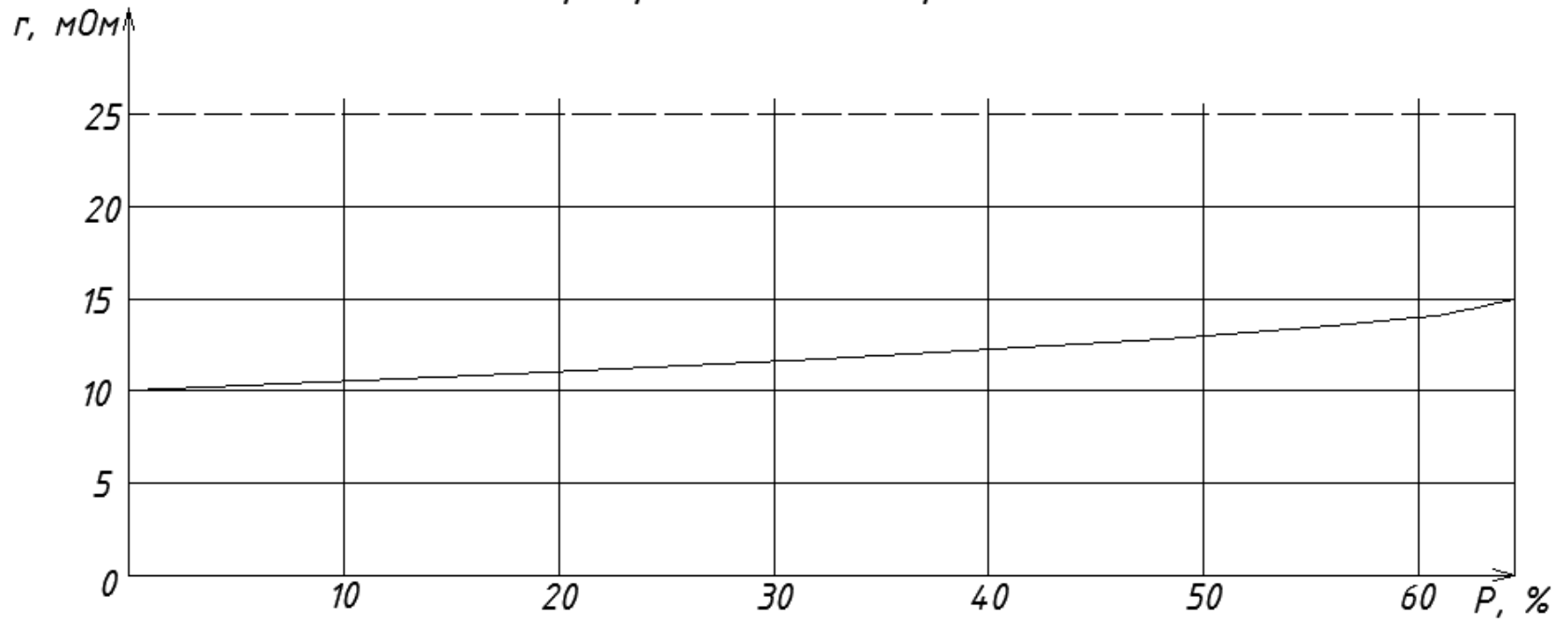
7



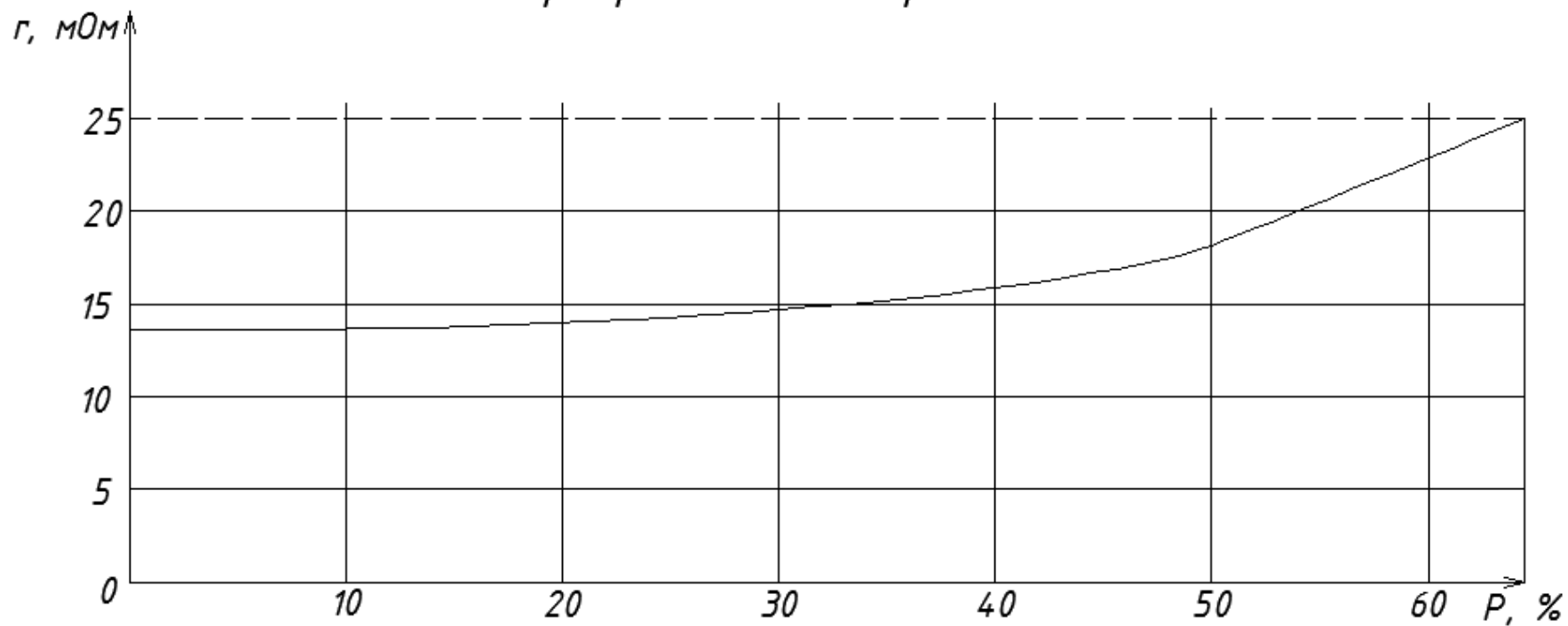
*Зависимость внутреннего сопротивления
от разряженности при +30°С*



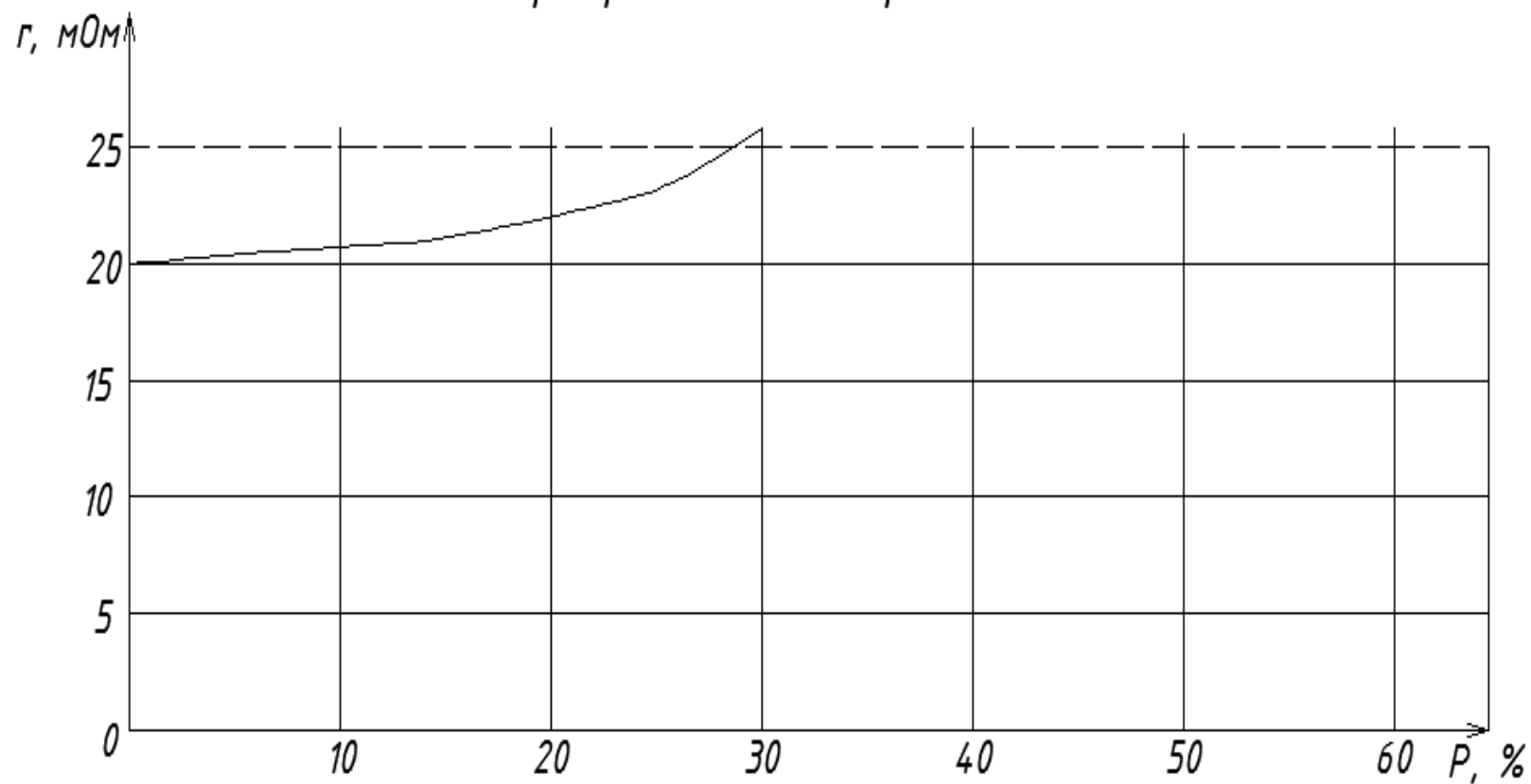
*Зависимость внутреннего сопротивления
от разряженности при 0°С*



*Зависимость внутреннего сопротивления
от разряженности при -20°C*

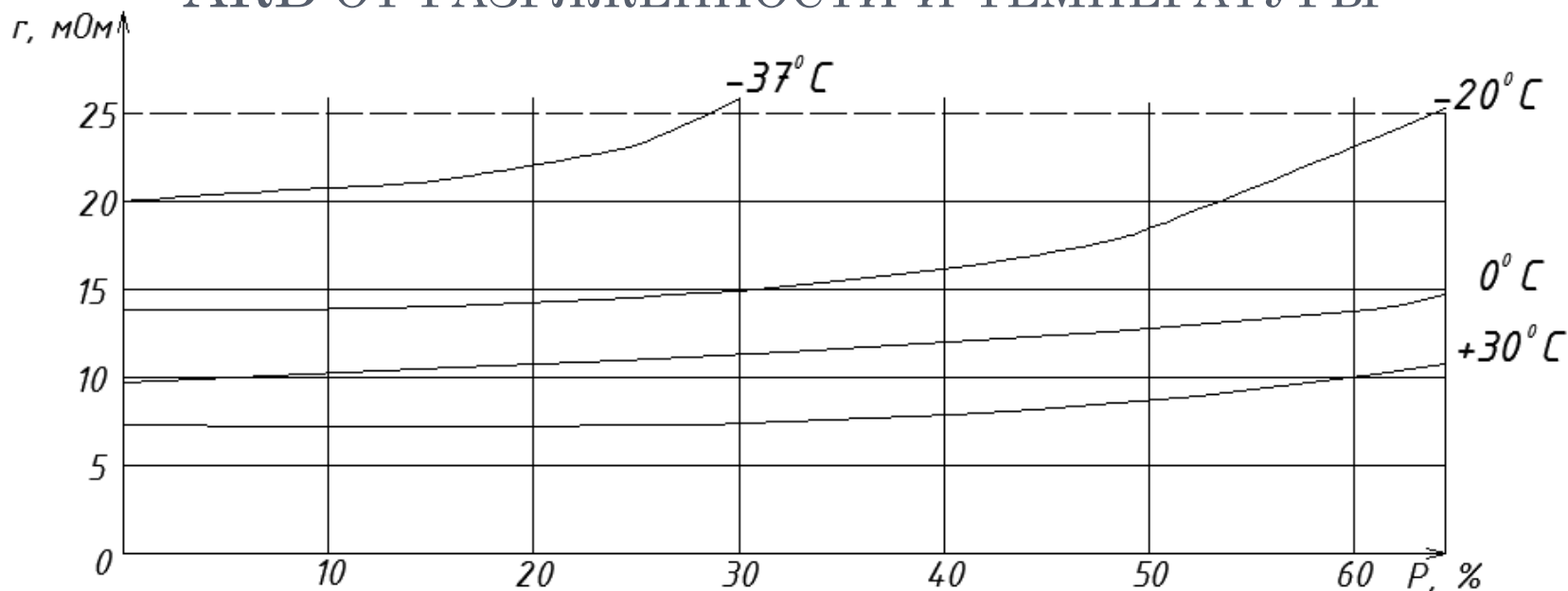


Зависимость внутреннего сопротивления
от разряженности при -37°C

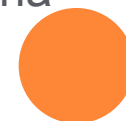


ЗАВИСИМОСТЬ ВНУТРЕННЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ АКБ ОТ РАЗРЯЖЕННОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

12



При разряде аккумуляторной батареи при положительных температурах внутренне сопротивление меняется незначительно и не превышает 15 мОм, что практически не сказывается на эксплуатационных качествах аккумулятора. Однако при отрицательных температурах разряд даже на 30% может привести к увеличению внутреннего сопротивления до 25 и более мОм, что может привести к отказу при пуске двигателя. Высокое внутреннее сопротивление отрицательно сказывается не только на пуске ДВС, но и на процессе последующего заряда, т.к. снижается ток и замедляются химические процессы в батарее.



МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКОВ СЛУЖБЫ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

- МЕТОД ЭКСПЛУАТАЦИИ БАТАРЕЙ С КОМПЕНСАЦИЕЙ САМОРАЗРЯДА, ПРИ КОТОРОМ САМОРАЗРЯД КОМПЕНСИРУЕТСЯ В СЛЕДУЮЩИХ РЕЖИМАХ: ПОСТОЯННО – МАЛЫМИ ТОКАМИ; ПЕРИОДИЧЕСКИ – В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЗАДАННОЙ СТЕПЕНИ ЗАРЯЖЕННОСТИ ИЛИ ЧЕРЕЗ ДИРЕКТИВНО УСТАНОВЛЕННЫЙ ПЕРИОД ВРЕМЕНИ;

ЗАРЯД АККУМУЛЯТОРА ПО ЗАКОНУ АМПЕР-ЧАСОВ $I_{ЗАР} = A_E \cdot e^T$

ГДЕ $I_{ЗАР}$ – ТОК ЗАРЯДА, А; A_E – КОЛИЧЕСТВО АМПЕР-ЧАСОВ, ОТДАНЫХ К КАЖДОМУ МОМЕНТУ ВРЕМЕНИ ЗАРЯДА, А·Ч; e – ОСНОВАНИЕ НАТУРАЛЬНОГО ЛОГАРИФМА; T – ВРЕМЯ ЗАРЯДА, Ч; ПОЗВОЛЯЕТ СНИЗИТЬ КОРРОЗИЮ ЭЛЕКТРОДОВ.

- ХРАНЕНИЕ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ПРИ ОПТИМАЛЬНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ РЕЖИМЕ РЕКОМЕНДУЕТСЯ ОТ -15 ДО +5°C;

- ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ПРОВЕДЕНИЕ ТО БАТАРЕЙ.



- Проведен анализ научно-технической литературы по устройству кислотно-свинцовых аккумуляторных батарей; проведен анализ научно-технической литературы по способам измерения внутреннего сопротивления АКБ и выбран способ измерения путем фиксации падения напряжения при заданном токе разряда.
- Проведено исследование зависимости внутреннего сопротивления автомобильных аккумуляторных батарей от степени заряженности и температуры, выявлено, что при увеличении степени разряженности и понижении температуры электролита увеличивается внутреннее сопротивление батареи.
- Рассмотрены методы увеличения срока службы аккумуляторных батарей.

