

УДК 541.136

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДА ПО ТОКУ РЕАКЦИЙ ФОРМИРОВАНИЯ
СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ****В. А. Дзензерский*, С. В. Бурылов, В. Ю. Скосарь*, Е. Л. Выдута***Институт транспортных систем и технологий НАН Украины «Трансмаг», Днепрпетровск, Украина***ЗАО «ВЕСТА-Днепр», Днепрпетровск, Украина*

Поступила в редакцию 20.09.06 г.

Представлены результаты исследования выхода по току реакций батарейного формирования стартерных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей по ускоренной технологии, рассчитанной на 16 часов формирования. Показано, что преобразование основных сульфатов свинца (II) в активную массу на электродах идет преимущественно в первые 3 ч формирования; преобразование нейтрального сульфата свинца (II) в активную массу идет преимущественно в период между 3 и 6 ч формирования; после 6–7 ч формирования доминирующей становится реакция электролиза воды с выделением газов.

We have represented the results of the research for the current output (efficiency) of the battery formation for lead-acid starter batteries with the accelerated technology rated for 16 hours of the formation. It is determined, the basic lead sulfates transformed into active material of electrodes mainly during the first 3 hours of process. The neutral lead sulfate transformed into active material mainly during the period between 3 and 6 hours of process. The water electrolysis reaction became primary after 6–7 hours of formation process.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс формирования свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, то есть первый заряд аккумуляторов, является одной из наиболее важных и длительных технологических операций в производстве этой продукции. Поэтому исследование процесса формирования представляет большой практический интерес. По современным представлениям на начальной стадии формирования главным образом происходит преобразование основных сульфатов свинца (II), содержащихся в пасте, в активную массу: на положительных электродных пластинах — окисление до PbO_2 , на отрицательных электродных пластинах — восстановление до Pb . В дальнейшем запасы основных сульфатов свинца (II) исчерпываются, и формирование идет преимущественно за счет преобразования в активную массу нейтрального сульфата свинца (II) $PbSO_4$. Преобразование нейтрального сульфата свинца (II) сопровождается повышением напряжения на аккумуляторе, что вызывает побочную реакцию электролиза воды и выделение газообразных H_2 и O_2 [1, 2].

На основании этих представлений была разработана ускоренная технология батарейного формирования импульсными токами повышенной плотности с использованием водяного охлаждения батарей [3, 4]. При такой технологии максимальный формирующий ток приходится на начальную стадию формирования. В работе [5] было показано, что при формировании стартерных батарей по ускоренной технологии сокращается длительность процесса формирования в 2.5 раза (с обычных 36–48 ч до 14–19 ч), уменьшается расход электроэнергии и количество выделившегося

газа, электрические характеристики батарей улучшаются, а долговечность и вибропрочность сохраняются. В работе [6] установлено, что изменение продолжительности предварительной пропитки электродных пластин электролитом в интервале от 2.0 до 8.5 ч несущественно влияет на параметры процесса ускоренного формирования (температуру электролита, скорость газовой выделенности) и на технические характеристики аккумуляторных батарей. Выявлено, что за 2 ч пропитки основная часть серной кислоты успевает прореагировать с электродной пастой.

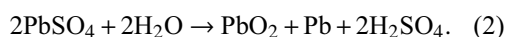
Более глубокое изучение процесса ускоренного формирования требует исследования окислительно-восстановительных реакций в пластинах, что само по себе очень трудоемко и предполагает проведение множества проб, замеров и химических анализов активных масс. Между тем общее представление о характере протекающих процессов можно получить, используя экспериментальные данные по газовой выделенности и по концентрации серной кислоты и проведя расчет выхода по току интересующих нас реакций. Выход по току будет служить количественной мерой интенсивности протекания реакции.

Таким образом, целью настоящей работы является расчет выхода по току реакций формирования свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. Данная статья является продолжением публикаций [5, 6].

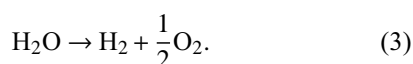
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экспериментальных данных мы использовали результаты по формированию серийных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей типа 6СТ-55А3 [6]. Электродные пластины батарей были

намазаны пастой из одного замеса, содержащей основные сульфаты свинца (II) в соответствии с технологией приготовления пасты. Процесс формирования начинался после предварительной пропитки аккумуляторов электролитом, в течение которой основная часть серной кислоты успевала прореагировать с электродной пастой. Продолжительность пропитки варьировалась в пределах 2.0–8.5 ч. К концу пропитки электродная паста содержала как основные сульфаты свинца (II), так и образовавшийся нейтральный сульфат свинца (II) $PbSO_4$. В дальнейшем мы будем представлять основные сульфаты свинца (II) упрощенно в виде PbO , полагая, что только эта часть сложной молекулы участвует в окислительно-восстановительных реакциях. После включения формирующего тока процесс формирования упрощенно представлен следующими реакциями:



Реакция (1) описывает преобразование основных сульфатов свинца (II) и идет без изменения концентрации электролита. Реакция (2) описывает преобразование нейтрального сульфата свинца (II), приводит к расходу воды и образованию серной кислоты, увеличивая концентрацию (плотность) электролита. Во второй половине процесса формирования эффективность реакций (1) и (2) снижается и доминирующей становится побочная реакция электролиза воды с выделением газов:



Реакция (3) также приводит к увеличению концентрации электролита за счет расхода воды.

На рис. 1 показано, что плотность (концентрация) электролита в батареях в процессе пропитки резко снижалась в течение первых 2 ч; при более длительной пропитке дальнейшее снижение плотности электролита происходило медленно и было незначительным. После включения формирующего тока в течение первых 2–3 ч формирования плотность электролита медленно возрастала; затем в интервале от 2–3 ч до 6–7 ч формирования плотность электролита во всех батареях быстро возрастала. Дальнейшее повышение плотности электролита до требуемой величины 1.28 г/см^3 шло опять медленно. Характер газовыделения был следующий (таблица): после включения формирующего тока во всех экспериментах в течение первых 5–6 ч скорость газовыделения была незначительной и возрастала при увеличении тока; после 6 ч формирования скорость газовыделения заметно возрастала, несмотря на постоянную величину тока. Эти данные свидетельствуют в пользу того,

что основные реакции (1), (2) процесса ускоренного формирования протекали в первые 5–6 ч формирования, тогда как побочная реакция (3) электролиза воды доминировала после 6 ч формирования. Приведенные ниже численные расчеты подтверждают эту закономерность.

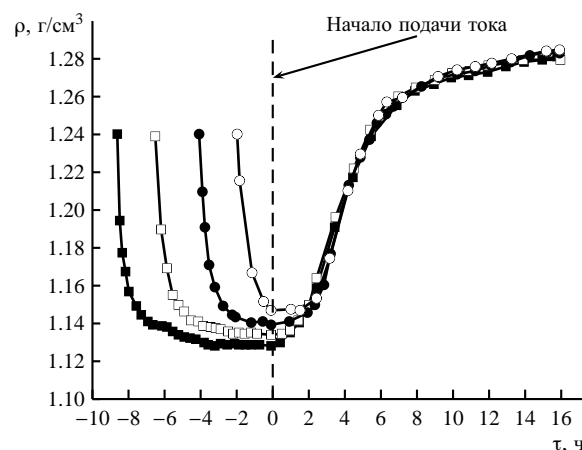


Рис. 1. Изменение плотности электролита в аккумуляторах в процессе пропитки и формирования [6]. Продолжительность пропитки, ч: ○ — 2; ● — 4; □ — 6.5; ■ — 8.5

Параметры процесса формирования батарей 6СТ-55А3 [6]

Время формирования, мин	Формирующий ток, А (150 с — импульс, 15 с — пауза)	Средняя скорость газовыделения из одной батареи, $\text{см}^3/\text{с}$
0	0	0
10	1	0.2
20	3	0.5
30	5	0.8
40	7	1.0
50	9	1.3
60	12	1.6
70	18	2.8
90	24	3.5
95	30	4.2
200	30	4.3
205	20	3.3
230	20	3.5
235	10	1.5
295	10	1.7
355	10	2.0
360	7	3.2
420	7	5.5
480	7	6.4
590	7	6.7
700	7	7.1
800	7	7.3
950	7	7.5

Обозначим через $B_T^{(1)}$, $B_T^{(2)}$, $B_T^{(3)}$ выход по току реакций (1), (2) и (3) соответственно. Тогда, используя законы Фарадея и соотношение

$$B_T^{(1)} + B_T^{(2)} + B_T^{(3)} = 1, \quad (4)$$

получим выражения для $B_T^{(1)}$, $B_T^{(2)}$, $B_T^{(3)}$ [7]:

$$B_T^{(1)} = 1 - B_T^{(2)} - B_T^{(3)}, \quad (5)$$

$$B_T^{(2)} = \frac{dC(\tau)}{d\tau} \cdot \frac{\left[m \left(\frac{1-0.8165C}{1-0.8165C_1} \right) \right] + ((q_{\text{ск}} - q_{\text{в}}) + (q_{\text{вод}} + q_{\text{кисл}})) Q^{(2)}(\tau) - (q_{\text{вод}} + q_{\text{кисл}}) Q(\tau)}{I(\tau) [q_{\text{ск}} - C(\tau)((q_{\text{ск}} - q_{\text{в}}) + (q_{\text{вод}} + q_{\text{кисл}}))] - C(\tau) \cdot \frac{(q_{\text{вод}} + q_{\text{кисл}})}{[q_{\text{ск}} - C(\tau)((q_{\text{ск}} - q_{\text{в}}) + (q_{\text{вод}} + q_{\text{кисл}}))]}}, \quad (6)$$

$$B_T^{(3)} = \frac{1}{I(\tau) \cdot (q(v)_{\text{вод}} + q(v)_{\text{кисл}})} \cdot \frac{dV}{d\tau}, \quad (7)$$

где $C(\tau)$ — массовая концентрация серной кислоты в электролите; $I(\tau)$ — величина формирующего тока А; m — масса заливаемого в аккумулятор формирующего электролита; C и C_1 — массовые концентрации серной кислоты в электролите при заливке и после пропитки соответственно; $\frac{dC(\tau)}{d\tau}$ — скорость изменения массовой концентрации кислоты

$$Q(\tau) = \int_0^{\tau} I(\tau) dt;$$

$$Q^{(2)}(\tau) = \int_0^{\tau} I(\tau) B_T^{(2)} dt;$$

$q_{\text{ск}}$, $q_{\text{в}}$, $q_{\text{вод}}$ и $q_{\text{кисл}}$ — электрохимические эквиваленты серной кислоты, воды, водорода и кислорода соответственно, г/А·с; $q(v)_{\text{вод}}$ и $q(v)_{\text{кисл}}$ — электрохимические эквиваленты водорода и кислорода соответственно, см³/А·с; $\frac{dV}{d\tau}$ — скорость газовыделения, см³/с.

Выход по току $B_T^{(3)}$ легко поддается вычислению по формуле (7), исходя из экспериментальных данных по скорости газовыделения. Выход по току $B_T^{(2)}$ определяется путем численного решения интегродифференциального уравнения (6) с использованием программы вычислений, составленной на языке FORTRAN и исходя из экспериментальных данных по массовой концентрации $C(\tau)$ серной кислоты в электролите. Выход по току $B_T^{(1)}$ определяется по формуле (5).

На рис. 2 приведены выходы по току реакции (1) преобразования основных сульфатов свинца (II) в активную массу для случаев, когда предварительная пропитка электролитом велась 2.0, 4.0, 6.5, 8.5 ч. В целом $B_T^{(1)}$ является убывающей функцией и указывает на то, что преобразование основных сульфатов свинца (II) идет преимущественно в первые 3 ч формирования. Чем больше время пропитки, тем меньше $B_T^{(1)}$ в начале формирования, поскольку при больших временах пропитки (6.5–8.5 ч) ухудшается доступ электролита к оставшимся непрореагировавшим основным сульфатам свинца (II). Затем после 3 ч формирования происходит обратное: выход по

току реакции (1) тем больше, чем больше было время пропитки, что можно объяснить слишком быстрым расходом основных сульфатов свинца (II) в начале формирования в случаях малых времен пропитки (2–4 ч). После 6 ч формирования выход по току реакции (1) уменьшается и к концу формирования становится практически равным нулю.

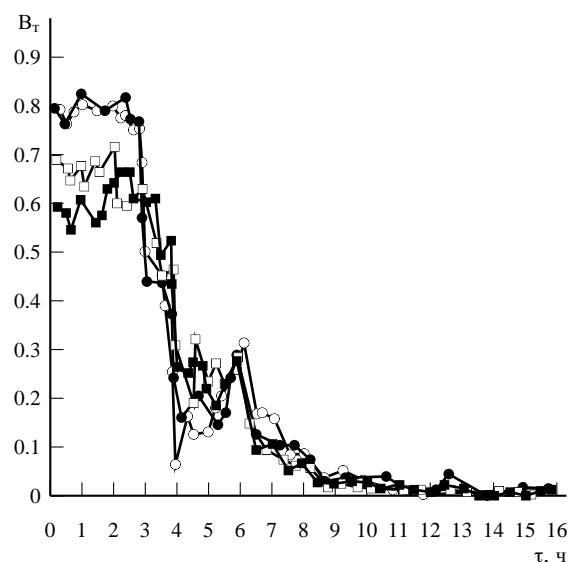


Рис. 2. Выход по току реакции преобразования основных сульфатов свинца (II) в активную массу. Продолжительность пропитки, ч: ○ — 2.0; ● — 4.0; □ — 6.5; ■ — 8.5

На рис. 3 приведены выходы по току реакции (2) преобразования нейтрального сульфата свинца (II) в активную массу и усредненный по экспериментам выход по току реакции (3) электролиза воды. В целом $B_T^{(2)}$ является функцией с максимумом в районе 4.0–4.5 ч и указывает на то, что преобразование нейтрального сульфата свинца (II) идет преимущественно в период между 3 и 6 ч формирования, тогда как в начале формирования роль нейтрального сульфата свинца (II) весьма мала. Нужно отметить, что при больших временах пропитки роль нейтрального сульфата свинца (II) в начале формирования несколько возрастает: если увеличить время пропитки от 2.0 до 8.5 ч, то возрастет выход по току реакции (2) от 0 до 0.25 соответственно. После 6 ч формирования эффективность реакции (2) заметно снижается, доминирующей становится побочная реакция (3) электролиза воды с выделением газов.

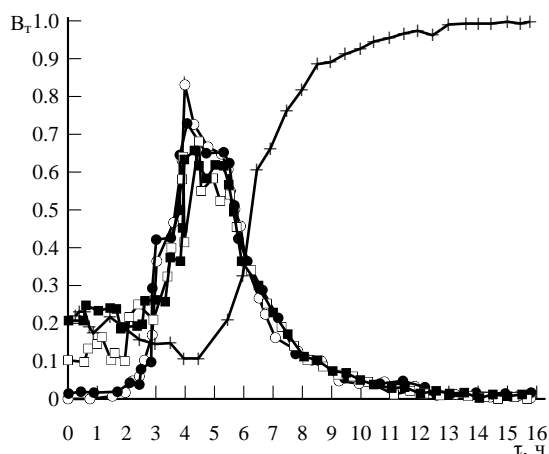


Рис. 3. Выход по току реакции преобразования нейтрального сульфата свинца (II) в активную массу и усредненный по экспериментам выход по току реакции электролиза воды (+). Продолжительность пропитки, ч: \circ — 2; \bullet — 4; \square — 6.5; \blacksquare — 8.5

Очевидно, что полученные здесь результаты являются усредненными, поскольку не учитывается тот факт, что формирование положительных и отрицательных электродов протекает не с одинаковой скоростью; отрицательные электроды формируются несколько быстрее положительных. Соответственно и реакции (1), (2) и (3) протекают не одновременно на электродах обоих типов. Тем не менее, авторы полагают, что анализ выхода по току интересующих нас реакций, предложенный в настоящей работе, в целом верно отображает протекание химических реакций в процессе ускоренного формирования аккумуляторных батарей.

ВЫВОДЫ

С помощью расчета выхода по току реакций формирования установлены основные закономерности процесса ускоренного формирования свинцово-

кислотных аккумуляторных батарей. Показано, что преобразование основных сульфатов свинца (II) в активную массу электродов происходит преимущественно в первые 3 ч формирования; преобразование нейтрального сульфата свинца (II) в активную массу идет преимущественно в период между 3 и 6 ч формирования. После 6 ч формирования доминирующей становится побочная реакция электролиза воды с выделением газов. Варьирование продолжительности предварительной пропитки электродных пластин электролитом в пределах 2.0–8.5 ч не приводит к качественным изменениям характера формирования аккумуляторных батарей. Таким образом, для ускоренного формирования можно предложить укороченную продолжительность предварительной пропитки электродных пластин электролитом — 2 ч, что сократит общее время технологического процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русин А. И. Основы технологии свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. С. 92–119, 147–152.
2. Варыпаев В. Н., Дасоян М. А., Никольский В. А. Химические источники тока: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / Под ред. В. Н. Варыпаева. М.: Высш. шк., 1990. С. 71–72, 196–198.
3. Пат. 40509 Україна, МПК⁷ H01M 4/22. Спосіб батарейного формування з водяним охолодженням свинцево-кислотних аккумуляторних батарей.
4. Пат. 2224335 РФ, МПК⁷ H01M 4/22, 10/44. Способ батарейного формирования с водяным охлаждением.
5. Дзензерский В. А., Бурылов С. В., Скосарь В. Ю., Скосарь Ю. И. // Электрохим. энергетика. 2004. Т.4, №1. С. 43.
6. Сорокендя В. С., Бурылов С. В., Скосар В. Ю., Косенко А. С., Дзензерский В. О. // Віс. Львів. ун-ту, Сер. хімічна. 2002. Вып. 42. Ч.2. С. 140.
7. Дзензерский В. А., Бурылов С. В., Скосарь В. Ю., Выдута Е. Л. // Математические модели в образовании, науке и промышленности: Сб. науч. тр. Изд-во «Олди-плюс», г. Херсон. 2003. С. 71.