

В. А. ДЗЕНЗЕРСКИЙ, С. В. БУРЫЛОВ, А. А. БУРЯК, В. Ю. СКОСАРЬ (ИТСТ НАН Украины «Трансмаг»), М. В. СИРЕНКО, В. Н. ЛЕСНИЧИЙ (ЗАО «ВЕСТА-Днепр»)

УНИФИКАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ И ЗАРЯДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Розроблено систему водяного охолодження і видалення газової та аерозольної фракцій в процесі формування або заряду свинцево-кислотних акумуляторів. Вказана система дозволяє збільшити виробництво високоякісних товарів з ідентичними параметрами в умовах поточного виробництва і масової експлуатації.

Разработана система водяного охлаждения и удаления газовой и аэрозольной фракций в процессе формирования или заряда свинцево-кислотных аккумуляторов. Указанная система позволяет увеличить производство высококачественных изделий с идентичными параметрами в условиях поточного производства и массовой эксплуатации.

The authors have developed a water cooling and gas-aerosol particles removal system during formation process or charging lead-acid batteries. The mentioned system allows increasing the output of high-quality products with identical parameters under conditions of commercial production and large-scale operation.

На железнодорожном транспорте в качестве автономных источников тока используются свинцево-кислотные аккумуляторы. Технические характеристики свинцево-кислотных аккумуляторов: емкость, мощность разряда, долговечность существенно зависят от условий их формирования на производстве и от условий их заряда в эксплуатации. В первую очередь важны условия теплоотвода при формировании и заряде. На это есть две причины: во-первых, качество формирования или заряда аккумуляторов критически зависит от соблюдения температурного режима – при формировании температура аккумуляторов не должна превышать 60 °С, при заряде – не должна превышать 45 °С; во-вторых, во время формирования, как и во время заряда, аккумуляторы выделяют значительное количество тепла.

При поточном производстве однотипных аккумуляторов или аккумуляторных батарей, а также в условиях их массовой эксплуатации, когда на технологических линиях обрабатывается большое количество изделий, возникает проблема унификации параметров действующих факторов, будь то температура электролита, парциальное давление газов или концентрация аэрозолей. Иначе говоря, все обрабатываемые аккумуляторы и аккумуляторные батареи должны находиться в одинаковых физико-химических условиях, что является гарантией соответствия их выходных параметров техническим условиям. Идентичность условий обработки позволяет добиться стандартности технических характеристик. Достижение идентичности характеристик особенно важно для аккумуляторных батарей, которые собираются в моноблоках и состоят из аккумуляторов.

В процессе эксплуатации отличия в технических характеристиках аккумуляторов заметно ускоряют выход батареи из строя. Аккумулятор, изначально имеющий минимальную емкость, может оказаться в неблагоприятных условиях перезаряда или, наоборот, глубокого разряда, что приводит к уменьшению его емкости.

На стадии подготовки к формированию все аккумуляторы и аккумуляторные батареи заливают водным раствором серной кислоты и подвергают определенному времени (3...4 ч) пропитки электродных пластин электролитом. Формирование происходит путем дозированного воздействия формирующим током, подаваемым от внешнего источника, которым в данном случае служат специальные преобразователи тока. В аналогичных условиях производят и заряд большой партии аккумуляторов или аккумуляторных батарей.

Процесс обработки изделий в силу определенных физико-химических закономерностей делится на несколько стадий, причем величина формирующего или зарядного тока несколько раз меняется в соответствии с программой формирования или зарядной программой. Все стадии формирования или заряда сопровождаются тепловыделением различной степени интенсивности.

Наиболее интенсивное тепловыделение происходит при пропитке электродных пластин электролитом, при возрастании величины формирующего или зарядного тока, а также во второй половине процесса формирования или заряда, когда усиливается побочная реакция электролиза воды и возрастает внутреннее омическое сопротивление изделия [1].

Поскольку основным поглотителем тепла является электролит (теплоемкость электролита составляет порядка 90...95 % от теплоемкости всего аккумулятора, и только остальные 5...10 % теплоемкости приходится на электроды и свинцовые токоведущие детали, если пренебречь теплоемкостью корпуса), то его температура увеличивается. Это отображается на скорости основных электрохимических реакций в активной массе электродов, в первую очередь на реакциях преобразования сульфатов свинца и оксида свинца PbO в диоксид свинца PbO_2 на положительных электродах и в губчатый свинец Pb на отрицательных электродах, а значит влияет на качество сформированных или заряженных изделий.

Особенно нежелателен перегрев электролита выше $60^\circ C$ при формировании и выше $45^\circ C$ при заряде. (Нижними пределами температур в данном случае можно порекомендовать 40 и $20^\circ C$ соответственно.) Так установлено, что перегрев электролита при формировании до $80^\circ C$ резко снижает скорость преобразования оксида свинца PbO в диоксид свинца PbO_2 на положительных электродах, результатом чего является недопустимо низкое конечное содержание диоксида свинца в активной массе – всего 20 % вместо обычных 85...87 % [2]. Опыт эксплуатации подсказывает, что регулярный перегрев электролита при заряде приводит к ускоренной коррозии положительных токоотводов и преждевременному выходу изделия из строя.

В научной и патентной литературе описано множество вариантов способов и систем охлаждения аккумуляторов и аккумуляторных батарей. Например, в [3] предложен способ отвода тепла с помощью хладагента, прокачиваемого через теплообменники, помещенные в электролит каждого аккумулятора. Этот способ оказался неэффективным и сложным в эксплуатации в связи с необходимостью принудительно прокачивать хладагент через теплообменник с помощью насоса. Более удобными оказались способы охлаждения аккумуляторов путем отвода тепла во время заряда с помощью тепловой трубы, испаритель которой опускают в электролит [4–6]. Тем не менее, и они отличаются сравнительно малой эффективностью теплообмена. Кроме того, в условиях поточного производства и массовой эксплуатации потребуется огромное количество указанных устройств охлаждения, что является нетехнологичным и весьма дорогостоящим решением проблемы.

Несколько менее дорогостоящими и более эффективными, на наш взгляд, представляются системы охлаждения аккумуляторных батарей, основанные на принудительной циркуляции электролита в группе из нескольких формируемых или заряжаемых аккумуляторов [7; 8]. В частности, такой группой аккумуляторов может быть сама аккумуляторная батарея [7]. Преимуществом подобных способов охлаждения является то, что на целую группу аккумуляторов применяется одна система теплообмена, что снижает стоимость обслуживания. Тем не менее, указанные системы охлаждения не свободны от ряда недостатков, к которым следует отнести следующие: отсутствие коррекции температурного режима при формировании или заряде аккумуляторов; последовательное гидравлическое соединение аккумуляторов, не обеспечивающее достаточной идентичности основных физических и химических параметров процесса формирования; недостаточная эффективность теплоотвода.

Достаточно простой и удобной в эксплуатации оказалась система водяного охлаждения для формирования свинцово-кислотных аккумуляторов, предложенная в [9]. Система охлаждения имеет привязку к способу формирования, согласно которому аккумуляторы разделяют на группы, каждую из которых размещают в резервуарах, заполненных водой. Водообмен реализуется таким образом: резервуары помещены на разных уровнях (один над другим) и соединены трубопроводами так, что вода с магистрали, заполнив верхний резервуар до установленного уровня, переливается в резервуар, расположенный непосредственно под ним, а затем – во все остальные ниже по уровню. В верхний резервуар охлаждающую воду подают непрерывно, потому циркуляция воды во всех резервуарах данной системы теплоотвода не прекращается до самого конца процесса формирования.

Перечислим недостатки указанного способа охлаждения свинцово-кислотных аккумуляторов и аккумуляторных батарей:

1. Поскольку резервуары соединены последовательно, то охлаждающая жидкость в них имеет неодинаковую температуру, потому что один и тот же объем воды проходит по всем резервуарам по очереди, нагреваясь в каждом. При этом рабочая температура самого нижнего резервуара существенно отличается от температуры верхнего, а формирование в различных температурных условиях дает значительное расхождение в технических характеристиках готовых изделий.

2. Технологические объемы над резервуарами не изолированы от атмосферы производственного помещения, что не только ухудшает условия труда персонала, но и может привести к изменениям температурного режима в самих резервуарах за счет температурных изменений в производственном помещении.

Таким образом, ни один из известных применяемых способов организации теплообмена не обеспечивает эффективного теплоотвода и унификации температурных условий при формировании или заряде аккумуляторов. В связи с этим актуальной представляется задача достижения максимальной эффективности теплоотвода и унификации его условий при формировании или заряде аккумуляторов, что позволит достичь идентичности их технических параметров.

Для устранения перечисленных недостатков и повышения эффективности предложенных систем теплообмена нами разработана система водяного охлаждения и удаления газовой и аэрозольной фракций в процессе формирования или заряда свинцово-кислотных аккумуляторов [10; 11].

На рисунке схематически изображена указанная система, включающая гидравлический контур и вентиляционную подсистему. На схеме обозначено минимальное количество узлов системы охлаждения; опущены все второстепенные детали, опущена электрическая схема связи аккумуляторов с преобразователями тока, а также схема сбора оперативной информации и управления процессом формирования или заряда.

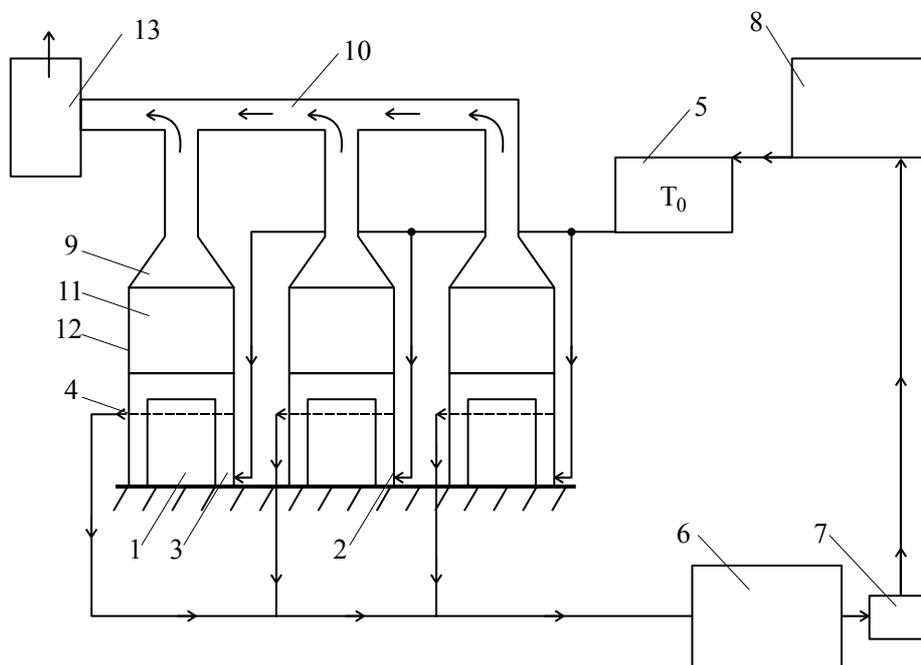


Рис. Система водяного охлаждения и удаления газовой и аэрозольной фракций

Опишем работу гидравлического контура. На схеме аккумуляторы или аккумуляторные батареи 1 размещены в резервуарах (ваннах) 2. В качестве хладагента (охлаждающей жидкости) служит вода 3, которая заполняет ванны до уровня сливного отверстия 4. Избыточная тепловая энергия, выделяющаяся на электродных пластинах при формировании или заряде, поглощается водою, омывающей корпуса батарей. Для организации отвода этого тепла вода в ваннах обменивается в непрерывном режиме.

Охлажденная вода (T_0) поступает от напорной емкости 5 регулируемым самотеком. Для достижения одинаковости (унификации) физических условий перепад уровней между напорной емкостью 5 и всеми ваннами 2 одинаковый.

Кроме того, охлаждающая вода в ванны 2 подается параллельно. Удаление отработанной нагретой воды происходит путем перелива через постоянно открытые сливные отверстия 4, размещенные на одинаковой высоте от дна ванн. Вода, сливаясь со всех ванн, собирается в общей емкости 6, а затем закачивается насосом 7 в теплообменник (градирню) 8.

Тепловой баланс гидравлического контура обеспечивается охлаждением отработанной воды в градирне 8, где температура ее снижается как за счет интенсивного испарения, так и за счет прямого теплообмена с воздухом окружающей среды. Интенсивность охлаждения регулируется естественным путем в градирне 8: чем выше температура отработанной нагретой

воды, тем интенсивнее идет теплообмен в градирне. Кроме того, при необходимости интенсивность охлаждения регулируют скоростью водообмена, добиваясь снижения флуктуаций рабочей температуры хладагента. После градирни 8 охлажденная вода накапливается в напорной емкости 5, откуда она снова равномерно распределяется по ваннам 2.оборот охлаждающей воды происходит в течение нескольких часов процесса формирования или заряда аккумуляторов. По окончании же процесса обработки изделий ванны 2 целиком осушают, сливая всю воду в общую емкость 6, и заменяют изделия новой партией. Для очередного запуска системы охлаждения ванны 2 снова заполняют водой 3 и возобновляют циркуляцию хладагента.

Опишем работу вентиляционной подсистемы. Над каждой ванной установлены заборные зонты 9 принудительного газообмена, которые соединены с помощью воздухопроводов 10 с фильтровентиляционным устройством 13. С целью предотвращения выброса образующейся газовой фракции и аэрозолей серной кислоты в цеховое помещение буферные технологические объемы 11 над ваннами отделяют от атмосферы цеха выдвижными шторками 12.

Компрессия, создаваемая фильтровентиляционным устройством 13, распределяется одинаково в объемах 11 над ваннами 2, что позволяет выровнять скорость отвода газов и аэрозолей серной кислоты и предотвратить возникновение температурных флуктуаций в ваннах 2. Аэрозоли серной кислоты не выбрасываются во внешнюю среду, а оседают на фильтровентиляционном устройстве 13, которое подлежит периодической замене.

Произведем оценку тепловых потоков при теплоотдаче от свинцово-кислотных аккумуляторов. Нас интересуют два канала теплоотвода: теплоотвод за счет работы гидравлического контура, обеспечивающего омывание охлаждающей водой корпусов аккумуляторов, расположенных в ваннах, и теплоотвод за счет электролиза воды и удаления газов через вентиляционную подсистему. Например, расчеты по тепловому балансу промышленного серийного электролизера ФВ-500 показывают, что основной теплоотвод (порядка 91,7 %) осуществляется охлаждающей водой системы охлаждения, тогда как с парами воды и с горячими газами уносится лишь незначительная часть тепла (2,4 и 1,0 % соответственно) [12].

Аналогичных результатов следует ожидать и в случае работы нашей системы водяного охлаждения и удаления газовой и аэрозольной фракций.

Оценку теплоотвода охлаждающей водой произведем по формуле

$$Q_{\text{вод}} = M_{\text{вод}} \cdot c_p (T_2 - T_1), \quad (1)$$

где $M_{\text{вод}}$ – масса хладагента (воды), протекающего по гидравлическому контуру в единицу времени; c_p – удельная теплоемкость воды ($4,19 \cdot 10^3$ Дж/кг·град); T_1 – температура холодной воды на входе в резервуары (ванны); T_2 – температура горячей отработанной воды.

Оценку теплоотвода за счет испарения воды и уноса паров воды выделяющимися газами (кислородом и водородом) произведем по формуле [12]

$$Q_{\text{пар}} = 2,15 \cdot 10^6 (V_{\text{O}} + V_{\text{H}}) \pi / (P - \pi), \quad (2)$$

где V_{O} и V_{H} – объемы кислорода и водорода, выделяющихся в единицу времени; π – упругость паров воды при температуре выделяющихся газов; P – давление в технологических объемах 11.

В результате экспериментов, проведенных в условиях промышленного ускоренного формирования свинцово-кислотных аккумуляторных батарей типа 6СТ-60А3, установлено, что количество теплоты, отводимое охлаждающей водой в единицу времени, составляет порядка 500 кДж/ч.

Формула (2) показывает, что теплоотвод за счет испарения воды существенно зависит от давления в технологических объемах 11 над ваннами 2. При расчете теплоотвода, принимая температуру электролита 40 °С и соответствующее максимальное давление π водяных паров над электролитом плотностью 1,20 г/см³, а также объем выделяющихся в единицу времени из одной батареи газов ($V_{\text{O}} + V_{\text{H}}$) порядка $2,88 \cdot 10^{-2}$ м³/ч, получим следующие величины: $Q_{\text{пар}} = 3,49$ кДж/ч при $P = 1,00$ атм; $Q_{\text{пар}} = 530,65$ кДж/ч при $P = 0,06$ атм.

Из полученных оценок видно, что в обычных производственных условиях, когда давление в технологических объемах близко к 1 атм, вентиляционная подсистема обеспечивает незначительный вклад в теплоотвод, отбирая порядка 0,7 % от общего тепла, выделяемого аккумуляторами при формировании. Теплоотвод за счет испарения воды сравним с теплоотводом, производимым гидравлическим контуром, только при давлении в технологических объемах над ваннами порядка 0,06 атм, что обеспечить нереально.

Поэтому основная роль вентиляционной подсистемы заключается в удалении взрывоопасной смеси кислорода и водорода, а также в удалении аэрозолей серной кислоты. Теплоотвод же обеспечивается гидравлическим контуром системы охлаждения. Унификация тепловых условий обеспечивается одинаковым перепадом уровней между напорной емкостью 5 и всеми ваннами 2, параллельной подачей охлаждающей воды в ванны, удалением отработанной нагретой воды через постоянно открытые сливные отверстия 4, размещенные на одинаковой высоте от дна ванн. Кроме того, стабильность тепловых условий достигается

естественным регулированием интенсивности охлаждения в градирне 8, где теплообмен тем больше, чем выше температура отработанной нагретой воды.

В таблице представлены экспериментальные данные по температуре электролита в свинцово-кислотных аккумуляторных батареях 6СТ-60А3, формируемых в промышленных условиях, согласно серийной ускоренной технологии батарейного формирования. Теплоотвод от батарей организован представленной здесь системой водяного охлаждения и удаления газовой и аэрозольной фракций. Расход хладагента в расчете на одну батарею составил 0,1 л/мин.

Таблица

Тепловые условия формирования аккумуляторных батарей 6СТ-60А3

Время, ч	Стадия формирования	Величина тока, А	Температура электролита, °С
До 3-х часов	Пропитка электролитом	–	Снижалась 55...35
3	Формирование ступенчатым током	15	35
4		20	37
5		30	45
6		30	55
7		23	55
8		23	47
9		15	40
11		15	45
13		15	48
15		15	49
17		15	50

Рациональная организация водяного охлаждения позволяет достичь интенсивности теплоотвода порядка 500 кДж/ч на одну аккумуляторную батарею 6СТ-60А3, что вполне достаточно для ускоренного формирования или заряда, а также для обеспечения унификации условий теплоотвода. Это улучшает технические характеристики аккумуляторов, повышает выход высококачественных изделий с идентичными параметрами в условиях поточного производства и массовой эксплуатации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дзензерский В. А. Исследование режимов батарейного формирования свинцово-кислотных аккумуляторных батарей / В. А. Дзензерский, С. В. Бурьлов, В. Ю. Скосар, Ю. И. Скосарь // Электрохимическая энергетика. – Саратов, 2004. – том. 4, – № 1. – С. 43–48.
2. Овари Ф. Изменение состава электродной массы при батарейном формировании свинцового аккумулятора / Ф. Овари, Я. Яч, Б. Г. Карбасов // Журнал прикладной химии (ЖПХ). – Л., 1988. – № 11. – С. 2558–2560.
3. Патент Великобритании № 1461366, 1977.
4. Патент Франции № 2301107, 1976.
5. А.с. СССР № 871262, 1981.
6. А.с. СССР № 1023461 А, 1983.
7. А.с. СССР № 1292566, 1985.
8. А.с. СССР № 1653030, 1991.
9. Патент США № 4604564.
10. Патент Украина № 50359, Дзензерский В.О., та інш., 2004, бюл. № 10.
11. Патент РФ № 2224345, Дзензерский В.А. и др., 2004, бюл. № 5.
12. Зарецкий С. А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков П. Б. Животинский. – М.: Высш. школа, 1980. – С. 17–19.

Поступила в редколлегию 20.06.2006.