

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Первым источником тока, после изобретения электрофорной машины, был элемент Вольта названный в честь своего создателя. Итальянский физик А. Вольта объяснил причину гальванического эффекта, открытого его соотечественником Л. Гальвани. В марте 1800 г. он сообщил о создании устройства, названного в последствии «вольтов столб». Так началась эра электричества подарившая миру свет, тепло и опасность поражения электрическим током.

Именно гальванические (первичные) элементы позволили начать изучение электричества. В первой половине XIX века они являлись единственными источниками электрической энергии. До их появления были известны только законы электростатики, не существовало понятия электрического тока и его проявлений.

Уже в мае 1800 г. А. Карлейль и У. Николсон осуществили электролиз воды. В 1803 г. были открыты процессы электроосаждения металлов. В 1807 г. — электролиз расплавов солей.

Дальнейшая хронология открытий:

- 1819 г. — магнитное действие тока — Х. Эрстед;
- 1820 г. — взаимодействие проводников с током — А. Ампер;
- 1827 г. — закон Ома — Г. Ом;
- 1831 г. — закон электромагнитной индукции — М. Фарадей;
- 1834 г. — создание первого электродвигателя — Б. Якоби;
- 1839 г. — создание первого топливного элемента — У. Гров;
- 1843 г. — описано тепловое действие тока — Дж. Джоуль;
- 1859 г. — первый действующий кислотный свинцовый аккумулятор — Г. Планте;
- 1860 г. — первый эффективный генератор — Ф. Хефнер-Альтенек [5].

В 1881 году на берегах Сены появился первый электромобиль. В нем использовались кислотные аккумуляторы. Только через 4 года появится первый автомобиль Даймлера и Бенца с двигателем внутреннего сгорания. Именно на электромобиле в 1899 году достигнут фантастический для того времени рекорд скорости — 100 км/час.

После создания принципиально нового источника электрической энергии — электромагнитного генератора — химические источники тока потеряли свое первостепенное значение. Генераторы превзошли своих предшественников по экономическим и техническим параметрам, но ХИТ продолжали совершенствоваться и развиваться как автономные источники для средств связи.

Химическими источниками тока называются устройства, в которых свободная энергия пространственно разделенного окислительно-восстановительного процесса, протекающего между активными веществами, превращается в электрическую энергию.

Новым толчком к совершенствованию ХИТ в начале XX века послужило развитие радиотехники и автомобильной промышленности. Первичные элементы и аккумуляторы являлись единственными источниками питания для средств связи, а для автомобилей потребовались стартерные аккумуляторы. Резкому улучшению характеристик ХИТ также способствовало развитие военной техники.

Появление новых разновидностей источников тока после второй мировой войны связано с работами в области авиационной и космической техники. Большое распространение ХИТ обусловлено неизменной эффективностью не зависящей от электрической мощности и условий эксплуатации. Ни один тип источников электрической энергии не обладает такой универсальностью.

Примечателен тот факт, что при одновременном включении всех ХИТ, находящихся в эксплуатации, можно получить мгновенную электрическую мощность соизмеримую с суммарной мощностью всех электростанций мира [6].

Современное производство ХИТ является самостоятельной отраслью электротехнической промышленности. Автоматизация изготовления источников тока явилась одной из причин их выпуска в огромных количествах с высокими удельными характеристиками.

Утилизация отработавших срок службы ХИТ вызвала определенные экологические проблемы. В производстве ХИТ используются ртуть, кадмий, сурьма и другие токсичные химические элементы. Сбор и переработка большого количества источников тока затруднительна. Это послужило причиной для поиска новых материалов и разработки источников тока свободных от токсичных элементов.

Хорошо известные гальванические элементы и аккумуляторы содержат ограниченное количество реагентов и способны в одном цикле «произвести» лишь фиксированную порцию энергии. Однако, есть третий тип ХИТ, в котором окислитель и восстановитель непрерывно подаются, соответственно, к катоду и аноду, а материал самих электродов в реакциях не участвует. Такие устройства называются топливными элементами (ТЭ) (см. гл. 2.5).

Первое практическое применение «новый» химический источник тока нашел в космосе, несмотря на то, что был открыт более 150 лет назад. Топливный элемент обладает наивысшими удельными характеристиками и КПД. В нем нет перемещающихся деталей, он бесшумен и кроме электроэнергии вырабатывает тепло. Топливный элемент — обратимое устройство, с помощью которого можно вырабатывать топливо (разлагать воду на кислород и водород), т.о. он может выполнять роль аккумулятора.

Практическое использование топливных элементов началось в 60-х годах с их использования на борту космических кораблей. Американская корпорация United Technology затратила на разработку ТЭ по проекту «Аполло» около 100 млн. долларов

(мощность созданной бортовой установки — 2,5 кВт). В 1977 году та же корпорация изготовила и испытала установку мегаваттной мощности, а в начале 80-х годов в Нью-Йорке была смонтирована электростанция на 4,5 МВт для широкомасштабной демонстрации преимуществ «нового» способа получения электроэнергии.

Мы являемся свидетелями первых шагов коммерческого использования ТЭ. От лабораторных исследований до широкого внедрения в энергетике проходит около полувека. Критерием широкого использования можно считать момент, когда новые энергоустановки достигнут 10-процентной доли в общей мощности отрасли. История развития энергетических установок в большой энергетике позволяет оценить прогнозируемые сроки внедрения ТЭ.

Топливный элемент — сверстник паровой турбины. Лабораторные исследования паровых турбин начались в 70-х годах прошлого века, их экспериментальные образцы возникли в первой половине 80-х годов, демонстрационная модель создана в 1890 году, первая промышленная паротурбинная установка — в 1895-м, а 10-процентную долю в общей мощности электростанций турбины обеспечили в 1910 году [2].

В атомной энергетике лабораторные исследования велись в 30-х годах, экспериментальная установка была создана в 1941 году, демонстрационная — в 1953-м, первая промышленная атомная электростанция — в 1955-м, и лишь в 1978 году доля атомных электростанций в энергетике СССР достигла 10%.

Примером современного маркетинга в энергетике служит деятельность корпораций по завоеванию десятипроцентной доли рынка. В настоящее время американская корпорация H Power Corp. исследует, проектирует, и производит ТЭ. Electro-Chem-Technic и Warsitz (США) производят и продают по низкой цене небольшие ТЭ, главным образом, для школ, колледжей и университетов. Цель состоит в том, чтобы сделать широко известными преимущества основных принципов ТЭ. Энергетическая компания Brooklyn Union (Канада) проводит испытания установочной партии ТЭ мощностью 200 кВт.

2.1. СТАЦИОНАРНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Информация предоставлена фирмой «ПРОЭЛЕКТРО инжиниринг»



Современная техника располагает целым рядом электронакопительных устройств. Это – свинцовые, железо-никелевые, никель-кадмиевые, серебряно-цинковые, серно-натриевые, медно-литиевые и другие типы аккумуляторов. Наиболее распространенными являются свинцовые аккумуляторы.

Аккумуляторами называются химические источники тока, предназначенные для многократного использования их активных веществ, регенерируемых путем заряда.

Аккумуляторы являются химическими источниками электрической энергии многократного действия. Они состоят из двух электродов (положительного и отрицательного), электролита и корпуса. Накопление энергии в аккумуляторе происходит при протекании химической реакции окисления-восстановления электродов. При разряде аккумулятора происходят обратные процессы.

Экономичнее свинцового аккумулятора до сих пор ничего не изобретено. Широкое распространение они получили благодаря высокой надежности и невысокой цене. Эксперты ООН считают, что в обозримом будущем свинцовые аккумуляторы сохраняют свое значение как одних из самых удобных источников электрической энергии.

Основным достоинством свинцовых аккумуляторов является стабильность напряжения при изменении тока нагрузки и температуры. Напряжение аккумулятора – это разность потенциалов между полюсами при фиксированной нагрузке. В зависимости от электрохимической системы напряжение на зажимах аккумулятора составляет от 1,2 до 2 В.

Бытует ошибочное мнение, что основной сферой использования свинца является производство боеприпасов. Ежегодно только на свинцовые аккумуляторы расходуется немногим меньше половины добываемого в мире свинца.

Первый работоспособный свинцово-кислотный аккумулятор был создан француз-

ским исследователем Г. Планте (в 1859 г.). Электроды первого аккумулятора были изготовлены из листового свинца, а сепаратором служило полотно. Вся конструкция сворачивалась в спираль и вставлялась в емкость с 10% раствором серной кислоты.

Для увеличения емкости такого аккумулятора проводили многократные циклы заряда-разряда, чем формировали развитую поверхность пластин. Для такой тренировки требовалось от 1000 часов до двух лет. В последствии поверхностные пластины формировались гальваническим способом. Единственными источниками энергии в то время были первичные элементы. От них (в основном это были элементы Бунзена) осуществлялся заряд аккумуляторов.

Зарядом аккумулятора называется превращение электрической энергии в химическую, а разрядом – химической в электрическую. Процесс разряда – явление обратное заряду, когда сам аккумулятор отдает свой заряд во внешнюю электрическую цепь потребителю электроэнергии.

Значительно увеличить емкость электродов удалось в 1880 г. К. Фор стал изготавливать намазные электроды нанесением на поверхность пластин окислов свинца. Уже в 1881 году Э. Фолькмар предложил намазную решетку в качестве электродов. В том же году Селлону был выдан патент согласно которому решетки Фолькмара предлагалось изготавливать из сплава сурьмы и свинца.

Ускорению работ по совершенствованию свинцового аккумулятора способствовало изобретение Эдисоном лампы накаливания. В 1881 году по Сене ходила лодка с электрическим двигателем и батареей аккумуляторов Планте. В том же году создан электромобиль. Тогда же появились дешевые генераторы, позволившие начать коммерческое использование аккумуляторов.

В Кронштадте разработки конструкции аккумулятора начались в 1881 г., а уже в 1884-м на Неве прошел испытание электри-



ческий катер. Он мог пройти 30 миль при скорости до 6 узлов.

К 1890 году в промышленно развитых странах свинцово-кислотные аккумуляторы выпускались серийно. Первой патенты Фора, Фолькмара и Селлона купила Electrical Power Storage Company.

В 1900 году фирма VARTA выпустила стартерный аккумулятор для запуска автомобильного двигателя. VARTA является поставщиком заводов «Мерседес», «Фольксваген», «Ауди» и «Опель».

В 1938 году, Леопольд Джунгфер основал фирму Vapen. Начиная с 1939 года фирмой были изготовлены батареи почти для каждой области применения.

В 1942 году в Италии Пиулио Долсетта основал фирму FIAMM. FIAMM выпускает стартерные, тяговые и стационарные аккумуляторы (см. гл. 2.3).

С появлением электростанций понадобились мощные стационарные аккумуляторы. На станциях постоянного тока они служили дополнительным источником энергии в моменты пиковых нагрузок. На станциях переменного тока стационарные аккумуляторы используются для вспомогательных целей. Так городские сети постоянного тока имели батареи аккумуляторов, которые развивали в 1927 году мощность:

- ✓ 80000 кВт – Берлин,
- ✓ 95000 кВт – Нью-Йорк.

Кроме аварийного освещения их используют для средств связи, в системах автоматики на железной дороге, в устройствах охранной и пожарной сигнализации и пр. Для телефонных станций они служили единственным источником постоянного напряжения.

Из большого разнообразия стационарных аккумуляторов, которые обеспечивают питание нагрузок на время отключения электропитания, в большей мере используются только свинцовые и никель-кадмиевые аккумуляторы (см. табл. П4 приложения).

Основные черты свинцовый аккумулятор приобрел на рубеже XIX...XX веков. Вместе с ними и проблемы, часть из которых не решены по сегодняшний день. Конструкция аккумуляторов непрерывно совершенствуется. Они давно являются объектом пристального внимания изобретателей.

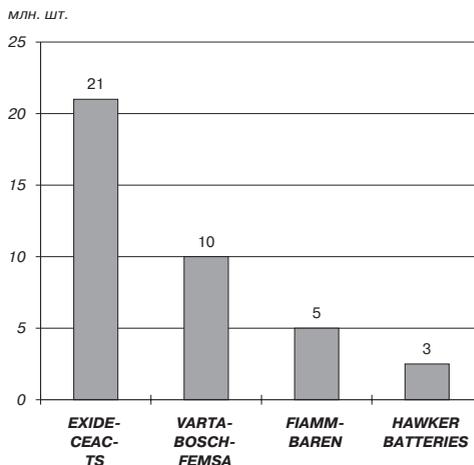


Рис. 2.1. Объемы продаж автомобильных аккумуляторов

Критерием состояния отрасли промышленности являются экономические показатели. На рис. 2.1 представлен объем продаж стартерных аккумуляторов мировыми производителями.

Начиная с 1970 года выпускаются малоуходные (требующие незначительного ухода) и герметизированные (необслуживаемые) аккумуляторные батареи. В таких аккумуляторах используют электроды с малым содержанием сурьмы – не более 3%.

С использованием сорбированного и гелеобразного электролита удалось получить герметизированный аккумулятор, который может работать в любом положении. В качестве загустителя электролита используется силикагель, алюмогель, сульфат кальция и др. Примерно в это же время были разработаны такие материалы для изготовления пластин, как медно-кальциевые сплавы покрытые оксидом свинца, титановые, алюминиевые и медные решетки.

Свинцовые аккумуляторы изготавливаются в различных исполнениях в зависимости от области применения. Основные типы – стартерные, тяговые и стационарные аккумуляторы. Выпускаемые серийно свинцово-кислотные аккумуляторы обладают емкостью от 0,5 до 12000 Ач.

Активные вещества аккумулятора заключены в положительном и отрицательном электродах и электролите. Совокупность активных веществ, применяемых в химическом источнике тока, называется электрохимической системой.

Распространенные электрохимические системы стационарных аккумуляторов приведены в табл. 2.1 [7].

В аккумуляторах находящихся в эксплуатации непрерывно повторяется последовательность электрохимических преобразований. Период заряда-разряда аккумулятора называют циклом. С каждым циклом аккумуляторы изнашиваются. Долговечность аккумулятора оценивают количеством циклов.

Долговечность аккумуляторов зависит от:

- ресурса заложенного в электрохимическую систему и конструкцию аккумулятора,
- условий ввода в эксплуатацию;
- условий эксплуатации.

Наиболее широкое применение, как более дешевые, получили свинцовые аккумуляторы. Они обеспечивают срок службы до 20 лет, что обусловлено соответствующим конструктивным исполнением.

Почти все свинцовые аккумуляторы используют так называемую баночную конструкцию. При изготовлении корпусов используются: эбонит, полипропилен, и т.п. Эти материалы стойки к длительному воздействию серной кислоты.

Блок электродов каждой аккумуляторной ячейки помещается в изолированной банке. Между электродами устанавливаются сепараторы. Крайними всегда являются отрицательные электроды (рис. 2.2). Горизонтальные перемычки, соединяющие одноименные пластины в банке, называются баретками.

Во всех малоуходных аккумуляторах пластины приподняты над дном. В образующемся пространстве скапливается шлам – отделившаяся от электродов активная масса. В герметизированных аккумуляторах выполненных по технологии PLT пространство под пластинами отсутствует.

Для получения достаточно больших значений напряжений или разрядных токов отдельные ячейки соединяются между собой последовательно или параллельно в батарее.

Таблица 2.1.

Электрохимические системы аккумуляторов				
Название аккумулятора	Положительные пластины	Электролит	ЭДС, В	Отрицательные пластины
Свинцовый	PbO_2	H_2SO_4	2,1	Pb
Серебряно-цинковый	AgO	KOH	1,85	Zn
Никель-цинковый	$Ni(OH)_3$	KOH	1,85	Zn
Серебряно-кадмиевый	AgO	KOH	1,41	Cd
Железо-никелевый	$Ni(OH)_3$	KOH	1,4	Fe
Кадмиево-никелевый	$Ni(OH)_3$	KOH	1,36	Cd

Батареей аккумуляторов называется источник тока, состоящий из нескольких параллельно или последовательно соединенных аккумуляторных ячеек. Аккумуляторы содержащие несколько последовательно соединенных банок в одном корпусе называются моноблочными.

Все европейские производители и большая часть в Азии руководствуются стандартами DIN. Перечень стандартов по стационарным аккумуляторам приведен в табл. ПЗ приложения. Ряд условных обозначений стационарных аккумуляторов стандартизован.



Рис. 2.2. Устройство аккумулятора



Таблица 2.2.

Расшифровка условных обозначений стационарных аккумуляторов		
Маркировка	Расшифровка	Стандарт
Кислотные аккумуляторы		
GroE	Стационарные батареи с поверхностными положительными пластинами в традиционной компоновке Стационарные батареи с поверхностными пластинами в узкой компоновке	DIN 40732 DIN 40738
OPzS	Стационарные батареи с панцирными положительными пластинами и разделителями	DIN 40736* DIN 40737*
OGi	Стационарные батареи с решетчатыми положительными пластинами	DIN 40734 DIN 40739
GiV	Моноблочные батареи с решетчатыми положительными пластинами	DIN 43534
Никель-кадмиевые аккумуляторы		
T (KPM)	Элементы с микропластинами в стальных корпусах	DIN 40771 ч. 1 (IES623)**
TP (KPM ... P)	Элементы с микропластинами в корпусах из синтетического материала	DIN 40771 ч. 1 (IES623)
DIN ... K	Элементы с микропластинами в сосудах с синтетическим покрытием	DIN 40751
TS (KPH)	Элементы с микропластинами в стальных корпусах для сильноточного разряда	DIN 40771 ч. 1 (IES623)
TEP (KPH ... P)	Элементы с микропластинами в корпусах из синтетического материала для сильноточного разряда	DIN 40771 ч. 1 (IES623)
SP (KSH ... P)	Элементы с металлическими пластинами в сосудах с синтетическим покрытием (условное обозначение P)	(IES623)
FP (KSX ... P)	Элементы с металлическими пластинами (условное обозначение F) в корпусах с синтетическим покрытием (условное обозначение F)	(IES623)
GNK (KEL)	Герметичные элементы для нормальных разрядов, пуговичной формы	DIN 40765 DIN 40768 (IES 509)
GHK (KEM)	Герметичные элементы для высоковольтных разрядов, пуговичной формы	DIN 40765 DIN 40768 (IES 509)
GSZ (KR ...)	Герметичные элементы цилиндрической формы с металлическими электродами	DIN 40766 (IES 285-1)
GSP (KOH)	Герметичные элементы прямоугольной формы с металлическими электродами	DIN 40766 (IES 622)
* Стандарт в проекте		
** Текст в скобках относится к соответствующей публикации IES (Международная комиссия по электротехнике)		

Согласно DIN VDE 0510 ч. 2 расшифровка условных обозначений аккумуляторов приведена в табл. 2.2.

Номинальной емкостью аккумулятора называется емкость, гарантированная заводом изготовителем при определенных условиях разряда. Зарядной емкостью называется количество электричества, сообщаемое аккумулятору при заряде. Зарядная емкость всегда несколько больше разрядной из-за необратимых процессов, протекающих при заряде и разряде.

Величина разрядной емкости аккумулятора зависит от типа и конструкции используемых пластин, количества содержащихся в них активных веществ, материала электродов, режима разряда и температуры.

Совершенствование свинцовых аккумуляторов идет по пути изыскания новых сплавов для решеток, облегченных и прочных материалов корпусов (сополимер пропилен и этилена) и улучшения качества сепараторов.

2.1.1. СЕПАРАТОРЫ

Во всех аккумуляторах между электродами устанавливаются изолирующие пластины. Они выполняются в виде:

- разделителей;
- пористых сепараторов;
- мембран.

Разделители используются для отделения электродов друг от друга. Они изготавливаются в виде прокладок или решеток из перфорированного или гофрированного синтетического диэлектрика (рис. 2.3). Разделители имеют отверстия диаметром от 1 до 5 мм.

Пористые сепараторы, кроме непосредственного разделения пластин, удерживают активную массу электродов и препятствуют росту дендритов* при заряде аккумулятора.

В некоторых типах аккумуляторов пористый сепаратор удерживает электролит за счет капиллярных сил вблизи поверхности электродов. Диаметр пор таких сепараторов находится в интервале от 0,001 до 200 мкм. Такой вид сепараторов имеет наибольшее распространение в современных моделях аккумуляторов.

Мембраны (набухающие сепараторы) изготавливаются из материалов без геометрически четко выраженной системы пор. В отличие от пористых сепараторов в них ярко выражены силы взаимодействия между определенными видами ионов и молекул.

Сепараторы изготавливают из диэлектрических материалов с ребрами, гофрированными или тисненными для предупреждения плотного прилегания к электродам. Размер сепаратора всегда больше размера пластины аккумулятора. В первых аккумуляторах в качестве сепараторов использовались керамические сосуды или перегородки. До второй мировой в качестве сепараторов использовался шпон**.

Длительное время сепараторы изготавливали из мипора – вулканизированного натурального каучука с присадками. В современных аккумуляторах широкое применение на-

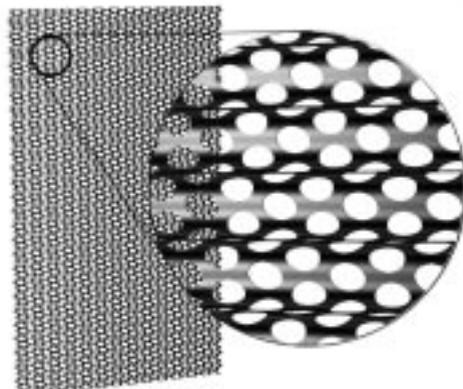


Рис. 2.3. Решетчатый гофрированный сепаратор

шел мипласт, получаемый спеканием порошкообразной поливинилхлоридной смолы.

В Англии разработан материал порвик, изготавливаемый из поливинилхлоридной смолы. Отечественный аналог – поровинил. Юмикрон – материал для сепараторов разработанный в Японии – выпускается в виде тонкой пленки или тисненых «вафлеобразных листов» (рис. 2.4). Наиболее дешевыми материалами для сепараторов являются картон и бумага на основе целлюлозы и асбеста***.

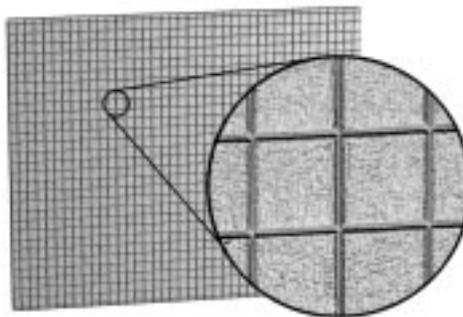


Рис. 2.4. Тисненый сепаратор

* Дендриты – незавершенные в своем развитии кристаллы, по форме напоминающие ветвистое дерево, папоротник, хвою и т.п.

** Шпон – тонкий лист древесины, получаемый лущением краев различных пород дерева.

*** Асбест [гр. asbestos] – группа минералов (серпентин, амфиболы) волокнистого строения; огнестойкий, кислотостойкий, и неэлектропроводный материал.



В качестве дополнительных разделителей, в комбинации с сепараторами, применяются нетканые маты. Они изготавливаются из полипропилена или стекловолокна с добавлением связующих веществ.

В современных моделях аккумуляторов используют многослойные сепараторы. Использование нескольких слоев одного вида сепараторов более выгодно, так как в этом случае дефекты в одном из слоев защищены другими и рост дендритов затруднен при переходе от слоя к слою.

2.1.2. ЭЛЕКТРОЛИТ

В качестве электролита для аккумуляторных батарей применяют раствор серной кислоты в дистиллированной воде. Для различных климатических и температурных условий, в которых батарее предстоит работать, используют электролит различной плотности.

Плотность электролита зависит от концентрации раствора серной кислоты — чем больше концентрация раствора, тем больше плотность электролита и от температуры раствора — чем выше температура, тем ниже плотность.

Концентрация или плотность электролита является точным критерием степени заряженности аккумулятора. В качестве точки отсчета, для определения текущей степени заряженности аккумулятора, принимается нормативная плотность электролита, т.е. плотность, приобретенная после первого полного заряда.

Для уравнивания плотности электролита, т.е. доведения ее до плотности, равной плотности в начале эксплуатации, следует изме-

Если в аккумуляторах используются многослойные сепараторы из разных материалов, то каждый из них выполняет определенную функцию. Так же используются сочетания простых разделителей с мембранами.

В ряде случаев в аккумуляторах используют конверты-сепараторы. Конверт-сепаратор полностью окружает один из электродов аккумулятора для ограничения возможного проникновения нежелательных веществ или распространения дендритов в обход сепаратора по краям электродов.

рить фактическую плотность и температуру. Уравнивание можно проводить только в полностью заряженном аккумуляторе, когда электролит имеет плотность, не искаженную недозаряженностью последнего.

Для свинцовых аккумуляторов характерно сильное разбавление электролита во время разряда из-за участия в реакции серной кислоты с образованием воды. В заряженных аккумуляторах концентрация кислоты равна 30...40%.

Чем меньше объем электролита, в сравнении с массой электродов, тем быстрее снижается концентрация кислоты при разряде. В конце разряда она составляет от 10 до 25%.

Многие вещества, например, незначительное количество солей железа попадая в электролит ускоряют выделение водорода и увеличивают саморазряд аккумулятора. Поэтому при приготовлении электролита следует использовать только дистиллированную воду и использовать неметаллическую посуду.

2.2. СТАЦИОНАРНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ VARTA

Информация предоставлена официальным представительством фирмы «Ви-Эйч-Би Индустрибаттериен ГмбХ»



Применение различных типов положительных пластин отражается на электрических характеристиках аккумуляторов. В первую очередь это связано с внутренним сопротивлением, которое состоит из омического внутреннего сопротивления аккумулятора и сопротивления поляризации.

Поляризацией называется изменение электродных потенциалов под влиянием прохождения постоянного тока вызывающего изменение концентрации электролита, химического состава активных веществ и поверхности электродов.

В зависимости от причин вызывающих поляризацию, она делится на концентрационную, химическую и электрохимическую, а в зависимости от того, исчезает или остается поляризация при отключении тока, последние делят на устранимую и неустраимую.

Химическая поляризация и частично концентрационная относятся к неустраимой поляризации не исчезающей при прекращении тока [6].

Сопротивление поляризации является мерой увеличения внутреннего сопротивления

Сопротивление, Ом

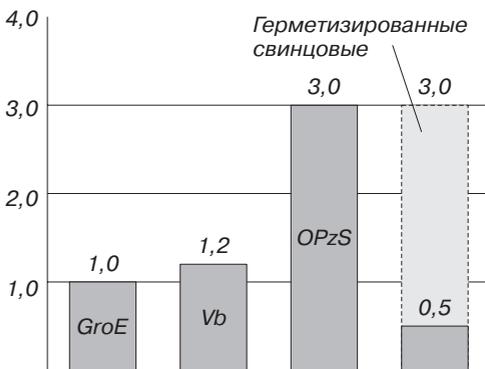


Рис. 2.5. Внутреннее сопротивление 100 Ач пластины

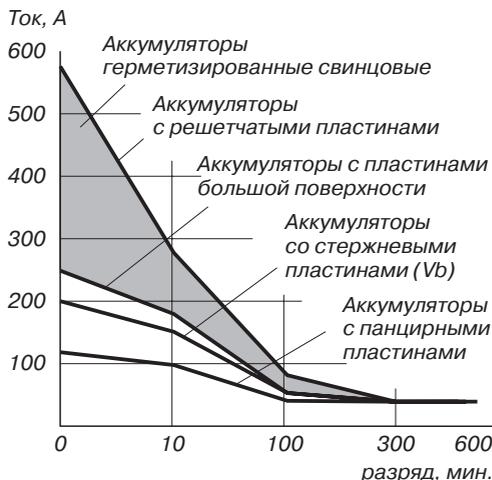


Рис. 2.6. Зависимость тока разряда от времени разряда

химического источника тока обусловлено поляризацией. Оно имеет размерность сопротивления, но не подчиняется закону Ома, так как зависит от величины проходящего тока. Значения внутреннего сопротивления 100 Ач пластин различных типов аккумуляторов приведены на рис. 2.5.

При высокой скорости разряд реально оказывается ограниченным, поскольку из-за наличия внутреннего сопротивления аккумулятора напряжение уменьшается ниже напряжения отсечки*.

При времени разряда свыше трех часов отличие внутренних сопротивлений не сказывается на разрядных характеристиках различных типов пластин. Для более короткого времени разряда величина внутреннего сопротивления в значительной степени влияет на разрядные характеристики (рис. 2.6):

- 100 Ач аккумулятор OPzS за 10 минут отдаст ток 100 А;
- 100 Ач аккумулятор Vb за то же время отдаст 170 А.

* Напряжением отсечки называется минимальное напряжение, при котором аккумулятор способен отдавать полезную энергию.

2.2.1. ТИПЫ ПЛАСТИН АККУМУЛЯТОРОВ



Рис. 2.7. Поверхностная пластина аккумулятора

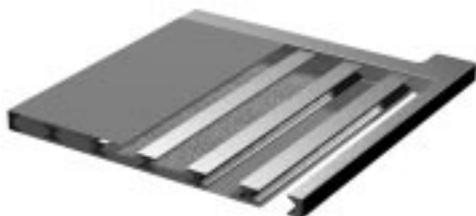


Рис. 2.8. Стержневая пластина аккумулятора фирмы VARTA



Рис. 2.9. Панцирная пластина аккумулятора фирмы VARTA

Пластины аккумуляторов бывают поверхностные и пастированные.

Поверхностный электрод состоит из свинцовой пластины на поверхности которой электрохимическим способом формируется слой активной массы (рис. 2.7).

Аккумуляторы с поверхностными пластинами содержат относительно большую долю свинца по отношению к активной массе. Они используются в моделях GtoE фирмы VARTA.

Пастированные электроды подразделяются на решетчатые (намазные), коробчатые, стержневые (рис. 2.8) и панцирные (рис. 2.9). Основой пастированных пластин является решетка-токовод.

При циклической работе аккумуляторов с большим содержанием сурьмы в материале решетки сурьма переходит в раствор в результате коррозии решетки положительного электрода. Осаждаясь на активной массе отрицательного электрода сурьма способствует выделению водорода и увеличивает скорость коррозии свинца. Такой процесс называется сурьмяным отравлением аккумулятора.

Осыпание активной массы и внутреннее сопротивление аккумулятора при использовании кальциевых решеток несколько больше, чем в случае свинцово-сурьмяных. Разрушение пластин преимущественно происходит при заряде аккумулятора и является одним из важнейших факторов ограничивающих ресурс аккумулятора. Для уменьшения осыпания в активную массу вводят волокнистые материалы, например, фторопласт и используют нетканые маты из стекловолна прижатые к пластинам.

Сульфатация пластин – результат хранения аккумулятора в незаряженном состоянии. Образующийся при этом плохо растворимый в воде сульфат свинца ограничивает емкость аккумулятора и способствует выделению водорода при заряде. Для восстановления емкости аккумулятора с сульфатированными электродами его заполняют электролитом низкой плотности или даже дистиллированной водой и заряжают малыми токами (примерно в сто раз меньше номинального зарядного тока).

2.2.2. МАТЕРИАЛ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

Ухудшение электрических характеристик аккумулятора и выход из строя обусловлены коррозией решетки и оползанием активной массы положительного электрода. Срок службы аккумулятора определяется, в первую очередь, типом положительных пластин и условиями эксплуатации.

В аккумуляторном производстве используется как чистый свинец, так и сплавы содержащие сурьму, которая неоднозначно воздействует на эксплуатационные характеристики аккумуляторов.

Положительное воздействие сурьмы связано с тем, что положительные электроды с легированными сурьмой решетками выдерживают более сильные циклические зарядно-разрядные нагрузки. Наличие сурьмы способствует более прочному электрическому контакту активного материала с решеткой, в то время, как в бессурьмянистых решетках активная масса полностью отслаивается и отпадает уже после нескольких циклов разряда-заряда. Поэтому все изготовители аккумуляторных батарей применяют в решетке положительных пластин сплавы содержащие 1...10% сурьмы (см. рис. 2.10). В тяговых батареях используют сплав содержащий более 4% сурьмы.

Следующим преимуществом решеток, выложенных из содержащих сурьму сплавов, является то, что на них не возникает блокирующего эффекта, который часто наблюдается в случае с бессурьмянистыми пластинами. Блокирующий эффект состоит в образовании токонепроводящих прослоек между решеткой и активным материалом. Это, в свою очередь, может привести к большим колебаниям емкости даже на новых батареях.

Отрицательный эффект заключается в том, что увеличение содержания сурьмы увеличивает ток постоянного подзаряда и относительное его увеличение во время эксплуатации аккумуляторов (см. рис. 2.11).

Между двумя крайностями — обычным и бессурьмянистым сплавами — располагается ряд малосурьмянистых сплавов.

Уменьшение содержания сурьмы ниже 3% вызывает образование кристаллических структур материалов решеток, которые при-

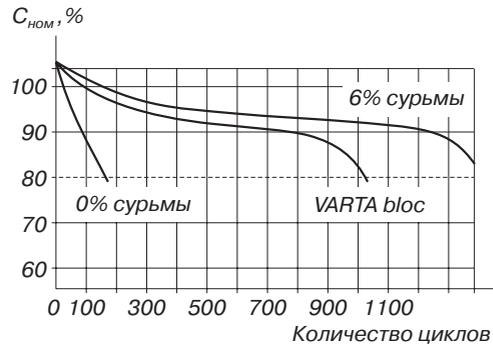
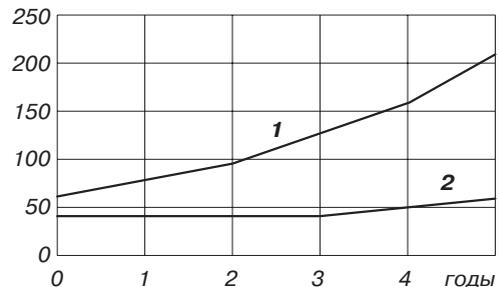


Рис. 2.10. Зависимость количества циклов от содержания сурьмы

водят к быстрому образованию трещин. Это делает невозможным изготовление качественных решеток.

Фирме VARTA удалось разработать сплавы, которые даже при очень малом содержании сурьмы имеют очень тонкую структуру и, поэтому, могут использоваться для изготовления качественных решеток. При этом выполняется и такое требование, как неподверженность этого сплава повышенной коррозии. Для этих сплавов при изменении содержания сурьмы от 6% до 1,6% срок службы увеличивается в 5 раз [7].

Ток постоянного подзаряда для 100 Ач пластины, мА



1 — сплав с большим содержанием сурьмы
2 — сплав с содержанием сурьмы < 3%

Рис. 2.11. Зависимость тока постоянного подзаряда от времени эксплуатации

По сравнению с сурьмянистыми сплавами других производителей преимущество сплавов фирмы VARTA состоит в том, что в аккумуляторах с такими решетками не возникают блокирующие эффекты, мешающие при заряде и разряде, а стойкость при циклических нагрузках хотя и меньше, по сравнению с обычными сплавами, но отличается от них незначительно. Это убедительно демонстрирует рис. 2.10.

Аккумуляторы, в которых используются малосурьмянистые сплавы имеют достаточно низкий ток подзаряда, что объясняется специальными добавками к активной массе. На практике саморазряд аккумуляторов с большим содержанием сурьмы доходит до 2...3% в месяц.

Из выше сказанного следует, что малосурьмянистые сплавы представляют собой выгодный компромисс, в котором недостатки сурьмы практически полностью исключены.

С другой стороны, остаются все преимущества которые дает сурьма обеспечивая стойкость к циклическим нагрузкам и безупречное поведение при заряде и разряде.

Применение мало- или бессурьмянистых сплавов значительно уменьшает разложение воды, однако, неизбежно происходит некоторый расход воды на газообразование, как неотъемлемое свойство свинцовых аккумуляторов. Поэтому свинцовые аккумуляторы не могут изготавливаться полностью герметичными, как щелочные.

Даже герметизированные свинцовые аккумуляторы, которые внешне выглядят полностью закрытыми, имеют клапан, который дает возможность газу выходить наружу. В герметизированных аккумуляторах потеря воды настолько незначительна в расчете на срок службы, что не требует ее восполнения.

В отличие от герметизированных свинцовые стационарные аккумуляторы больших размеров, изготавливаемые из мало- или бессурьмянистых сплавов, сконструированы таким образом, что позволяют доливать воды. Такие аккумуляторы получили название «малоуходные».

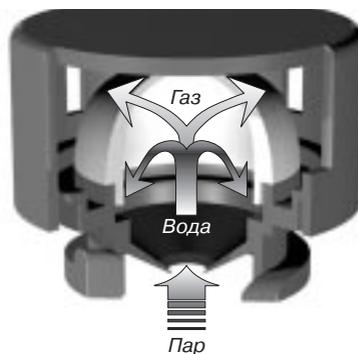


Рис. 2.12. Каталитическая пробка стационарного аккумулятора

В малоуходных аккумуляторах в процессе перезаряда происходит распыление электролита с выделением газов. Часть электролита разбрызгивается через вентиляционные отверстия, т.е. теряется. Уменьшение расхода жидкого электролита достигается использованием клапанов пропускающих газы, но задерживающих жидкость. В аккумуляторах используются пружинные и гидрофобные* клапаны. Для увеличения интервалов между работами по уходу за аккумуляторами фирмы VARTA используются пробки с каталитическими насадками (см. рис. 2.12).

Они выполняются в виде ввинчивающихся пробок, закрывающих заливочное отверстие. Гидрофобные пористые фильтры пропускают газы, но не пропускают водный электролит. Эти насадки содержат в себе металлические катализаторы. Образующийся в аккумуляторах водяной пар конденсируется каталитическим** путем и стекает в аккумулятор.

Вопрос обслуживания свинцовых аккумуляторов сводится к вопросу о расходе воды. В этом смысле переход к закрытым аккумуляторам был шагом вперед, поскольку в открытых аккумуляторах 95% потерь воды происходит за счет испарения. Определенный расход воды имеется за счет электролитического разложения воды, который в известных пределах неизбежен.

* Гидрофобный [гр. *hydor* вода, влага + гр. *phobos* страх, боязнь] испытывающий слабое взаимодействие с водой.

** Катализ [гр. *katalysis* разрушение] — возбуждение химической реакции или изменение ее скорости небольшими добавками веществ (катализаторов) состав которых в реакции не меняется.

2.2.3. ГЕРМЕТИЗАЦИЯ

Широкое распространение переносной аппаратуры, источников бесперебойного питания и другой мобильной техники потребовало разработки более удобных в эксплуатации герметизированных аккумуляторов. Герметизация затруднена тем, что при работе или хранении аккумуляторов может происходить выделение газов. Особенно интенсивное выделение газов (водорода и кислорода) наблюдается:

- в конце заряда;
- при перезаряде;
- при переплюсовке вследствие глубокого разряда.

Важным условием хорошей герметизации является плотное химически- и термостойкое соединение конструктивных элементов. Особое значение имеет герметизация выводов – контакта металлических токовыводящих элементов и неметаллических изоляционных материалов.

В аккумуляторах фирмы VARTA (см. рис. 2.13) с целью получения минимального сопротивления внутренняя часть вывода (3) выполнена из меди. Снаружи он покрыт свинцом (6). Конструкция вывода обеспечивает герметичность соединения с корпусом (4) за счет зажимаемых элементами конструкции резиновых прокладок (5). Защитный чехол (2) механически защищает место соединения вывода с токоведущими проводниками (1).

Для выпуска образующихся газов внутренняя полость аккумулятора должна сообщаться с атмосферой. Отрицательные последствия газовыделения – необходимость долива воды из-за ее разложения, вредное влияние на обслуживающий персонал и увеличение коррозионной активности атмосферы.

Частичная герметизация возможна при комбинации газов по кислородному циклу. Здесь используется тот факт, что при заряде аккумулятора сначала на положительном электроде выделяется кислород, а позднее на отрицательном – водород. Правда, в таких аккумуляторах ограничены зарядные и разрядные токи из-за недопустимости большого газовыделения.

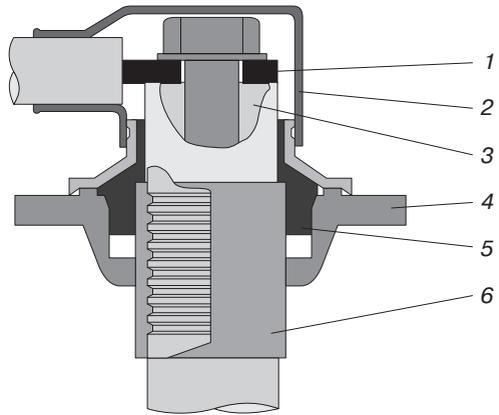


Рис. 2.13. Токоведущие выводы аккумуляторов фирмы Varta

Внутренняя циркуляция кислорода представляет собой последовательность реакций, в результате которых ионы кислорода, образующиеся на положительном электроде, перемещаются к отрицательному, соединяются с водородом и образуют воду. В свинцовых аккумуляторах такая реакция возможна благодаря использованию «связанного» электролита. «Связанный» электролит имеет внутри поры позволяющие ионам газов свободно перемещаться от одного электрода к другому.

Для связывания электролита существует два метода:

- использование пористого материала, например, стекловолокна пропитанного электролитом;
- использование гелеобразного электролита.

Стекловолокно, пропитанное дозированным количеством серной кислоты, образует пористую систему капиллярные силы которой удерживают электролит. Электролит дозируется таким образом, чтобы мелкие поры были заполнены, а крупные оставались пустыми. Через незаполненные поры и свободное пространство в аккумуляторе возможно свободное перемещение газа.

В гелеобразном электролите соответствующий раствор серной кислоты содержит примерно 6% силикагеля. Перед заполнением аккумулятора такое желе интенсивно пе-

ремешивают и оно становится текучим. После заполнения аккумулятора в результате застывания геля образуется много пор, которые распространяются в разных направлениях и способствуют свободному движению газообразного кислорода.

В герметизированных аккумуляторах VARTA со связанным электролитом используются стекловолоконные маты с дополнительными сепараторами. Желеобразный

электролит применяется совместно с обычными сепараторами. Использование желеобразного электролита имеет те преимущества, что при циклической работе аккумулятора мала разница концентрации электролита в верхней и нижней части аккумулятора.

Высокие аккумуляторы с сорбированным электролитом производители рекомендуют использовать в стационарных условиях «лежа», чтобы ограничить высоту сепаратора.

2.2.4. ПРОЕКТИРОВАНИЕ БАТАРЕЙНЫХ УСТАНОВОК

Для успешной эксплуатации аккумуляторных батарей важно, чтобы в выпрямителях, используемых для заряда, были реализованы все требования, которые предъявляют к заряду аккумуляторов (см. гл. 3).

Аккумуляторы, изготавливаемые по технологии VARTA (см. табл. 2.3), рекомендуются заряжать по характеристике IU (см. рис. 2.14). Этот щадящий заряд с напряжением постоянного подзаряда является наиболее предпочтительным, хотя при определенных условиях могут потребоваться мето-

ды заряда с повышенным зарядным напряжением до 2,4 В/эл. При этом вполне достаточно напряжения постоянного подзаряда 2,23 В/эл.

Никель-кадмиевым аккумуляторам, в отличие от свинцовых, требуются уравнительные заряды для восполнения емкости. Они должны проводиться через равномерные промежутки времени. Полный заряд достигается при достаточно высоком напряжении на аккумуляторах и не может быть достигнут при напряжении постоянного подзаряда.

Таблица 2.3.

Технические характеристики стационарных свинцовых аккумуляторов VARTA									
Тип	Исполнение	Напряжение, В	Положительные пластины	Материал решеток	Плотность электролита, кг/л	Время разряда, мин	Срок эксплуатации, лет	Диапазон емкости, Ач	Количество циклов
VARTA OPzS	Обсл.	2	Панцирные	Pb-Sb-Se	1,24	30 ... 600	15	200 ... 12000	1200
VARTA bloc, Vb	Обсл.	2	Стержневые	Pb-Sb-Se	1,24	5 ... 600	15	250 ... 2000	1000
VARTA bloc, Vb	Обсл.	4, 6, 12	Стержневые	Pb-Sb-Se	1,24	10 ... 600	15	18 ... 256	1000
VARTA UPS	Обсл.	6, 12	Стержневые	Pb-Sb-Se	1,28	5 ... 180	10	19 ... 243	800
VARTA GroE	Обсл.	2	Поверхностные	Pb-Sb	1,22	10 ... 600	20	200 ... 2800	200
VARTA OPzV	Герм.	2	Решетчатые	Pb-Ca-Sn	1,24	30 ... 600	12 ... 15	200 ... 3000	800
VARTA bloc V, VbV	Герм.	4, 6, 12	Стержневые	Pb-Ca-Sn	1,26	10 ... 600	12	21 ... 288	600
VARTA telecom, VtV	Герм.	4, 6, 12	Решетчатые	Pb-Ca-Sn	1,29	30 ... 600	10 ... 12	42 ... 495	150
VARTA power, VpV	Герм.	12	Решетчатые	Pb-Ca-Sn	1,3	5 ... 180	8 ... 10	42 ... 510	150
Genesis	Герм.	12	Решетчатые	Pb-Sn	1,31	5 ... 180	8 ... 10	12 ... 40	500
SBS	Герм.	4, 6, 12	Решетчатые	Pb-Sb	1,31	1 ... 600	12 ... 15	7,3 ... 347	180
VARTA modul, VmV	Герм.	12	Решетчатые	Pb-Ca-Sn	1,29	5 ... 1440	5	7 ... 65	200

Свинцовые аккумуляторы должны эксплуатироваться в режиме постоянного подзаряда и не оставаться длительное время незаряженными, чтобы не допустить тяжелых коррозионных повреждений.

В никель-кадмиевых аккумуляторах практически нет проблемы с коррозией, поэтому батареи с такими аккумуляторами могут храниться длительное время как в заряженном, так и в разряженном состоянии.

Стационарные свинцовые аккумуляторы Vb и OPzS фирмы VARTA сконструированы таким образом, что оптимальный срок службы и состояние полной заряженности достигается при использовании графика IU при поддерживающем зарядном напряжении 2,23 В/эл (рис. 2.14).

Более высокое напряжение заряда ведет к перезаряду аккумуляторов и уменьшению их срока службы. Регулярный уравнильный заряд для этих аккумуляторов не требуется.

Ток постоянного подзаряда

Для постоянной готовности к работе свинцовые аккумуляторы должны находиться под напряжением постоянного подзаряда. Напряжение постоянного подзаряда – такая величина напряжения, непрерывно поддерживаемая на выводах аккумулятора, при которой протекание тока компенсирует процесс саморазряда аккумулятора.

Необходимо учитывать, что ток постоянного подзаряда зависит от:

- напряжения постоянного подзаряда;
- температуры аккумулятора.

Оба параметра изменяют силу тока постоянного подзаряда и, тем самым, влияют на расход воды посредством электролиза.

1 Ач сообщаемого аккумулятору заряда разлагает 0,34 г воды. При этом образуется:

- 0,42 л водорода;
- 0,22 л кислорода.

В герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах газ не выделяется.

На рис. 2.15 показано, что при повышении напряжения закрытого свинцового аккумулятора только на 200 мВ ток постоянно подзаряда увеличивается в 10 раз. При возрастании напряжения на аккумуляторе только на 2,5%, что составляет 50 мВ, ток почти

Ток/напряжение

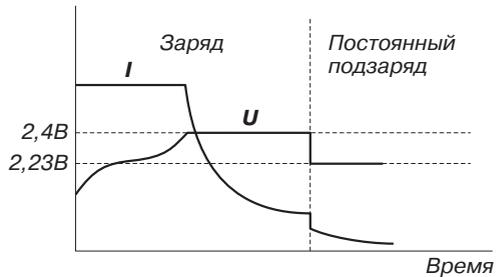


Рис. 2.14. Заряд IU аккумулятора

удваивается. Увеличение напряжения на аккумуляторах увеличивает скорость коррозии решеток и, тем самым, приводит к уменьшению срока службы.

Ток постоянного подзаряда зависит от типа аккумулятора. При постоянном подзаряде с напряжением 2,23 В/эл. и +20°C значения тока подзаряда на каждые 100 Ач аккумуляторов закрытого типа составят:

- ✓ GroE – 15 мА;
- ✓ OPzS – 20 мА;
- ✓ Vb – 25 мА.

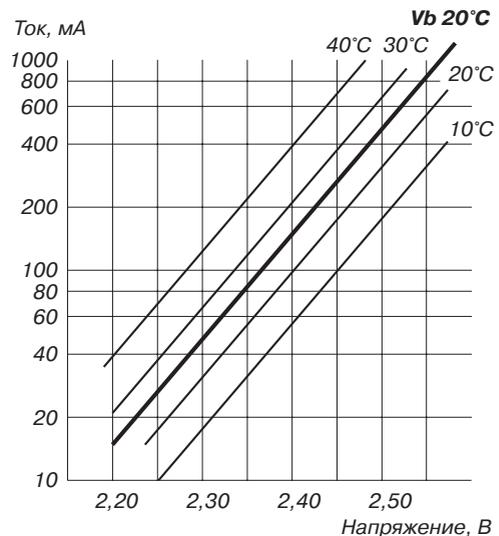


Рис. 2.15. Зависимость тока постоянного подзаряда 100 Ач пластины закрытого свинцового аккумулятора типа Vb-block от напряжения

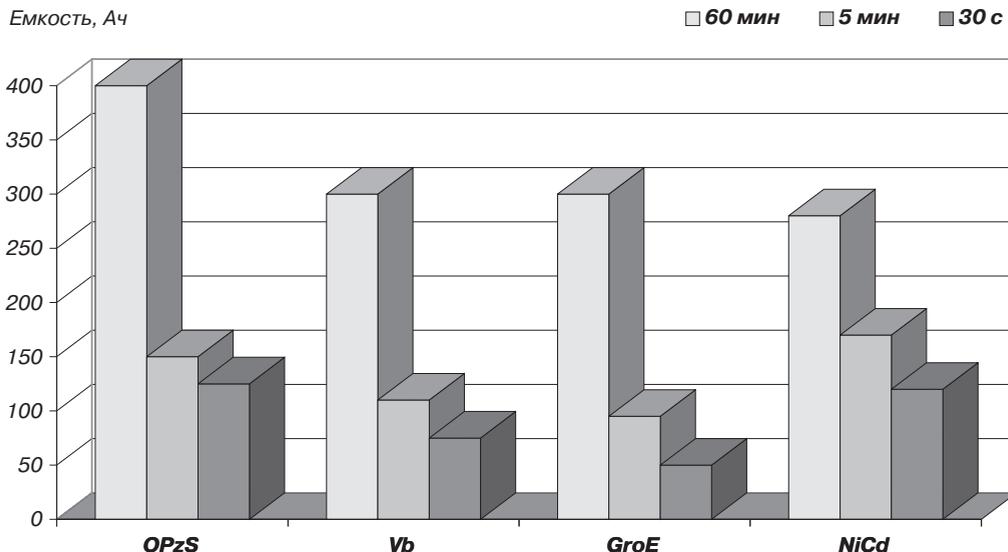


Рис. 2.16. Зависимость отдаваемой емкости от скорости разряда

Особенно важно поддержание оптимального напряжения постоянного подзаряда для герметизированных аккумуляторов, в которых нет избыточного электролита и не представляется возможным добавлять его в процессе эксплуатации.

Влияние температуры

Аналогичное влияние, связанное с увеличением тока подзаряда, оказывает и температура. При повышении температуры на 10°C удваивается ток постоянного подзаряда и, тем самым, расход воды.

С ростом температуры увеличивается скорость коррозионных процессов, что сокращает срок службы аккумуляторных батарей.

Повышение температуры аккумулятора на 10°C удваивает скорость коррозионных процессов и вдвое сокращает срок службы.

От температуры зависит и отдаваемая емкость, что иллюстрирует рис. 2.17.

Режим разряда аккумулятора

При выборе аккумулятора необходимо учитывать то обстоятельство, что разные типы аккумуляторов имеют различные разрядные характеристики. В зависимости от ско-

рости разряда отдаваемая емкость у разных типов батарей изменяется не одинаково. Рис. 2.16 показывает, что при токе 200 А требуемая номинальная емкость разных типов аккумуляторных батарей различна. Поэтому стоимость батареи, состоящей из дорогих аккумуляторов (Vb), может оказаться не выше стоимости батареи выбранной для тех же условий, но состоящей из более дешевых аккумуляторов (OPzS).

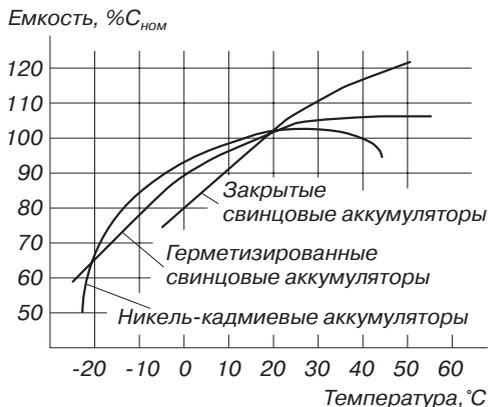


Рис. 2.17. Зависимость отдаваемой емкости аккумулятора от температуры

2.3. СТАЦИОНАРНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ FIAMM

Информация предоставлена производственно-коммерческим центром «Trade Line»



Стационарные аккумуляторы – абстрактные и зачастую малоизвестные спутники будничной жизни. Мы не замечаем их присутствия на электрических подстанциях, в системах связи, в устройствах автоматики. Стационарные аккумуляторы предназначены для эксплуатации на постоянном месте или в условиях, исключающих перемещение машин, в которых они установлены.

Традиционные применения включают: источники бесперебойного питания (UPS), противопожарные и охранные системы сигнализации, компьютеры и медицинские приборы.

Ведущие аккумуляторные компании, такие, как VARTA, Bosch, FIAMM, Varen выпускают необслуживаемые аккумуляторные ба-

тареи. Такие аккумуляторные батареи могут эксплуатироваться на перемещаемых устройствах.

Фирма FIAMM занимает одно из ведущих мест в мире по производству аккумуляторов. Значительный объем производства FIAMM-GS составляют герметизированные аккумуляторы с сорбированным электролитом (AGM).

В первом выпуске серии [8] Вы познакомились с автомобильными аккумуляторами FIAMM. В этой главе мы представляем стационарные аккумуляторы. Они характеризуются сокращением эксплуатационных затрат и перекрывают диапазон емкостей от 0,5 до 8000 Ач, что позволяет удовлетворить требования любого потребителя.

2.3.1. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Удельные весовые и объемные характеристики – наиболее общие характеристики, отражающие технологический уровень производства аккумуляторов. Для стационарных аккумуляторов FIAMM они представлены на рис. 2.18.

Аккумуляторы типов SD, SDH, SMZA, SMF, SMBF, PMF относятся к малоуходным.

Их следует располагать в специальном помещении. Все они оснащены вентилями-пробками с керамическими искрогасителями.

Наиболее удобными и безопасными из кислотных аккумуляторов являются необслуживаемые герметизированные аккумуляторы VRLA (Valve Regulated Lead Acid), внешний вид которых показан на рис. 2.19.

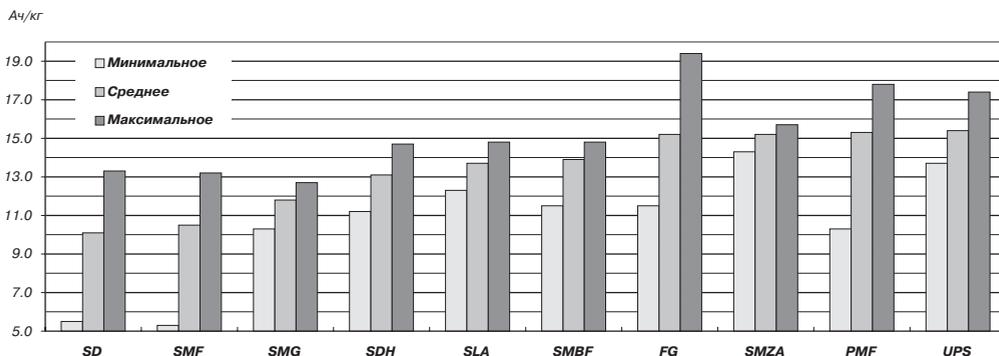


Рис. 2.18. Удельные весовые характеристики аккумуляторов FIAMM



Рис. 2.19. Внешний вид герметизированных аккумуляторов FIAMM

Электролит в этих аккумуляторах находится в сорбированном или желеобразном состоянии. Это повышает надежность аккумуляторов, безопасность их эксплуатации и транспортировки.

Свинцовым аккумуляторам присуща уникальная особенность — способность выделять водород при перенапряжениях и кислород, когда напряжение свинцовой батареи приближается к значению, свойственному полному заряду. При этом происходит существенный подъем напряжения, необходимый для прохождения заряжающего тока через электролит. Если напряжение, обуславливающее прохождение зарядного тока, фиксировано и достаточно высоко для заряда электродов, но не настолько, чтобы вызвать выделение газа, напряжение элемента будет расти до тех пор, пока не станет равным напряжению заряжающего источника.

В герметизированных аккумуляторах реализована рекомбинация газов, выделяющихся

при заряде-разряде. Поэтому эксплуатационные расходы на содержание этих типов батарей меньше, в сравнении с обслуживаемыми.

Электролит сконструирован так, что генерация кислорода в процессе заряда компенсируется другими химическими реакциями поддерживающими условия равновесия, в которых батарея может длительно работать без потерь воды. Это принципиально важно для герметизированных аккумуляторов.

Герметизированные аккумуляторы: SMG, SLA, UPS, FG по степени воздействия на аппаратуру и людей отличаются от своих предшественников тем, что они могут находиться в помещении с естественной вентиляцией. Для них не требуется отдельного помещения. Они оснащены искрогасящим клапаном исключающим распыление электролита и воспламенения гремучей смеси. Согласно DIN 43 539 при возрастании давления выше 30 кПа клапан аккумулятора сбрасывает избыточное давление газа.

2.3.2. КОНСТРУКЦИЯ

В современных стационарных аккумуляторах применяются только пастированные электроды. Они могут быть решетчатыми, коробчатыми и панцирными.

В решетчатых электродах активная масса удерживается в решетке из свинцово-сурьмяного или свинцово-кальциевого сплава (см. рис. 2.20) толщиной 1...4 мм.

В коробчатых пластинах решетки с активной массой закрываются с двух сторон перфорированными свинцовыми листами. В коробчатых пластинах аккумуляторов SD и SDH сплав Sb-Pb легируется селеном.

Панцирные пластины (рис. 2.21) состоят из свинцово-сурьмяных шттырей, которые помещаются внутри перфорированных трубок заполненных активированной массой. Использование коробчатых и панцирных пластин позволяет изготавливать аккумуляторы большой емкости с малым внутренним сопротивлением.

Для отрицательных электродов используются решетчатые и коробчатые пластины, для положительных — поверхностные, решетчатые и панцирные. В качестве сепараторов применяют микропористые пластины из вулканизированного каучука (мипор), поливинилхлорида (мипласт) и стекловолокна.

Традиционно, для увеличения прочности, пластины выполняют из сплава свинца и сурьмы. В современных моделях используют сплав свинца и кальция, а также свинца, сурьмы и селена.

Применение сурьмы приводит к тому, что электролиз воды начинается уже при сравнительно низких напряжениях. Это, в свою очередь, обуславливает потери воды. При отсутствии сурьмы также вызывает образование дендритов в материале пластин. Поэтому, если не принимать дополнительных мер, такие пластины сильнее подвержены коррозии и механическому разрушению. Использование селена в коробчатых пластинах SD и SDH позволяет предотвратить сурьмяное отравление аккумуляторов.

Сплав свинца и кальция позволяет изготавливать более легкие и прочные пластины. Здесь электролиз воды начинается при более высоких напряжениях. Кристаллы, образу-

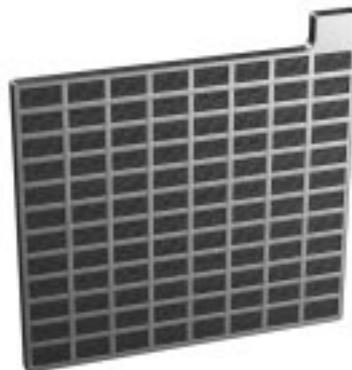


Рис. 2.20. Решетчатая пластина аккумулятора

ющиеся в пластинах содержащих кальций — мелкие и однородные, а их рост ограничен.

Во многих моделях стационарных аккумуляторов FIAMM каждая пластина отделяется двойными сепараторами или упакована в микропористый конверт-сепаратор. В переводных инструкциях и проспектах к аккумуляторам часто встречается утверждение о том, что конверты-сепараторы выполнены из полиэтилена. Это заблуждение или ошибка перевода. Из полиэтилена (с радиационно привитой акриловой кислотой) изготавливают мембраны [5]. Конверты выполняют из пористого мипласта. Он инертен по отношению к электролиту.



Рис. 2.21. Панцирная пластина аккумулятора

Таблица 2.4.

Конструктивные особенности стационарных аккумуляторов FIAMM								
Тип	Материал корпуса	Пластины +	Пластины -	Сепаратор	Электролит	Срок службы/ число циклов	Рекомбинация газа	Диапазон емкостей
SD	Акрил	Sb-Se-Pb решетчатые	Ca-Pb коробчатые	PVC+CB	Ж	/1000	Нет	80...440
SDH	Акрил	Sb-Se-Pb решетчатые	Ca-Pb коробчатые	PVC+CB	Ж	/1000	Нет	480...2240
SMZA	Акрил	Sb-Pb решетчатые	Sb-Pb коробчатые	PVC	Ж	-	Нет	2250...4000
SMF	Акрил	Sb-Pb панцирные	Sb-Pb решетчатые	PVC	Ж	-	Да	50...500
SMBF	Акрил	Sb-Pb панцирные	Sb-Pb решетчатые	PVC	Ж	-	Да	600...2000
PMF	Поли-пропилен	Sb-Pb панцирные	Ca-Pb решетчатые	Пористый	Ж	15	Да	25...300
SMG	ABS	Sb-Pb панцирные	Sb-Pb решетчатые	Пористый	Гель	15/1200	Да	200...3000
SLA	ABS	Sb-Pb решетчатые	Sb-Pb решетчатые	Пористый CB	Гель	10	Да	25...580
UPS	ABS	Ca-Pb решетчатые	Ca-Pb решетчатые	Пористый	Гель	8	Да	32...110
FG	ABS	Ca-Pb решетчатые	Ca-Pb решетчатые	Пористый	Гель	-	Да	0,5...70

Конверт-сепаратор не только повышает стойкость пластин к вибрациям и ударам, но и предотвращает одну из основных причин выхода из строя батарей – иглообразное разрастание активной массы, ведущее к замыканию пластин внутри аккумулятора. Пластины, расположенные в конвертах-сепараторах могут располагаться значительно ближе друг к другу. При этом изменяются удельные характеристики аккумулятора, в частности, повышается номинальная емкость. Конверты-сепараторы применены в следующих моделях аккумуляторов: SD, SDH, SMZA, SMF, SMBF.

Сепараторы из стекловолокна изготавливаются в виде циновок и используются совместно с пористыми сепараторами PVC. Двойные сепараторы применены в моделях: SMZA, SMF, SMBF.

Малоуходные и герметизированные аккумуляторы доставляют меньше хлопот своим хозяевам. Это не означает, что обслуживание вообще исключается. В любом случае необходим контроль за состоянием аккумуляторных батарей. Но если они используются

в устройствах с автоматическим контролем степени заряда (см. гл. 3), то не доставляют никаких хлопот.

При выборе аккумулятора для стационарных условий работы потребителю следует руководствоваться характеристиками, приведенными в табл. 2.4 и выбирать аккумуляторы в соответствии с условиями эксплуатации. Следует помнить, что приобретение аккумуляторов типов SD, SDH, SMZA, SMF, SMBF, PMF повлечет дополнительные затраты на обслуживание. Если у вас есть помещение, оборудованное для размещения обслуживаемых аккумуляторов, то его следует использовать по назначению.

Выбранный аккумулятор должен соответствовать режиму эксплуатации. В аккумуляторах находящихся в эксплуатации непрерывно повторяется замкнутый цикл электрохимических преобразований. Период заряда-разряда аккумулятора называют циклом. С каждым циклом аккумуляторы изнашиваются. Долговечность аккумулятора оценивают количеством циклов заряда-разряда.

2.3.3. РЕЖИМЫ РАБОТЫ

Различают три режима работы учитывающих особенности зарядно-разрядных процессов аккумулятора:

- буферный;
- циклический;
- смешанный.

Если периоды разряда непродолжительны, в сравнении с периодами заряда, такой режим работы аккумулятора называется буферным. В этом режиме аккумулятор постоянно подзаряжается.

Циклический режим работы характеризуется длительными периодами заряд-разряд-заряд. Полный циклический режим на практике используется редко, например, при контрольных зарядно-разрядных циклах аккумуляторов. В этом случае аккумулятор полностью заряжается, а затем разряжается до минимально допустимого напряжения и снова заряжается. Таким образом, определяют доступную емкость аккумулятора.

Под доступной емкостью следует понимать максимальное количество электричества в кулонах (ампер часах)*, которое аккумулятор отдает при разряде до выбранного конечного напряжения. Минимальное конечное напряжение разряда батареи оговаривается изготовителем. Не рекомендуется использовать режим более глубокого, а также мягкого разряда, которые снижают продолжительность циклического срока службы аккумулятора.

Доступная емкость после ввода в эксплуатацию увеличивается, а затем, с увеличением числа циклов, уменьшается (рис. 2.22). Первоначальное увеличение емкости связано с активацией пластин при вводе аккумуляторов в эксплуатацию. Количество циклов работы зависит от степени разряда аккумулятора. Чем меньше глубина разряда аккумулятора, тем большее количество циклов он прослужит.

Считается, что аккумулятор отработал свой срок службы, если доступная емкость падает до 80% указанной первоначальной емкости. В этом случае 30% глубина разряда

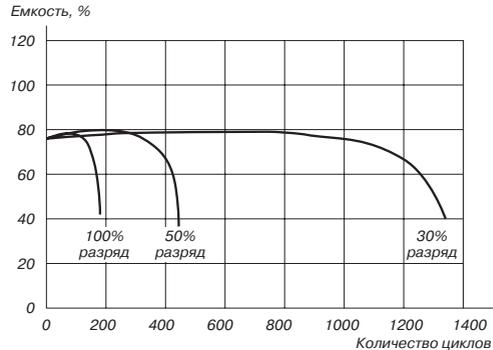


Рис. 2.22. Изменение доступной емкости аккумулятора при эксплуатации

соответствует максимальному циклическому сроку службы аккумулятора [8].

Зарядные и разрядные характеристики аккумулятора изменяют в зависимости от режима работы. Напряжение заряда при циклическом режиме выше, чем для буферного (рис. 2.24). Изготовители оговаривают предпочтительные режимы эксплуатации батарей. В случае если изготовитель приводит параметры одного режима – это для буферного.

Техника заряда

Согласно рекомендаций изготовителя заряд всех типов аккумуляторов FIAMM может осуществляться в режиме плавающего и компенсационного заряда.

Режим плавающего заряда аккумулятора обеспечивается, если к нему приложен потенциал превышающий его рабочее напряжение. Ток заряда пропорционален разности приложенного напряжения и напряжения холостого хода аккумулятора. Напряжение аккумулятора возрастает по мере заряда до тех пор, пока не начинается электролиз. Одновременно с этим уменьшается эффективность заряда, а напряжение на зажимах аккумулятора увеличивается по мере уменьшения скорости заряда. При таком способе заряда удается запасти до 90% доступной емкости. Напряжение заряда для стационарных аккумуляторов указано в табл. 2.5.

* 1 Ач = 3600 Кл

Таблица 2.5.

Технические характеристики стационарных аккумуляторов							
Тип	Напряжение заряда*, В		Макс. ток, А ($C = C_{10}$)		Внутреннее сопротивление, Ом	Напряжение разряда, В (миним.)	Саморазряд, % (1 мес.)
	Плав. заряд	Комп. заряд	Заряд	Разряд			
SD	2,23	2,23...2,4	0,15C/0,05C	16xС	0,13x1/C ₁₀	1,75	1
SDH	2,23	2,23...2,4	0,15C/0,05C	10xС	0,23/C ₁₀	1,75	1
SMZA	2,23	2,23...2,4	1,14C/0,04C	10xС	–	1,7	1
SMF	2,23	2,23...2,4	0,15C/0,05C	8xС	0,26/C ₁₀	1,7	1
SMBF	2,23	2,23...2,4	0,15C/0,05C	5xС	0,4/C ₁₀	1,7	1
PMF	2,23	2,23...2,4	0,15C/0,05C	5xС	–	1,6	1
SMG	2,27	2,27...2,4	0,25C**	2,8xС	–	1,67	2
SLA	2,23	2,23...2,4	0,25C**	2,8xС	–	1,6	2
UPS	2,23	2,23...2,4	0,25C**	2,8xС	–	1,6	2
FG	2,25...2,3	2,4...2,5	2C	2C	–	1,5	3

* при плотности электролита 1,25 г/см³
 ** не более 25А на каждые 100 а/ч емкости аккумулятора

Следует обратить внимание на тот факт, что малоуходные аккумуляторы могут поставляться с электролитом плотностью 1,21 и 1,25 г/см³, по требованию заказчика, в зависимости от климатических условий эксплуатации. При этом зарядное напряжение выше для аккумуляторов с электролитом более высокой плотности.

После полного заряда аккумулятора дальнейшее продолжение заряда вызывает выделение газов (происходит «перезаряд»). В обслуживаемых аккумуляторах FIAMM в процессе перезаряда распыление электролита ограничено конструкцией вентилях.

Режим компенсационного заряда (IU) для ячеек SD, SDH, SMZA, SMF, SMBF – позволяет зарядить аккумулятор на 100% в два этапа. Сначала батарею заряжают большим током, равным 15% емкости батареи при десятичасовом заряде до напряжения 2,3 В. Затем дозаряжают током, равным 5% емкости при десятичасовом заряде до напряжения 2,4 В. Свинцовые аккумуляторы должны эксплуатироваться в режиме постоянного подзаряда и не оставаться длительное время незаряженными, чтобы не допустить коррозионных повреждений пластин.

При изменяющейся температуре зарядное напряжение следует корректировать в соответствии с поправочными коэффициентами или графиками изготовителя. Характерная кривая зависимости напряжения батарей от температуры приведена на рис. 2.23. При этом напряжение заряда мо-

жет изменяться в пределах, указанных в табл. 2.5.

Максимальный ток заряда герметизированных аккумуляторов SMG, SLA, UPS для режима плавающего и компенсационного заряда производитель ограничивает до 0,25% емкости. При плавающем заряде герметизированные батареи заряжают до напряжения 2,23 В/ячейку, при компенсационном – до 2,4 В/ячейку.

Изготовитель не рекомендует злоупотреблять режимом быстрого компенсационного заряда для всех типов аккумуляторов. Типичные кривые заряда для аккумуляторов FIAMM показаны на рис. 2.24. При зарядном напряжении большем 2,3 В следует ограничивать ток заряда до значения, указанного в табл. 2.5.

Напряжение на ячейку, В

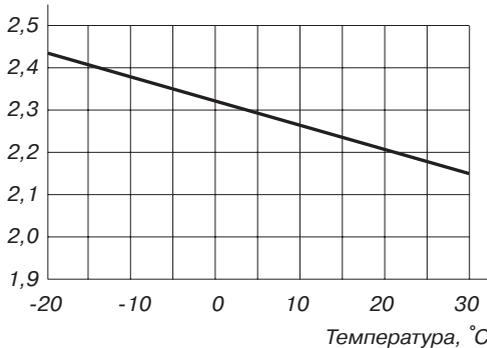


Рис. 2.23. Зависимость напряжения аккумулятора от температуры

Напряжение на ячейку, В

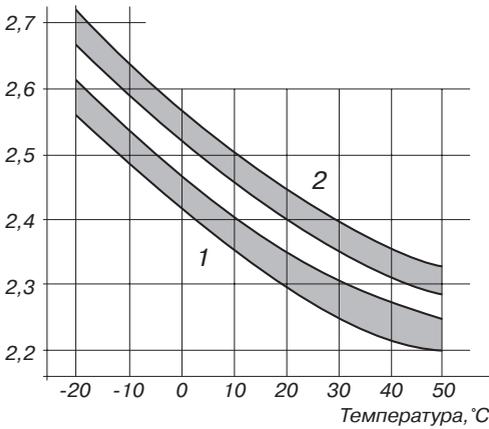


Рис. 2.24. Зарядные характеристики для буферного (1) и циклического (2) режимов работы

Техника разряда

Доступная емкость аккумуляторов нечувствительна к разрядам со скоростью ниже C/10. При более интенсивных разрядах емкость уменьшается по мере увеличения скорости разряда. Изготовителю достаточно привести относительно ограниченное число типичных кривых разряда. При работе аккумулятора доступная емкость определяется скоростью разряда. Типичная зависимость процентного соотношения емкости от максимального тока разряда аккумуляторов FIAMM представлена на рис. 2.25.

Емкость в процентах от C_{20}

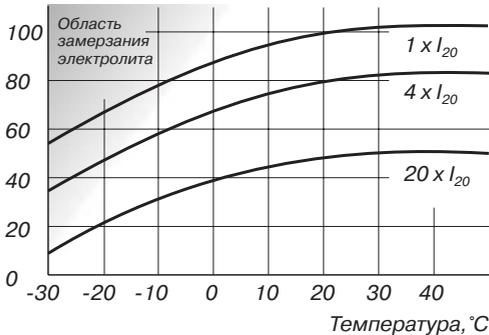


Рис. 2.25. Изменение доступной емкости аккумуляторов

При разомкнутой батарее отдаваемая мощность равна нулю, поскольку ток равен нулю. Если батарея замкнута накоротко, то отдаваемая мощность снова равна нулю, так как напряжение близко к нулю, хотя ток может быть очень большим. Среднее напряжение зависит от отбираемого тока, но линейной зависимости между этими величинами нет. Для химических источников тока зависимость времени разряда от мощности показана на рис. 2.26. Из графика видно, что максимальная отдаваемая мощность имеет место при равенстве сопротивления нагрузки внутреннему сопротивлению батареи.

Предельная емкость аккумуляторных батарей достигается при нормальной температуре (20°C), малых скоростях разряда и низких напряжениях отсечки. Подвижность ионов и скорость их взаимодействия с электродами уменьшаются по мере снижения температуры. Большинство батарей с электролитом на водной основе уменьшают отдаваемую энергию в сравнении с той, которую они могут отдать при нормальной температуре. Если электролит замерзает, то подвижность ионов может упасть до такой степени, что батарея перестанет работать.

При разряде батареи в условиях низких температур увеличивается ее внутреннее сопротивление, что приводит к выделению дополнительного тепла. Оно в некоторой степени компенсирует понижение температуры окружающей среды. В таких условиях работоспособность батареи определяется ее конструкцией и условиями разряда.

Мощность

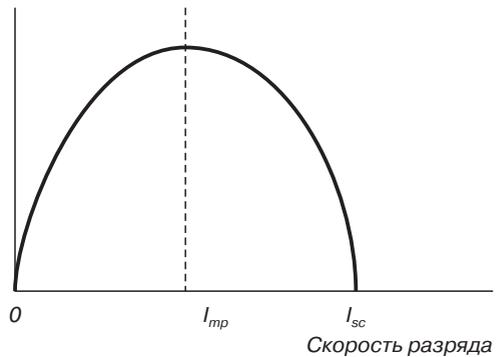


Рис. 2.26. Зависимость отдаваемой мощности аккумулятора от скорости разряда

2.4. АККУМУЛЯТОРЫ HAWKER BATTERIES GROUP

Информация предоставлена фирмой «Селком»



Несмотря на то, что свинцовый аккумулятор известен более ста лет, продолжают работу по его усовершенствованию.

В аккумуляторах происходит газовыделение. Некоторое снижение газовыделения в окружающее пространство достигается при использовании специальных пробок с каталитическими насадками. Увенчалась успехом попытка создания герметизированных аккумуляторов, в которых используется рекомбинация газов по кислородному циклу.

В 1982 фирма Chloride Industrial Batteries* начала производство нового поколения герметизированных батарей. Их первым отличительным признаком является рекомбинация газов при заряде аккумулятора. Вторым – изготовление сетки пластин из чистого свинца. Аккумуляторы Chloride используются для питания автономных устройств телекоммуникаций, в авиации, в источниках бесперебойного питания. Удельные весовые характеристики аккумуляторов Chloride Industrial Batteries отображены на диаграмме рис. 2.27.

2.4.1. АККУМУЛЯТОРЫ СЕРИИ POWERSAFE

Аккумуляторы Powersafe – герметизированные аккумуляторы в моноблочном исполнении. Выпускаются в диапазоне емкостей от 19 до 1689 Ач. Аккумуляторы могут соединяться в батареи последовательно до 200 ячеек.

Положительные пластины выполнены из сплава свинец-кальций-олово. В батареях серии Powersafe осуществлена 95% рекомбинация газов. В них используются ионообменные мембраны-сепараторы осуществляющие транспортировку ионов кислорода от положительной пластины к отрицательной.

Так как скорость газовыделения при заряде на положительном и отрицательном электродах не одинакова используется тот факт, что кислород выделяется на положительном электроде прежде, чем на отрицательной выделяется водород. В то же время необходимо отвести кислород с целью предотвращения окисления положительной пластины аккумулятора. Использование сплава свинец-кальций-олово позволило увеличить напряжение электролиза воды на последней стадии заряда аккумулятора.

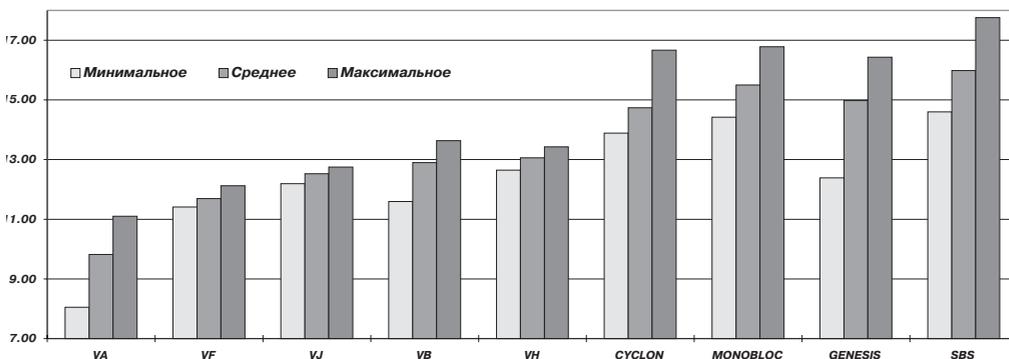


Рис. 2.27. Удельные весовые характеристики аккумуляторов Chloride Industrial Batteries

* Chloride Industrial Batteries Ltd один из изготовителей аккумуляторных батарей. Фирма – член международной группы Hawker Batteries Group (см. рис. 2.1). Производство расположено в Манчестере (Великобритания). Дистрибьютор на украинском рынке – фирма Селком (см. стр. 106).

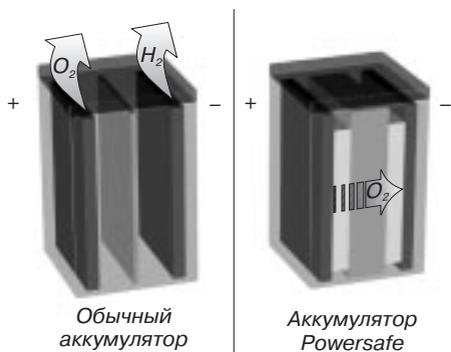
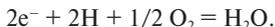


Рис. 2.28. **Схема рекомбинации газов в аккумуляторах Powersafe**

Ионообменная мембрана-сепаратор является направленным проводником ионов кислорода от положительной пластины к отрицательной. Мембрана-сепаратор имеет преимущественно горизонтальные поры. На отрицательном электроде происходит реакция соединения кислорода с водородом с образованием воды (рис. 2.28):



Таким образом, при эксплуатации аккумуляторов Powersafe выделяющиеся газы рекомбинируют с образованием воды.

Диапазон напряжений для каждой ячейки батареи Powersafe составляет 2,27...2,29 В при температуре 20°C. Минимальное напряжение разряда – 1,63 В.



Рис. 2.29. **Зарядные характеристики аккумуляторов Powersafe**

Таблица 2.6.

Температурные поправки для аккумуляторов Chloride Industrial Batteries		
Температура, °C	Время заряд/разряд	
	5...60 мин	1...24 час
0	0,8	0,86
5	0,86	0,9
10	0,91	0,93
15	0,96	0,97
20	1	1
25	1,037	1,028
30	1,063	1,05
35	1,085	1,063
40	1,1	1,07

Производитель предупреждает, что разряженные до напряжения 1,6 В батареи следует начать заряжать в течение двух минут. Возможно приобретение аккумуляторов со встроенной защитой от глубокого разряда, однако, применяются они исключительно редко.

При изменении температуры заряд и подзаряд аккумулятора следует осуществлять с учетом температурных коэффициентов, приведенных в табл. 2.6. Напряжение заряда определяется умножением номинального напряжения заряда на величину температурного коэффициента. Следует обратить внимание на отличие коэффициентов для различной скорости заряда. Максимальный зарядный ток батарей на протяжении всего времени заряда не должен превышать 10% номинальной емкости для режима трехчасового разряда.

В табл. П2 приложения представлены технические характеристики аккумуляторов Powersafe. В таблице представлены 4 типа аккумуляторов.

Оптимальные зарядные характеристики аккумулятора Powersafe приведены на рис. 2.29 и рис. 2.30. На графике (рис. 2.29) показана зависимость зарядного тока от времени заряда батарей, а на рис. 2.30 – типичное время заряда в зависимости от степени разряда.

Контроль степени заряда герметизированных аккумуляторов не может осуществляться по плотности электролита. Для аккумуляторов Powersafe изготовитель приводит зависимость напряжения ячейки и степени ее заряда (рис. 2.31).

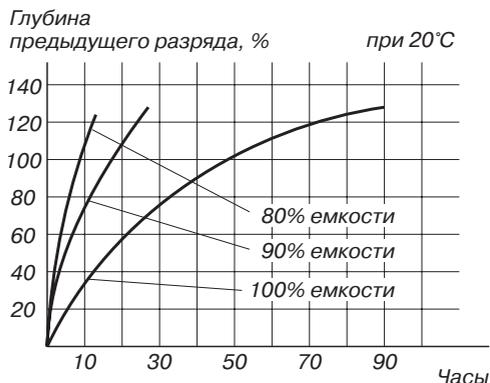


Рис. 2.30. Зависимость времени заряда батарей Powersafe от степени разряда

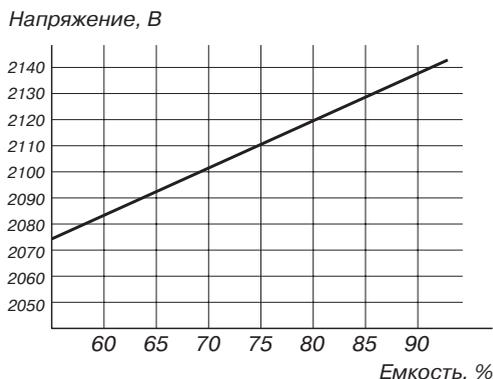


Рис. 2.31. Зависимость напряжения батарей Powersafe от степени заряда

2.4.2. АККУМУЛЯТОРЫ «PURE LEAD TECHNOLOGY»

Под надежностью аккумулятора понимают его способность сохранять оговоренные изготовителем характеристики при эксплуатации в течение заданного времени в заданных условиях. Для аккумуляторов характерен большой разброс параметров связанных с технологией изготовления, в частности, с колебанием свойств исходного сырья. Поэтому аккумуляторы часто имеют избыточный запас активных веществ.

Существует ряд факторов, которые ограничивают достижение высокой степени надежности батарей:

- сильное влияние незначительных примесей на свойства активных масс;
- большое количество технологических стадий;
- использование широкого ассортимента материалов.

Повышение надежности связано, в первую очередь, с тщательным входным контролем всего поступающего сырья и используемых материалов.

Аккумуляторы Chloride Industrial Batteries выполнены по технологии Pure Lead Technology (PLT). К ним относятся батареи следующих типов:

- CYCLON;
- MONOBLOC;
- GENESIS;
- SBS.

Основа технологии PLT – увеличение коэффициента использования элементов конструкции и активных масс электродов. Обычная конструкция аккумулятора обеспечивает их высокую надежность за счет избыточности активной массы электродов, электролита и токоведущих элементов. В них избыток реагентов и электролита составляет 75...85% от теоретически необходимых [5].

Чистые свинцовые решетки пластин впервые были применены корпорацией Gates в 1973 г. (теперь Inc Hawker Energy Products.). Основной особенностью технологии является чистота материалов и использование более тонких пластин из чистого свинца без снижения ресурса аккумулятора. Пластины изготавливаются штамповкой с последующим прокатыванием. При прокатывании происходит уплотнение свинца, закрытие пор и, как следствие, высокая коррозионная стойкость решеток пластин.

В сравнении с аккумуляторами других производителей впечатляет температурный диапазон работы (см. табл. 2.7).

Первоначально были разработаны аккумуляторы типа SBS, которые появились в начале 1980 года. Они использовались в авиации и аппаратуре связи. В 1989 году начали выпускаться батареи серий Cyclon Monobloc и Genesis.

Пластины в этих аккумуляторах изготовлены из сплава олова и свинца.

Таблица 2.7.

Общие характеристики аккумуляторов Chloride Industrial Batteries			
Тип	Емкость, Ач	Срок службы, лет	Темп. диапазон, °С
CYCLON®	2,5...25	10	-65...+65
MONOBLOC	2,5...8	8	-40...+40
GENESIS®	13...38	10	-40...+55 -40...+65*
SBS™	7,3...347	15	-40...+55

* В дополнительной металлической оболочке

SBS – батареи для широкого применения перекрывающие диапазон емкостей от 7 до 350 Ач. Высокая плотность энергии достигнута применением тонких намазных пластин, ионообменных сепараторов и сорбированного электролита. Отличительной особенностью SBS батарей является возможность быстрого перезаряда, т.к. 99% газов рекомбинирует при заряде.

Они терпимы к глубокому разряду и могут работать в циклическом и буферном режимах. Особенность конструкции позволяет использовать аккумуляторы в широком диапазоне температур. Верхний предел поднимается до 60°С при использовании дополнительного стального кожуха.

Конструкция аккумуляторов Cyclon и Monobloc аналогична аккумуляторам Планте (рис. 2.32). Их отличительной особенностью является спиральное расположение намазных пластин. Они устойчиво работают в циклическом режиме. Monobloc содержит в одном корпусе несколько банок, откуда и произошло название аккумулятора. Конструкция Genesis – также моноблочная. Технические характеристики аккумуляторов Genesis приведены в табл. П1 приложения.

Батареи от Chloride Industrial Batteries в широком ассортименте используются:

- в аппаратуре связи;
- в авиации;
- в вычислительной технике;
- в транспортных средствах;
- в медицинском оборудовании;
- в автономных возобновляемых источниках энергии.

Аккумуляторы Cyclon и Monobloc перекрывают диапазон малых емкостей и предназначены, в основном, для маломощных переносных устройств. Они хорошо работают в циклическом режиме и неприхотливы.

Аккумуляторы Cyclon кроме цилиндрического исполнения могут изготавливаться в заданных формах и габаритах для малогабаритной аппаратуры под заказ. Эффективность рекомбинации газов в них составляет 99,7%. Рабочее положение произвольное. Клапан избыточного давления предохраняет батарею от взрыва и срабатывает при давлении 50 МПа.



Рис. 2.32. Конструкция аккумулятора Cyclon

2.5. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Топливные элементы осуществляют прямое превращение энергии топлива в электричество минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. Это электрохимическое устройство в результате высокоэффективного «холодного» горения топлива непосредственно вырабатывает электроэнергию.

Биохимики установили, что биологический водородно-кислородный топливный элемент «вмонтирован» в каждую живую клетку [9].

Источником водорода в организме служит пища — жиры, белки и углеводы. В желудке, кишечнике, клетках она в конечном итоге дается до мономеров, которые, в свою очередь, после ряда химических превращений дают водород, присоединенный к молекуле-носителю.

Кислород из воздуха попадает в кровь через легкие, соединяется с гемоглобином и разносится по всем тканям. Процесс соединения водорода с кислородом составляет основу биоэнергетики организма. Здесь, в мягких условиях (комнатная температура, нормальное давление, водная среда), химическая энергия с высоким КПД преобразуется в тепловую, механическую (движение мышц), электричество (электрический скат), свет (насекомые излучающие свет).

Человек в который раз повторил созданное природой устройство получения энергии. В то же время этот факт говорит о перспективности направления. Все процессы в природе очень рациональны, поэтому шаги по реальному использованию ТЭ вселяют надежду на энергетическое будущее.

Открытие в 1838 году водородно-кислородного топливного элемента принадлежит английскому ученому У. Грову. Исследуя разложение воды на водород и кислород он обнаружил побочный эффект — электролизер вырабатывал электрический ток.

Что горит в топливном элементе?

Ископаемое топливо (уголь, газ и нефть) состоит в основном из углерода. При сжигании атомы топлива теряют электроны, а атомы кислорода воздуха приобретают их. Так в процессе окисления атомы углерода и кислорода соединяются в продукты горения — молекулы углекислого газа. Этот процесс идет энергично: атомы и молекулы веществ, участвующих в горении, приобретают большие скорости, а это приводит к повышению их температуры. Они начинают испускать свет — появляется пламя.

Химическая реакция сжигания углерода имеет вид:

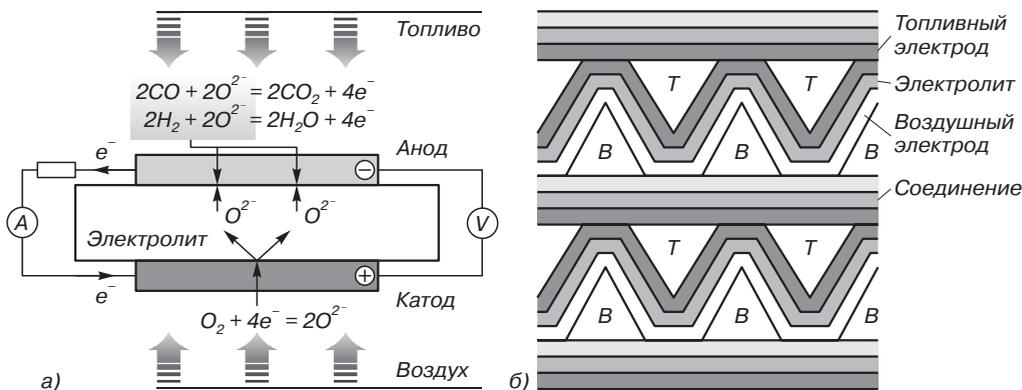


Рис. 2.33. Устройство топливного элемента



Рис. 2.34. Структурная схема электростанции на топливном элементе

В процессе горения химическая энергия переходит в тепловую энергию благодаря обмену электронами между атомами топлива и окислителя. Этот обмен происходит хаотически.

Горение — обмен электронов между атомами, а электрический ток — направленное движение электронов. Если в процессе химической реакции заставить электроны совершать работу, то температура процесса горения будет понижаться. В ТЭ электроны отбираются у реагирующих веществ на одном электроде, отдают свою энергию в виде электрического тока и присоединяются к реагирующим веществам на другом.

Основа любого ХИТ — два электрода соединенные электролитом. ТЭ состоит из анода, катода и электролита (см. рис. 2.33) [10]. На аноде окисляется, т.е. отдает электроны, восстановитель (топливо CO или H_2), свободные электроны с анода поступают во внешнюю цепь, а положительные ионы удерживаются на границе анод-электролит (CO^+ , H^+). С другого конца цепи электроны подходят к катоду, на котором идет реакция восстановления (присоединение электронов окислителем O^{2-}). Затем ионы окислителя переносятся электролитом к катоду.

В ТЭ вместе сведены вместе три фазы физико-химической системы:

- ✓ газ (топливо, окислитель);
- ✓ электролит (проводник ионов);
- ✓ металлический электрод (проводник электронов).

В ТЭ происходит преобразование энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую, причем, процессы окисления и восстановления пространственно разделены электролитом. Электроды и электролит в реакции не участвуют, но в реальных конструкциях со временем загрязняются примесями топлива. Электрохимическое горение может идти при невысоких температурах и практически без потерь. На рис. 2.33 показана ситуация в которой в ТЭ посту-

пает смесь газов (CO и H_2), т.е. в нем можно сжигать газообразное топливо (см. гл. 1). Таким образом, ТЭ оказывается «всеядным».

Усложняет использование ТЭ то, что для них топливо необходимо «готовить». Для ТЭ получают водород путем конверсии органического топлива или газификации угля. Поэтому структурная схема электростанции на ТЭ, показанная на рис. 2.34, кроме батарей ТЭ, преобразователя постоянного тока в переменный (см гл. 3.6) и вспомогательного оборудования включает блок получения водорода.

Два направления развития ТЭ

Существуют две сферы применения ТЭ: автономная и большая энергетика.

Для автономного использования основными являются удельные характеристики и удобство эксплуатации. Стоимость вырабатываемой энергии не является основным показателем.

Для большой энергетики решающим фактором является экономичность. Кроме того, установки должны быть долговечными, не содержать дорогих материалов и использовать природное топливо при минимальных затратах на подготовку.

Наибольшие выгоды сулит использование ТЭ в автомобиле. Здесь, как нигде, скажется компактность ТЭ. При непосредственном получении электроэнергии из топлива экономия последнего составит порядка 50%.

Впервые идея использования ТЭ в большой энергетике была сформулирована немецким ученым В. Освальдом в 1894 году. Позднее получила развитие идея создания эффективных источников автономной энергии на основе топливного элемента.

После этого предпринимались неоднократные попытки использовать уголь в качестве активного вещества в ТЭ. В 30-е годы немецкий исследователь Э. Бауэр создал лабораторный прототип ТЭ с твердым электролитом для прямого анодного окисления

угля. В это же время исследовались кислородно-водородные ТЭ.

В 1958 году в Англии Ф. Бэкон создал первую кислородно-водородную установку мощностью 5 кВт. Но она была громоздкой из-за использования высокого давления газов (2...4 МПа).

С 1955 года в США К. Кордеш разрабатывал низкотемпературные кислородно-водородные ТЭ. В них использовались угольные электроды с платиновыми катализаторами. В Германии Э. Юст работал над созданием неплатиновых катализаторов.

После 1960 года были созданы демонстрационные и рекламные образцы. Первое практическое применение ТЭ нашли на космических кораблях «Аполлон». Они были основными энергоустановками для питания бортовой аппаратуры и обеспечивали космонавтов водой и теплом.

Основными областями использования автономных установок с ТЭ были военные и военно-морские применения. В конце 60-х годов объем исследований по ТЭ сократился, а после 80-х вновь возрос применительно к большой энергетике.

Фирмой VARTA разработаны ТЭ с использованием двухсторонних газодиффузионных электродов. Электроды такого типа называют «Янус». Фирма Siemens разработала электроды с удельной мощностью до 90 Вт/кг. В США работы по кислородно-водородным элементам проводит United Technology Corp.

В большой энергетике очень перспективно применение ТЭ для крупномасштабного накопления энергии, например, получение водорода (см. гл. 1). Возобновляемые источники энергии (солнце и ветер) отличаются рассредоточенностью (см гл. 4). Их серьезное использование, без которого в будущем не обойтись, немыслимо без емких аккумуляторов, запасующих энергию в той или иной форме.

Проблема накопления актуальна уже сегодня: суточные и недельные колебания нагрузки энергосистем заметно снижают их эффективность и требуют так называемых манев-

ренных мощностей. Один из вариантов электрохимического накопителя энергии – топливный элемент в сочетании с электролизерами и газгольдерами*.

Первое поколение ТЭ

Наибольшего технологического совершенства достигли среднетемпературные ТЭ первого поколения, работающие при температуре 200...230°C на жидком топливе, природном газе либо на техническом водороде**. Электролитом в них служит фосфорная кислота, которая заполняет пористую углеродную матрицу. Электроды выполнены из углерода, а катализатором является платина***.

Одна таких электростанций введена в строй в штате Калифорния 1991 году. Она состоит из восемнадцати батарей массой по 18 т каждая и размещается в корпусе диаметром чуть более 2 м и высотой около 5 м. Продумана процедура замены батареи с помощью рамной конструкции движущейся по рельсам.

Две электростанции на ТЭ США поставили в Японию. Первая из них была пущена еще в начале 1983 года. Эксплуатационные показатели станции соответствовали расчетным. Она работала с нагрузкой от 25 до 80% от номинальной. КПД достигал 30...37% – это близко к современным крупным ТЭС. Время ее пуска из холодного состояния – от 4 ч до 10 мин., а продолжительность изменения мощности от нулевой до полной составляет всего 15 с.

Сейчас в разных районах США испытываются небольшие теплофикационные установки мощностью по 40 кВт с коэффициентом использования топлива около 80%. Они могут нагревать воду до 130°C и размещаются в прачечных, спортивных комплексах, на пунктах связи и т.д. Около сотни установок уже проработали в общей сложности сотни тысяч часов. Экологическая чистота электростанций на ТЭ позволяет размещать их непосредственно в городах.

* Газгольдер [газ + англ. holder держатель] – хранилище для больших количеств газа.

** Технический водород – продукт конверсии органического топлива, содержащий незначительные примеси окиси углерода.

*** Платина используется в количествах порядка нескольких граммов на киловатт мощности.

Первая топливная электростанция в Нью-Йорке, мощностью 4,5 МВт, заняла территорию в 1,3 га. Теперь для новых станций с мощностью в два с половиной раза большей нужна площадка размером 30х60 м. Строятся несколько демонстрационных электростанций мощностью по 11 МВт. Поражают сроки строительства (7 месяцев) и площадь (30х60 м), занимаемая электростанцией. Расчетный срок службы новых электростанций – 30 лет.

Второе и третье поколение ТЭ

Лучшими характеристиками обладают уже проектирующиеся модульные установки мощностью 5 МВт со среднетемпературными топливными элементами второго поколения. Они работают при температурах 650...700°C. Их аноды делают из спеченных частиц никеля и хрома, катоды – из спеченного и окисленного алюминия, а электролитом служит расплав смеси карбонатов лития и калия. Повышенная температура помогает решить две крупные электрохимические проблемы:

- снизить «отравляемость» катализатора окисью углерода;
- повысить эффективность процесса восстановления окислителя на катоде.

Еще эффективнее будут высокотемпературные топливные элементы третьего поколения с электролитом из твердых оксидов (в

основном двуокиси циркония). Их рабочая температура – до 1000°C. КПД энергоустановок с такими ТЭ близок к 50%. Здесь в качестве топлива пригодны и продукты газификации твердого угля со значительным содержанием окиси углерода. Не менее важно, что сбросовое тепло высокотемпературных установок можно использовать для производства пара, приводящего в движение турбины электрогенераторов.

Фирма Vestingaus занимается топливными элементами на твердых оксидах с 1958 года. Она разрабатывает энергоустановки мощностью 25...200 кВт, в которых можно использовать газообразное топливо из угля. Готовятся к испытаниям экспериментальные установки мощностью в несколько мегаватт. Другая американская фирма Engulgurd проектирует топливные элементы мощностью 50 кВт работающие на метаноле с фосфорной кислотой в качестве электролита.

В создание ТЭ включается все больше фирм во всем мире. Американская United Technology и японская Toshiba образовали корпорацию International Fuel Cells. В Европе топливными элементами занимаются бельгийско-нидерландский консорциум Elenko, западногерманская фирма Siemens, итальянская Fiat, английская Jonson Metju.