



新能源及高效节能应用技术丛书

# 铅酸蓄电池 修复与回收技术

周志敏 纪爱华 编著



人民邮电出版社  
POSTS & TELECOM PRESS



新 能 源 及 高 效 节 能 应 用 技 术 丛 书

# 铅酸蓄电池 修复与回收技术

周志敏 纪爱华 编著

人 民 邮 电 出 版 社

北 京

## 图书在版编目(CIP)数据

铅酸蓄电池修复与回收技术 / 周志敏, 纪爱华编著

— 北京: 人民邮电出版社, 2010.6  
(新能源及高效节能应用技术丛书)  
ISBN 978-7-115-22528-3

I. ①铅… II. ①周… ②纪… III. ①铅蓄电池—废物综合利用②铅蓄电池—回收 IV. ①X76

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第041314号

## 内 容 提 要

本书结合国内铅酸蓄电池使用与修复技术现状,全面系统地介绍了铅酸蓄电池修复所必备的知识、技术和方法,主要内容包括铅酸蓄电池基础知识、铅酸蓄电池修复技术与程序、阀控密封式铅酸蓄电池典型故障分析、铅酸蓄电池回收技术等。

本书内容丰富、通俗易懂,具有较高的实用价值,可供从事铅酸蓄电池修复、使用、维护和管理的技术人员阅读,也可供高等院校和职业技术学院相关专业的师生参考。

### 新能源及高效节能应用技术丛书 铅酸蓄电池修复与回收技术

- 
- ◆ 编 著 周志敏 纪爱华  
责任编辑 刘 朋
  - ◆ 人民邮电出版社出版发行 北京市崇文区夕照寺街14号  
邮编 100061 电子函件 315@ptpress.com.cn  
网址 <http://www.ptpress.com.cn>  
北京顺义振华印刷厂印刷
  - ◆ 开本: 787×1092 1/16  
印张: 13.75  
字数: 328千字 2010年6月第1版  
印数: 1—4000册 2010年6月北京第1次印刷

---

ISBN 978-7-115-22528-3

定价: 32.00元

读者服务热线: (010)67129264 印装质量热线: (010)67129223  
反盗版热线: (010)67171154

# 丛书前言

近几年，我国政府在新能源开发、环境保护和资源节约方面相继出台了一系列方针政策和法律法规，实施了“金太阳”、绿色照明等一批重点工程，收到了较大成效。从我国目前的情况来看，解决能源短缺问题主要应从两方面入手：一是开发和利用新的能源，尤其是可再生清洁能源；二是提高能源的利用效率，即能效。

新能源是国家“十一五”规划重点要求发展的产业，政策对其扶持力度很大。2009年3月，由科技部、国家发展和改革委员会等部门联合举办的2009年中国国际节能和新能源科技博览会上集中展示了节能减排和新能源科技的重大成果，引起了国内外的广泛关注。2009年5月全国财政新能源与节能减排工作会议指出，国家财政要全力支持新能源发展和节能减排工作，重点抓好支持风电规模化发展、加快启动国内光伏发电市场、开展节能与新能源汽车示范推广试点等十项工作。从技术的角度看，太阳能、风能等新能源的一些关键技术已经成熟并具有较高的推广价值，以发光二极管、IGBT等为代表的高效半导体器件的制造工艺已取得重大突破，变频器、软启动器、伺服驱动器等节能设备的节能效果日益得到了社会各界的认可并获得广泛应用。

为了在我国进一步推广和普及绿色能源及高效节能技术的应用，我们结合当前技术热点和应用热点，组织有关专家、学者和技术人员专门编写了“新能源及高效节能应用技术丛书”。本丛书以介绍目前国内外绿色能源及高效节能领域内的新产品、新工艺、新技术和新方法为主，在编写时力求突出实用性和先进性，力争做到题材新颖，技术先进，内容丰富，具有较高的实用价值。我们希望本丛书的出版能够在解决我国绿色能源及高效节能技术应用中的一些实际问题，促进我国“十一五”规划确定的资源节约目标得以实现，推动全社会采用高效节能新技术和绿色能源，提高能源利用效率，保护和改善环境，促进经济社会全面协调可持续发展方面起到积极的推动作用。

---

# 前 言

铅酸蓄电池自 1859 年由普兰特 (Plante) 发明以来, 至今已有 150 多年历史。这 150 多年来, 铅酸蓄电池的工艺、结构、生产、性能和应用都在不断发展, 科学技术的发展给古老的铅酸蓄电池带来了蓬勃的生机。

铅酸蓄电池技术在近代有了重大改进, 性能有了极大飞跃, 主要标志是 20 世纪 70 年代发展起来的阀控密封式铅酸蓄电池 (Valve Regulated Lead Acid Battery)。阀控密封式铅酸蓄电池具有价格低廉、电压稳定、污染小等优点, 广泛应用于通信、电力、航天、军事、工控、金融、电视信号传输等行业。这些应用领域都对由铅酸蓄电池构成的备用电源、安全电源、操作电源、动力电源系统等提出了更新、更高的要求。而铅酸蓄电池在交通领域的应用已从过去仅作为启动电源发展为动力驱动电源, 对铅酸蓄电池提出了更高的性能要求和可靠性要求。

本书结合国内铅酸蓄电池修复技术的发展和状况, 在系统介绍铅酸蓄电池基础知识和充放电技术的基础上, 重点讲解了从事铅酸蓄电池修复工作的人员所必须掌握的修复技术、操作方法及技能, 并对典型的铅酸蓄电池故障进行了分析, 以提高读者分析、诊断和修复铅酸蓄电池故障的能力。本书用一定的篇幅讲述了国内外废旧铅酸蓄电池回收模式、工艺流程及再生过程污染源分析, 以使读者了解和掌握废旧铅酸蓄电池回收再利用技术。

本书在写作中尽量做到有针对性和实用性, 在保证科学性的同时注重通俗性, 力求做到通俗易懂和结合实践, 使得铅酸蓄电池修复、使用、维护和管理人员从中获益。读者可以以此为“桥梁”, 全面、系统地了解 and 掌握铅酸蓄电池修复技术和技能。

参加本书编写工作的有周志敏、纪爱华、周纪海、刘建秀、顾发娥、纪达安、纪和平等。本书写作过程中, 在资料收集和技术信息交流方面都得到了国内外专业学者和铅酸蓄电池制造商的大力支持, 在此表示衷心的感谢。

由于时间仓促, 作者水平有限, 书中难免有不足之处, 敬请读者批评指正。

作 者

---

# 目 录

<b>第 1 章 概述</b> .....	1
1.1 蓄电池的定义和发展历程 .....	1
1.1.1 蓄电池的定义 .....	1
1.1.2 蓄电池的发展历程 .....	1
1.2 蓄电池的分类和性能参数 .....	3
1.2.1 蓄电池的分类 .....	3
1.2.2 蓄电池的性能参数 .....	5
1.3 铅酸蓄电池的结构和特点 .....	6
1.3.1 铅酸蓄电池的结构 .....	6
1.3.2 阀控密封式铅酸蓄电池的密封机理 .....	10
1.3.3 阀控密封式铅酸蓄电池的特点 .....	11
1.4 蓄电池的技术指标 .....	12
1.5 阀控密封式铅酸蓄电池产业现状及发展趋势 .....	19
1.5.1 我国铅酸蓄电池产业现状 .....	19
1.5.2 铅酸蓄电池的技术发展趋势 .....	20
<b>第 2 章 铅酸蓄电池基础知识</b> .....	27
2.1 铅酸蓄电池的工作原理与特性 .....	27
2.1.1 蓄电池的工作原理 .....	27
2.1.2 铅酸蓄电池的充电特性 .....	33
2.1.3 铅酸蓄电池的放电特性 .....	42
2.1.4 两类阀控密封式铅酸蓄电池的比较 .....	45
2.2 阀控密封式铅酸蓄电池组的均匀性和一致性 .....	48
2.2.1 阀控密封式铅酸蓄电池组的均匀性 .....	48
2.2.2 阀控密封式铅酸蓄电池容量的一致性 .....	51
2.3 阀控密封式铅酸蓄电池的使用寿命与温度补偿技术 .....	53
2.3.1 影响阀控密封式铅酸蓄电池使用寿命的因素 .....	53
2.3.2 阀控密封式铅酸蓄电池温度补偿技术 .....	60

## 铅酸蓄电池修复与回收技术

2.4	阀控密封式铅酸蓄电池充电技术	62
2.4.1	阀控密封式铅酸蓄电池充电控制技术	62
2.4.2	阀控密封式铅酸蓄电池快速充电方法	64
2.4.3	蓄电池充电器的设计	69
2.4.4	基于MSP430单片机的蓄电池充电系统	72
2.4.5	蓄电池自动充放电控制器的设计	73
2.4.6	大容量蓄电池充电系统	75
2.4.7	大功率蓄电池智能充电机控制器	79
<b>第3章</b>	<b>铅酸蓄电池修复技术与程序</b>	<b>85</b>
3.1	铅酸蓄电池修复技术与方法	85
3.1.1	铅酸蓄电池修复技术	85
3.1.2	铅酸蓄电池修复方法	87
3.2	铅酸蓄电池的修复	93
3.2.1	铅酸蓄电池修复程序	93
3.2.2	落后铅酸蓄电池的恢复	102
3.2.3	铅酸蓄电池的修复	104
3.2.4	S-9910数控离子变频铅酸蓄电池修复仪	113
3.2.5	单体铅酸蓄电池的修复	114
3.2.6	100Ah以上铅酸蓄电池的修复方法	117
3.2.7	BR-2型电动自行车铅酸蓄电池修复器	121
3.2.8	大容量铅酸蓄电池综合检修设备	124
<b>第4章</b>	<b>阀控密封式铅酸蓄电池典型故障分析</b>	<b>129</b>
4.1	阀控密封式铅酸蓄电池早期失效和自放电故障分析	129
4.1.1	阀控密封式铅酸蓄电池早期失效故障分析	129
4.1.2	阀控密封式铅酸蓄电池自放电故障分析	133
4.2	阀控密封式铅酸蓄电池典型物理故障分析	134
4.2.1	阀控密封式铅酸蓄电池变形故障分析	134
4.2.2	阀控密封式铅酸蓄电池爆炸故障分析	136
4.2.3	阀控密封式铅酸蓄电池漏液故障分析	137
4.2.4	阀控密封式铅酸蓄电池胀裂故障分析	141
4.3	阀控密封式铅酸蓄电池典型化学故障分析	141
4.3.1	阀控密封式铅酸蓄电池失水及干涸失效故障分析	141
4.3.2	阀控密封式铅酸蓄电池极板硫化故障分析	149
4.3.3	阀控密封式铅酸蓄电池热失控故障分析	154
4.3.4	阀控密封式铅酸蓄电池极板典型故障分析	157
4.3.5	阀控密封式铅酸蓄电池组均匀性差故障分析	163
4.3.6	阀控密封式铅酸蓄电池达不到设计使用寿命故障分析	166

第 5 章 铅酸蓄电池回收技术	173
5.1 废旧铅酸蓄电池的有效回收	173
5.1.1 废旧铅酸蓄电池回收的必要性	173
5.1.2 国外废旧铅酸蓄电池回收模式	175
5.1.3 铅酸蓄电池回收现状	177
5.2 废旧铅酸蓄电池处理的工艺流程及污染源分析	184
5.2.1 废旧铅酸蓄电池处理的工艺流程	184
5.2.2 废旧铅酸蓄电池资源再生过程污染源分析	188
附录 1 蓄电池名词术语	197
附录 2 电池常用名词定义	203
附录 3 蓄电池电解液参数	205
参考文献	209

# 第 1 章

## 概 述

### 1.1 蓄电池的定义和发展历程

#### 1.1.1 蓄电池的定义

电池是一种化学电源，它在氧化还原的电化学过程中将化学能转化为电能。电池又可分为一次电池和二次电池，其中一次电池是一次性应用的电池，二次电池是可多次反复使用的电池，因此这里的“二次”实际上是多次的意思。二次电池又称为可充电电池或蓄电池。

化学电源主要由正极、负极和电解质构成。蓄电池工作时，正极和负极发生的反应均为可逆反应，因此使用蓄电池后，可用充电方式使两个电极的活性恢复到初态，从而使蓄电池具有再次使用的功能。蓄电池的重要特征就是反复充放电，当蓄电池充电时，电能转变为化学能储存在蓄电池中，同时伴随放热过程。蓄电池放电时，化学能转变为电能，实现向负荷供电，伴随吸热过程。虽然蓄电池的反应过程总带有热量传输，但在实际的蓄电池反应式中往往省略热量变化，因为只关心物质组成的变化。

在铅酸蓄电池极板的制造过程中，对主极板进行充电化成，使正极板上的铅变成二氧化铅，负极板上的铅变成海绵状铅。但由于在制造厂对极板进行化成的时间有限，不可能将所有的物质均转化成活性物质，为此，国家标准规定铅酸蓄电池达到 90% 容量为合格，只有在以后的日常使用中容量才逐渐达到正常值，安装两年后要求容量达到 100%。

中国、日本及德国工业用铅酸蓄电池采用 10 小时率，美国的工业用铅酸蓄电池标准为 8 小时率。中国电力、邮电标准规定，10 小时率铅酸蓄电池在 1 小时率时的容量为  $0.55C/10$ 。日本工业标准规定 2V 的 10 小时率铅酸蓄电池在 1 小时率时的容量为  $0.65C/10$ ，6V、12V 的 10 小时率铅酸蓄电池在 1 小时率时的容量为  $0.6C/10$ 。20 小时率铅酸蓄电池在 10 小时率时的容量为  $0.93C/20$ ，1 小时率时容量为  $0.56C/20$ 。

#### 1.1.2 蓄电池的发展历程

自法国人普兰特 1859 年发明铅酸蓄电池以来，铅酸蓄电池至今已有 150 多年的历史。铅酸蓄电池与其他所有化学电源一样，是一个实现电能与化学能互相转换的装置。它具有

## 铅酸蓄电池修复与回收技术

电动势高、充放电可逆性好、使用温度范围广、电化学原理清楚、生产工艺易于掌握和原材料丰富、价廉等特点，因此，获得了广泛的应用。在 20 世纪，铅酸蓄电池的重大改变如下。

① 20 世纪 20 年代由美国 Exide 公司推出的管式极板，用多缝隙的硬橡胶管容纳活性物质，以一支铅合金棒插在中间导电，这就大大提高了极板的耐深度充放电的能力。硬橡胶管现已由无纺布所取代，管式极板多用于动力型蓄电池。

② 20 世纪 50 年代美国 Delco 公司首先推出用无锡合金制作板栅的免维护汽车蓄电池，免去了以往汽车蓄电池需定期补水的工作，现在免维护式蓄电池已经是汽车蓄电池的主要选择。

③ 20 世纪 70 年代由美国 Deviff 研制的阀控式蓄电池是一种少维护式蓄电池，由于是贫液结构且装有阀门，所以，可以任何方向放置且只有极少有害气体外逸。阀控式蓄电池最初只生产几安时的圆柱形产品，后来发展到大型的且遍及各种用途的产品，阀控式蓄电池已是当时铅酸蓄电池的主流产品。

随着科学技术的蓬勃发展，自 20 世纪 50 年代起，人们就不断对传统的铅酸蓄电池进行技术改造。1957 年英国人首先发明了再化合免维护汽车蓄电池，德国阳光公司发明了触变性凝胶工业用铅酸蓄电池，1983 年美国 GNB 公司（现为 Exide 公司收购）发明并生产了 I 型阴极吸收式密封铅酸蓄电池，1985 年日本 Yuasa 公司开始生产 MSE 系列大型阴极吸收式密封铅酸蓄电池。阀控密封式铅酸蓄电池（Valve Regulated Lead Acid Battery, VRLAB）的问世解决了酸液和酸雾易于外漏的技术难题，使它能与电子设备放在一起使用，应用领域更加广阔。

1985 年，美国 GNB 公司开发、研制出大容量阀控密封式铅酸蓄电池，由于其免维护（不加电池水）、安全性好（无外逸气体）以及设计紧凑（相对于传统富液式开口电池来说占用空间少），立刻受到电信行业的欢迎（电信行业的现代化电子设备对环境要求较高，而阀控密封式铅酸蓄电池可与电信设备同处一室）。

1991 年，英国电信部门对正在使用的阀控密封式铅酸蓄电池进行了检查和测试，发现阀控密封式铅酸蓄电池并不像厂商宣传的那样，在使用寿命期间阀控密封式铅酸蓄电池出现了热失控、燃烧和早期容量失效等现象，这引起了电池工业界的广泛讨论，并对阀控密封式铅酸蓄电池的发展前途、容量监测技术、热失控和可靠性表示了疑问。此时，阀控密封式铅酸蓄电池的市场占有率还不到富液式电池的 50%，原来提到的“密封免维护铅酸电池”名称正式被“阀控密封式铅酸蓄电池”取代，原因是阀控密封式铅酸蓄电池是一种还需要管理的电池，采用“免维护”容易引起误解。

1992 年，世界上阀控密封式铅酸蓄电池的用量在欧洲和美洲都大幅度增加，在亚洲国家电信部门提倡全部采用阀控密封式铅酸蓄电池。1996 年阀控密封式铅酸蓄电池基本上取代了传统的富液式电池，阀控密封式铅酸蓄电池已经得到了广大用户的认可。

1995 年，美国费城科技（Philadelphia Scientific）发表研究报告，建立了以蓄电池水损失为阀控密封式铅酸蓄电池寿命的判定依据，即当阀控密封式铅酸蓄电池内 10% 的水分散失后，蓄电池实际容量降至额定容量的 80% 以下的情况，称蓄电池的使用寿命已到期。许多厂家接受了此标准，并根据此标准制造电池，加酸、加水及密封，以期达到 20 年设计寿命。然而 1995~1996 年，欧美各国最先使用阀控密封式铅酸蓄电池的电信用户开始投诉阀控密封

式铅酸蓄电池的可靠性不稳定，主要问题有浮充电流增大、极板腐蚀、容量下降、充电热失控及电解液干涸等。

1997年在布达佩斯（Budapest）电联会议（Telescon Conference）上人们才发现阀控密封式铅酸蓄电池在电化学设计上有缺陷。阀控密封式铅酸蓄电池失效问题很多是由于负极板自放电效应造成的。同样，虽然氧气的循环复合可不必加水，但会引起自放电效应及容量下降，早期的阀控密封式铅酸蓄电池的容量甚至可降到额定容量的65%以下。

1998年之后，针对上述设计缺陷，许多厂家开发出了阀盖上加钯催化剂的新型阀控密封式铅酸蓄电池。

2000年，新型的添加催化剂金属钯的阀控密封式铅酸蓄电池大量问世，它改进了密封工艺，强化了壳盖设计，力图消除阀控密封式铅酸蓄电池负极板自放电这一缩短阀控密封式铅酸蓄电池寿命的根本缺陷。

在20世纪末，英国制定出了标准BS6290第四部分（1987）《铅酸固定型单体蓄电池和蓄电池组（阀控密封规范）》；IEC制定出了IEC896-2（1991）《固定型铅蓄电池一般要求和试验方式》第二部分（阀控式）；日本制定出了JIS C8707—1992《密封式固定型阴极吸收式铅酸蓄电池》；中国原邮电部制定出了YD/T 799—1996《通信用阀控密封式铅酸蓄电池技术要求和检验方法》；中国原电力部制定出了DL/T 637—1997《阀控密封式铅酸蓄电池订货技术条件》。

以上标准成为产品质量考核的技术标准。自20世纪80年代起，国外生产类似产品的企业大量发展，1988年我国引进了美国GNB公司的技术，在消化吸收后开始生产阀控密封式铅酸蓄电池，通过并联组合最大容量可达12 960Ah。

## 1.2 蓄电池的分类和性能参数

### 1.2.1 蓄电池的分类

工业蓄电池可分为两类：一类为深循环使用的蓄电池，另一类为浮充使用的“备用电源”蓄电池。循环使用的蓄电池以深循环次数来表示其使用寿命，以 $0.8C_{10}$ 深度充放电循环使用的蓄电池，其寿命达到1 200次以上；而浮充使用的蓄电池，其使用年限可达到10~12年，有的可达到15~20年。蓄电池只有80%容量时认为寿命终止。目前，常用的蓄电池主要分为3类，分别为普通铅酸蓄电池、干荷蓄电池和阀控密封式铅酸蓄电池。

① 普通铅酸蓄电池。普通铅酸蓄电池的极板由铅和铅的氧化物构成，电解液是硫酸水溶液。它的主要优点是电压稳定，价格低；缺点是比能低（即每千克蓄电池存储的电能），使用寿命短和日常维护频繁。

② 干荷蓄电池。它的全称是干式荷电铅酸蓄电池，它的主要特点是负极板有较高的储电能力，在完全干燥状态下能在两年内保存所得到的电量，使用时只需加入电解液，等过20~30min就可使用。

③ 阀控密封式铅酸蓄电池。这种蓄电池为密封结构，盖子上设有单向排气阀（也叫安全阀）。当蓄电池内部气体量超过一定值时，排气阀自动打开，排出气体，然后自动关闭，防止空气进入蓄电池内部。

## 铅酸蓄电池修复与回收技术

蓄电池按极板结构分为涂膏式和管式；按盖板结构分为开口式、排气式、防酸隔爆式和阀控密封式；按容量分为3类，即大型、中性和小型，其中单体容量在200Ah及以上者为大型，20~200Ah为中型，20Ah以下为小型。

我国有关标准规定主要的蓄电池系列产品如下。

- ① 启动型蓄电池 (Q)：主要用于汽车、拖拉机、柴油机、船舶等的启动和照明。
- ② 固定型防酸式蓄电池 (GF)：主要用于通信、发电厂、计算机系统作为保护、自动控制的备用电源。
- ③ 牵引型蓄电池 (D)：主要用于各种蓄电池车、叉车、铲车等作为动力电源。
- ④ 铁路客车用蓄电池 (T)：主要用于铁路客车照明和车上电气设备。
- ⑤ 内燃机车用蓄电池 (N)：主要供内燃机车启动和照明用。
- ⑥ 摩托车用蓄电池 (M)：主要用于各种规格摩托车的启动和照明。
- ⑦ 航空用电池 (HK)：用于飞机启动、照明、通信。
- ⑧ 潜艇用电池 (JC)：用于潜艇水下航行的动力、照明以及电气设备供电。
- ⑨ 坦克用电池 (TK)：用于坦克的启动、照明。
- ⑩ 矿灯用电池 (K)：用于井下矿工安全帽上的矿灯照明。
- ⑪ 航标用电池 (B)：用于航道夜间航标照明。
- ⑫ 其他用途电池：容量大小不一，放电率多样，用于摄像机、闪光灯、应急灯和风力发电电能储存装置等。

根据 JB 2599—1985 部颁标准，我国铅酸蓄电池型号分为3段，其排列和含义如下：

串联的单体电池数-电池的类型和特征-额定容量

当单体电池数为1时，称为单体蓄电池，第一段可以省略。蓄电池的类型是根据主要用途划分的，代号用汉语拼音的第一个字母表示，见表1-1。

表 1-1 蓄电池的类型及用途代号

汉语拼音字母		含 义	汉语拼音字母		含 义
表示蓄电池用途的字母	Q	启动用	表示蓄电池特征的字母	A	干荷电式
	G	固定用		F	防酸式
	D	电池车		FM	阀控密封式
	N	内燃机车		W	无需维护
	T	铁路客车		J	胶体电解液
	M	摩托车		D	带液式
	KS	矿灯酸性		J	激活式
	JC	舰船		Q	气密式
	B	航标灯		H	湿荷式
	TK	坦克		B	半密闭式
S	闪光灯	Y	液密式		

例：6QA-120 表示有6个单体电池（12V），为启动用蓄电池，装有干式荷电极板，20小时率时的额定容量为120Ah。

### 1.2.2 蓄电池的性能参数

蓄电池的性能参数主要有以下几个。

① 安全性能：安全性能指标不合格的蓄电池是不可接受的，其中影响最大的是爆炸和漏液。爆炸和漏液的发生主要与蓄电池的内压、结构和工艺设计及应当禁止的不正确操作有关。

② 额定容量：指在一定放电条件下蓄电池所能释放出的总电量，蓄电池容量的单位为 Ah。

③ 内阻：指电流流过蓄电池内部时所受到的阻力。蓄电池的内阻很小，需要用专门的仪器才可以测量到比较准确的结果。一般所说的蓄电池内阻是充电态内阻，即指蓄电池充满电时的内阻（与之对应的是放电态内阻，指蓄电池充分放电后的内阻）。一般说来，放电态内阻比充电态内阻大，并且不太稳定。内阻越大，蓄电池自身消耗掉的能量越多，蓄电池的使用效率越低。内阻很大的蓄电池在充电时发热很厉害，使蓄电池的温度急剧上升，这对蓄电池和充电器的影响都很大。随着蓄电池使用次数的增多，由于电解液的消耗及蓄电池内部化学物质活性的降低，蓄电池的内阻会不同程度地增大。质量差的蓄电池内阻上升得快。

④ 循环寿命：指蓄电池可经历的重复充放电的次数。蓄电池的寿命和容量成反比关系，循环寿命还与充放电条件密切相关，一般充电电流越大（充电速度越快），循环寿命越短。蓄电池初容量的大小不代表其寿命长短，各厂家蓄电池的铅粉质量、铅膏配制、板栅的材质、隔板的选用以及电解液的配制各有不同。有些蓄电池初容量大，寿命短；有些蓄电池初容量小，寿命长；有些蓄电池则兼顾初容量和寿命。衡量蓄电池使用寿命的指标是放电循环寿命。通常测量的方法是蓄电池充满电后，放电至总容量的 70% 为一次循环。此循环次数多少表示蓄电池使用寿命的长短。

⑤ 荷电保持能力：即通常讲的自放电，蓄电池一定程度的自放电属于正常现象。荷电保持能力是指在开路状态下，蓄电池储存的电量在一定环境条件下的保持能力。自放电主要是由蓄电池材料、制造工艺、储存条件等多方面的因素决定的。通常温度越高，自放电率越大。

⑥ 高率放电性能：即大电流放电能力。大电流放电能力主要和蓄电池的材料及制作工艺有关。

蓄电池的性能可由蓄电池的特性曲线表示，这些工作特性曲线为充电曲线、放电曲线、充放电循环曲线、温度曲线和储存曲线。蓄电池的安全性可通过特定的安全检测进行评估。

铅酸蓄电池的放电工作电压较平稳，既可小电流放电，也可以很大的电流放电，工作温度范围宽，可在  $-40\sim 65^{\circ}\text{C}$  的温度范围内工作。铅酸蓄电池技术成熟，成本低廉，跟随负荷输出特性好是其最大的优点，因此至今仍不失为蓄电池中的重要产品。但这种蓄电池也有明显缺点，例如质量大，质量比能量低，虽然铅酸蓄电池的理论比能量为  $240\text{Wh/kg}$ ，实际上只有  $10\sim 50\text{Wh/kg}$ 。铅酸蓄电池需要维护，充电速度慢。

铅酸蓄电池在近代有了重大改革，性能有了极大飞跃，其主要标志是 20 世纪 70 年代发展的阀控密封式铅酸蓄电池。美国 Gates Energy Products Inc. 公司首创超细玻璃纤维吸液式全

## 铅酸蓄电池修复与回收技术

密封技术，从而发展了阀控密封式铅酸蓄电池。在近 10 来年中又进一步提高双极性阀控密封式铅酸蓄电池和水平式电极阀控密封式铅酸蓄电池的性能。在双极性阀控密封式铅酸蓄电池中引入强力薄板两侧为正负活性物质的双极性电极，使内阻大幅降低，从而大大提高比能量和充电速度。这种阀控密封式铅酸蓄电池能量高，成本最低，寿命最长（10 年），容量更大（是普通铅酸蓄电池的 2 倍），不漏液，安全，无污染，可回收，少维护，使用方便。对于新发展的双极性和水平式电极阀控密封式铅酸蓄电池，C/3 放电比能量大于或等于 50Wh/kg，显示了其优良的性能。

### 1.3 铅酸蓄电池的结构和特点

#### 1.3.1 铅酸蓄电池的结构

普通铅酸蓄电池由于具有使用寿命短、效率低、维护复杂、所产生的酸雾污染环境等问题，使用范围很有限，目前已逐渐被阀控密封式铅酸蓄电池所淘汰。阀控密封式铅酸蓄电池整体采用密封结构，不存在普通铅酸蓄电池的析气、电解液渗漏等现象，使用安全可靠，寿命长，正常运行时无需对电解液进行检测和调酸加水，又称之为“少维护”蓄电池。它已被广泛地应用到电力、邮电通信、船舶交通、应急照明等许多领域。一只铅酸蓄电池一般由 3 个单格（6V 铅酸蓄电池）或 6 个单格（12V 铅酸蓄电池）组合而成。每个单格由若干片正极板与负极板（负极板比正极板多一片）间隔重叠而成，正负极板间用超细玻璃纤维隔板隔离。数片正极板用铅合金焊接在一起组成正极群，数片负极板用铅合金焊接在一起组成负极群，正负极群装于铅酸蓄电池槽内组成单体铅酸蓄电池。单体铅酸蓄电池之间用铅零件或连接条从单格之间的铅酸蓄电池槽隔板顶端（或穿孔穿壁焊）以串联形式连在一起。铅酸蓄电池槽盖用密封胶黏结。首尾单格作为引出端子引出正负极。阀控密封式铅酸蓄电池的基本结构如图 1-1 所示，它由正负极板、隔板、电解液、安全阀、接线柱和外壳等部分组成。

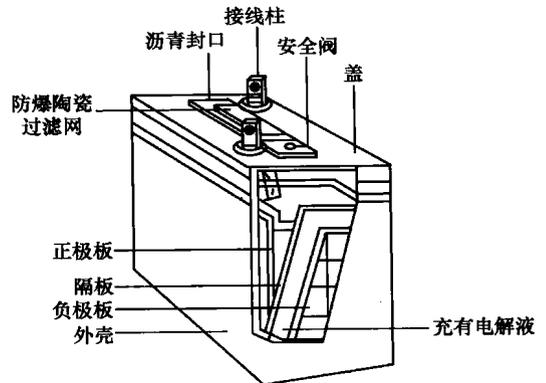


图 1-1 阀控密封式铅酸蓄电池的基本结构

#### 1. 极板

极板是蓄电池的核心部件，是蓄电池的“心脏”，分为正极板和负极板。极板组主要由正极板、负极板和隔板组成。正极板上的活性物质是二氧化铅（ $PbO_2$ ），呈暗棕色；负极板上的活性物质是海绵状铅（ $Pb$ ），呈深灰色。通常以若干片正极板组成正极板组。在蓄电池充放电过程中，正极板的化学反应比较激烈，若单面工作，容易拱曲，因此，在极板组中每片正极板均夹持在两片负极板当中，这样在极板组中正极板比负极板少 1 片。

铅酸蓄电池的极板依构造和活性物质化成方法可分为 4 类：涂膏式极板、管式极板、化成式极板和半化成式极板，极板上参加电池反应的活性物质铅和二氧化铅是疏松的多孔体，需要固定在载体上。涂膏式极板由板栅和活性物质构成。板栅的作用为支撑活性

物质和传导电流，使电流均匀分布。板栅的材料一般为铅锑合金，阀控密封式铅酸蓄电池采用铅钙合金。

阀控密封式铅酸蓄电池是一种新型蓄电池，在使用过程中不用加酸加水维护，要求正板栅合金耐腐蚀性好，自放电小。不同厂家采用的正板栅合金并不完全相同，主要有铅钙、铅钙锡、铅钙锡铝、铅锑镉等。不同合金性能不同，铅钙、铅钙锡合金具有良好的浮充性能，但铅钙合金易形成致密的硫酸铅和硫酸钙阻挡层而使蓄电池早期失效，其抗蠕变性差，不适合循环使用。铅钙锡铝、铅锑镉合金各方面的性能相对比较好，既适合浮充使用，又适合循环使用。阀控密封式铅酸蓄电池的负板栅合金一般采用铅钙合金，尽量减少析氢量。正极板栅厚度决定蓄电池寿命，正极板栅厚度与蓄电池预计寿命的关系见表 1-2。

表 1-2 正极板栅厚度与蓄电池预计寿命的关系

正极板栅厚度 (mm)	循环寿命 (次) (10 小时率 80% 放电深度, 25℃)	预计浮充寿命 (年) (正常浮充使用)
2.0	150	2
3.0	257	4
3.4	400	6
4.5	800	12

铅酸蓄电池在设计上正负极活性物质利用率一般按 30%~33% 计算，正负极活性物质比例为 1:1。在实际应用中，负极活性物质的利用率一般比正极高。对于阀控密封式铅酸蓄电池，考虑到氧再化合的需要，负极活性物质设计过量，一般宜为 1:1.0~1:1.2。

## 2. 隔离板

为在有限的电池槽内腔中安放多片正极板和负极板，而又不使正极板与负极板短路，在相邻的正极板与负极板之间装有隔板。隔板除具有良好的绝缘性能外，还能保证电解液的充分流通。隔离板能防止正负极板间产生短路，但不会妨碍两极间离子的流通，而且经长时间使用也不会劣化或释放杂质。铅酸蓄电池的隔板是由微孔橡胶、玻璃纤维等材料制成的，它的主要作用是防止正负极板短路，使电解液中的正负离子顺利通过，阻缓正负极板活性物质的脱落，防止正负极板因震动而损伤。作为电解液的载体，它能够吸收大量电解液，起到促进离子良好扩散（离子导电）的作用。对阀控密封式铅酸蓄电池而言，隔板还作为正极板产生的氧气到达负极板的“通道”，顺利地建立氧循环，减少水损失。采用超细玻璃纤维式隔板是阀控密封式铅酸蓄电池实现少维护的关键。阀控密封式铅酸蓄电池中的隔膜采用的是玻璃纤维棉，应该具有如下特征。

- ① 耐酸性能和抗氧化能力优良。
- ② 厚度均匀一致，外观无针孔，无机械杂质。
- ③ 孔径小且孔率大。
- ④ 吸收和保留电解液能力优良。
- ⑤ 电阻小。
- ⑥ 具有一定的机械强度，以保证工艺操作要求。
- ⑦ 杂质含量低，尤其是铁、铜的含量要低。

### 3. 外壳

蓄电池壳体用于盛放电解液和极板组，应该耐酸、耐热、耐震。壳体多采用硬橡胶或聚丙烯塑料制成，为整体式结构，底部有凸起的肋条以搁置极板组。壳内由间壁分成3个或6个互不相通的单格，各单格之间用铅质联条串联起来。蓄电池壳体上部使用相同材料的蓄电池盖板密封，蓄电池盖板上设有对应于每个单格蓄电池的加液孔，用于添加电解液和蒸馏水，以及测量电解液比重（又称相对密度）、温度和液面高度。加液孔盖上的通风孔可使蓄电池化学反应中产生的气体顺利排出。

阀控密封式铅酸蓄电池壳盖结构设计主要包括强度设计、散热设计和盖板上的极柱密封设计。强度设计要求蓄电池外壁在紧装配和承受内气压时不应有明显的气胀变形。对于PP外壳，应加钢壳加固；对于2V系列蓄电池，ABS和PVC外壳的厚度一般要达到8~10mm。散热设计要求蓄电池外壳散热面积大，材料导热性好且壁厚越小越好。壳体结构相对比较简单，只需考虑强度和盖板封装配合即可。

动力用阀控密封式铅酸蓄电池外壳通常使用材质强韧的合成树脂经特殊处理制成，其机械强度高，盖板也使用相同材质以热熔方式接合。蓄电池盖板将电池槽的内腔封闭起来。蓄电池盖板上设有6个加液孔，各单体蓄电池的电解液经各自的加液孔注入。蓄电池槽的内腔经排气管与外界连通，使蓄电池充电时产生的气体得以排出。加液孔和排气孔由安全阀密封起来，保证蓄电池的密封安全。

蓄电池壳盖密封分为热封和胶封，其中热封是最可靠的密封方式。PP材料采用热封方式，ABS和PVC材料一般采用胶封方式，胶封的关键是要采用合适的环氧树脂。极柱密封技术是阀控密封式铅酸蓄电池生产的一项关键技术，不同的厂家采用的方式不完全相同。常规蓄电池采用ABS、PP、PE等材料，中高档阀控密封式铅酸蓄电池一般采用ABS，非阀控蓄电池一般采用PP、PE等。

### 4. 电解液

电解液由蒸馏水和纯硫酸按一定比例混合并配以一些添加剂制成。阀控密封式铅酸蓄电池内部不再有游离的电解液。电解液的主要作用有二：一是参与电化学反应，它是蓄电池的活性物质之一；二是起导电作用，蓄电池使用时通过电解液中离子的转移起到导电作用，使化学反应得以顺利进行。

在蓄电池完全充足电且温度为20℃时，电解液的比重一般为1.24~1.29。蓄电池槽中装入一定比重的电解液后，由于电化学反应，正负极板间会产生约为2.1V（单体阀控密封式铅酸蓄电池）的电动势。

传统的电解液为稀硫酸，使用时不少厂家会加入诸如硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ）之类的添加剂。20世纪50年代初开始出现在硫酸液中添加 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 复合电解质的现象，这样构成的物理状态呈胶态，故称之为胶态电池或胶体电池。这种 $\text{SiO}_2$ 复合胶体电解质技术，迄今为止只有德国和英国掌握，美国、日本的产品很少采用 $\text{SiO}_2$ 复合胶体电解质。

电解液的比重对蓄电池的工作有重要影响，比重大，可减小结冰的危险并提高蓄电池的容量，但比重过大，则黏度增加，反而降低蓄电池的容量，缩短使用寿命。电解液比重应随地区和气候条件而定。表1-3列出了不同地区和气温下电解液的比重。另外，电解液的纯度也是影响蓄电池性能和使用寿命的重要因素之一。

表 1-3 不同地区和气温下电解液的比重

气候条件	完全充足电的蓄电池在 25℃ 时的电解液比重	
	冬季	夏季
冬季温度低于-40℃的地区	1.30	1.26
冬季温度高于-40℃的地区	1.28	1.25
冬季温度高于-30℃的地区	1.27	1.24
冬季温度高于-20℃的地区	1.26	1.23
冬季温度高于 0℃的地区	1.24	1.23

### 5. 安全阀

蓄电池在放电和充电时会有气体产生，为了防爆，蓄电池不能完全密封，因此，铅酸蓄电池需有排气阀。传统排气阀是简单的带胶圈拧盖，因此，易渗液及逸出酸雾。现在中高档蓄电池均采用单向密封阀，在一定压强范围内可保障蓄电池内部气体不逸出，只有达到一定压强后才释放气体，从而达到防爆目的，使蓄电池正常使用时极少失水。安全阀是阀控密封式铅酸蓄电池的一个关键部件，安全阀质量的好坏直接影响阀控密封式铅酸蓄电池的使用寿命、均匀性和安全性。根据有关标准和阀控密封式铅酸蓄电池的使用情况，安全阀应满足如下技术条件。

- ① 单向密封，防止空气进入蓄电池内部。
- ② 同一组蓄电池各安全阀之间的开闭压力之差不应超过平均值的 20%。
- ③ 寿命不应低于 15 年。
- ④ 滤酸，防止酸液和酸雾从安全阀的排气口排出。
- ⑤ 隔爆，蓄电池外部遇明火时，蓄电池内部不应引爆。
- ⑥ 抗震，在运输和使用期间安全阀不会由于震动和多次开闭而松动失效。
- ⑦ 耐酸。
- ⑧ 耐高、低温。

目前市场上常见的安全阀主要有柱式、帽式和伞式，其结构如图 1-2 所示。

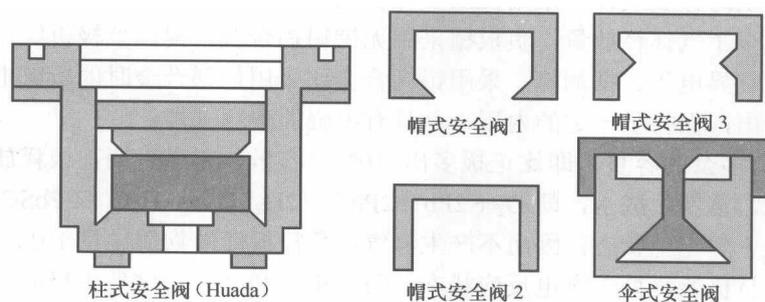


图 1-2 柱式、帽式和伞式安全阀结构图

安全阀是阀控密封式铅酸蓄电池的关键部件之一，它位于阀控密封式铅酸蓄电池顶部，有以下 4 个作用。

- ① 安全作用：即当阀控密封式铅酸蓄电池在使用过程中内部产生气体且气压达到安全阀