



蓄 电 池

— 原 理 及 使 用

中 国 铁 道 出 版 社

蓄 电 池

—原理及使用

王德志 吴寿松 冉 青

李应生 张纪元 段万普 等编

周道齐

(王德志 主编)

中 国 铁 道 出 版 社

1989年·北京

内 容 提 要

书中运用量子力学和电化学知识,对蓄电池原理作了深入浅出的描述,同时从蓄电池性能和试验方法、工作条件和造型、维护和保养等加以总结和归纳。另外对快速充电技术也作了专门介绍。本书以介绍酸性蓄电池为主,同时也介绍了碱性蓄电池。

本书适用于铁路机车、汽车,铁路客车部门的专业技术人员和工人阅读,亦可供蓄电池制造部门广大技术人员学习参考。

蓄 电 池——原 理 及 使 用

王德志 吴寿松 冉 猷 李应生

张纪元 段万善 周道齐 等编

(王德志 主编)

中国铁道出版社出版、发行

各地新华书店经售

中国铁道出版社印刷厂印

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 12.5 字数: 289 千

1989年10月 第1版 第1次印刷

印数: 1—4000册 定价: 6.10元

前 言

蓄电池是人类用电史上已经广泛采用的一种化学电源，它可以从时间上和空间上分开进行氧化和还原反应过程，在反应的同时完成化学能（自由能）向电能转换，并向用电器械提供电能；同时蓄电池又具有在一定工业条件下实现电能向化学能（自由能）可逆转换的特点，可以反复使用，称为二次电池。这个特点是它与原电池的主要区别之处。人们利用蓄电池反复地将电能以化学能的形式储存起来，灵活地供应给用电量大而又不法直接从电网获得电能的各种场所，因此蓄电池获得了广泛的应用。在我国，蓄电池制造业已经发展成为一个独立的行业。蓄电池的种类繁多，在工业上和国防上使用最多的是铅酸蓄电池，它约占蓄电池生产量的58%；其次是镉镍蓄电池，约占12%；其他如锌银电池等也有一定的用量。铅酸蓄电池从发明到现在已有120年的历史了。它的性能好，价格低，产量大，只是机械强度较差，比能量也不高。碱性蓄电池已有80年的历史，它坚固耐用，比能量与铅酸蓄电池相近，只是价格稍高。锌银蓄电池的比能量最高，但价格昂贵，应用尚不普遍。

在各种不同用途的蓄电池中，起动用蓄电池占有最大的比重，其生产供应量约为其它用途蓄电池的3倍。起动用蓄电池的用途是启动大中型的汽油发动机和柴油发动机。在使用起动用蓄电池的行业中，用量最大的要算是汽车、拖拉机，其次是铁路内燃机车。起动用蓄电池从结构特点上可分为两大类：用于汽车和拖拉机的是尺寸和容量都比较小的薄极板结构的小型蓄电池，而用于内燃机车的则是尺寸和容量都比较大的厚极板或管式极板结构的中型蓄电池。

过去对蓄电池技术一直被看作是电化学学科的一个分

文。随着蓄电池工业的迅速发展，产生了使蓄电池技术作为一个独立的专业技术学科的客观要求。特别是对于起动用蓄电池，由于它的工作条件十分恶劣，并有其独特的规律和要求，需要从学术上深入、系统地进行探讨和研究。1981年根据我国蓄电池制造行业和广大使用单位的共同要求，由重庆蓄电池总厂和铁路内燃机车运用部门共同组织了编写小组，着手编写一本既有理论分析，又有实践经验总结的蓄电池参考书，供有关人员学习参考。由于蓄电池品种繁多，我们选择了工作条件比较繁重、技术资料比较完整的内燃机车起动蓄电池为主，兼及其他品种的方法，对铅酸蓄电池的基本原理、电化学特性、试验方法、工作条件与选型、维修保养、诊断技术及快速充电等内容作了较为详细和系统地论述。为了叙述方便，我们在原理部分，对不再展开深入讨论的镉镍蓄电池、锌银蓄电池等作了简要介绍，并将碱性蓄电池的使用与维护等内容，集中在第九章中加以叙述，以方便大家阅读。

鉴于本书的多数章节均是总结近20年来的实践经验编写的，新的内容较多，由于编者水平有限，书中难免存在不妥之处，欢迎读者批评指正。

在本书编写过程中，吸收了不少单位的试验资料，参考了一些同志的著作，在此一并致谢。参加本书编写的人员有王德志、吴寿松、冉猷、李应生、张纪元、段万普、周道齐（以撰写人起稿章节在书中出现的自然顺序排列），由王德志主编。

本书承沈阳蓄电池厂张勃然总工程师审阅，成书过程中曾得到张德宝、刘昌荣、王其利、藏连森等同志的大力支持和帮助，特此表示谢意。

编 者

目 录

第一章 概 述	1
第一节 我国蓄电池工业的发展.....	1
第二节 蓄电池的种类与发展趋势.....	3
第二章 蓄电池原理	17
第一节 电极电位与电动势.....	17
第二节 化学电源的构成及分类.....	34
第三节 酸性蓄电池.....	36
第四节 碱性蓄电池.....	76
第三章 铅酸蓄电池的性能、试验与型谱	93
第一节 蓄电池主要参数.....	94
第二节 电气性能和试验	112
第三节 机械性能和试验	123
第四节 装车试验	125
第五节 起动及铁道车辆用铅酸蓄电池的型谱	126
第四章 铅酸蓄电池的工作条件与选型	129
第一节 柴油机的起动过程	129
第二节 蓄电池的浮充电运行	143
第三节 蓄电池作备用电源运行和使用中容量 衰减规律	159
第四节 起动蓄电池的典型失效模式	164
第五节 蓄电池的选型	169
第五章 铅酸蓄电池的维修与保养	178
第一节 蓄电池的收货与电解液的配制	178
第二节 蓄电池的充电	185
第三节 蓄电池的放电	198
第四节 硫酸化极板的恢复和解体修理	203

第五节	电解液中杂质的化验方法	208
第六节	维修技术标准、故障与停用	213
第六章	内燃机车用铅酸蓄电池的作业	
	制度和故障分析	221
第一节	架修作业	221
第二节	定修作业	227
第三节	日常作业	231
第四节	常见故障的分析	236
第七章	铅酸蓄电池的技术诊断	255
第一节	蓄电池荷电状态的检测	255
第二节	内燃机车工艺规定的检测方法	265
第三节	蓄电池对地绝缘的检测	267
第四节	采用电子技术诊断蓄电池状态的检测仪	280
第五节	采用微处理机诊断起动过程的检测仪	298
第六节	恒流放电检测装置	304
第八章	铅酸蓄电池的快速充电技术	308
第一节	概 述	308
第二节	快速充电原理与马斯三定律	310
第三节	可控硅快速充电机	327
第四节	三种充电作业规范	335
第五节	存在的问题和展望	339
第九章	碱性蓄电池的使用与维护	344
第一节	碱性蓄电池的使用工况与充电制度	346
第二节	碱性蓄电池的维护与保养	353
第三节	碱性蓄电池故障分析及处理	365
附录一	内燃机车酸性蓄电池管理办法	376
附录二	电解液参数表	382
附录三	国产汽车配用铅酸蓄电池表	385
附录四	国产拖拉机配用铅酸蓄电池表	387
附录五	进口汽车配用国产蓄电池表	389

第一章 概 述

蓄电池由设计、制造到维修使用，都与蓄电池工业的发展息息相关。为了更好地掌握起动用蓄电池的系统知识，所以就要对蓄电池工业的概况有所了解。

第一节 我国蓄电池工业的发展

铅蓄电池于1859年由法国普兰德氏首创。1911年我国建立了第一家电池工厂，生产出原电池，如锌锰干电池、湿电池等。到1949年为止，全国蓄电池工业规模很小，主要产品仅为汽车用的极板以及少量的蓄电池，至于碱性蓄电池则完全是一个空白。

新中国成立后，蓄电池工业得到较大发展。到1958年我国蓄电池产量为解放初期的64倍，劳动生产率提高7.5倍。有些较先进的产品，如航空及潜水艇用的铅蓄电池、碱性蓄电池、银锌蓄电池等也都能生产了。

目前，由国家及电子机械工业部标准规定的各种规格的蓄电池（大到600Ah，小到2~3Ah）都能生产；免维护式蓄电池（Maintenance Free Batteries）及消氢电池也已制成；密闭式蓄电池正在研制中。

在碱性蓄电池方面，既能生产极板盒式的、烧结式的镍系蓄电池，也能生产小到0.05Ah的密闭式钮扣电池、银锌蓄电池等新产品。

制造蓄电池专业生产厂已有两家。现在汽车蓄电

池生产所用设备已能自制，这是近几年来一项可喜的成绩。

对于蓄电池的充电设备，五十年代只有钨氩整流器，硒整流器、氧化铜整流器及直流发电机等充电器，六十年代以后已全部由可控硅整流器所代替，现在已经大批量生产高度稳压、稳流的整流器以及可控硅快速充电器等。

我国蓄电池工业虽已取得显著进展，但必须清醒地看到，我们与工业先进的国家还有一定差距。如：

一、劳动生产率低

以生产12V60Ah汽车蓄电池而论，欧洲各国产量为每人每小时4~5个；美国5~6个，日本8个；而我国尚不足1个。

二、产品质量的均衡性较差

香港有些商号把国产各厂的蓄电池与国外同类产品作实际行车试验，发现国产性能并不差，可是由于隔板位移引起短路及焊接不良等现象时有发生，显得逊色。

三、寿命短

以铁路机车蓄电池为例，美国使用寿命为10~12年，西欧国家为5~6年，我国仅为西欧国家的一半，相应经济性就差。

四、“次要”指标性能差

电池封口部分漏酸，内配密度计不准，连接用的金属零件锈蚀、塑料外壳不牢固，包装箱不结实等。

五、各型蓄电池的高性能型号领域技术后进

铅蓄电池用于汽车起动时，部颁标准用3倍率放电，但是高性能式则可用5~6倍率放电。其实所谓高性能型号并不神秘，无非是用较薄的极板及较多的总片数而已，例如常规固定型铅蓄电池正极板厚度为10~12mm，高性能式为6mm，碱性高性能电池正极板厚度为1mm等。

六、可维修性差

先进国家已向免维修化发展，我们的修理工作量还很大，而且一些有利维修量减少的结构设计方案，如隐极防漏电，外壳承载，较大气室等尚未用于蓄电池制造工业。

七、原材料消耗大

以6Q60型蓄电池而论，我国产品的用铅量为15.1kg。国外同样产品为10kg。

八、对环境污染大

铅、镉、汞等原料引起的环境污染问题及工业中毒问题没有很好解决。

第二节 蓄电池的种类与发展趋势

现在大量生产的蓄电池只有铅酸、镉镍、锌银等类型，其它如镉银、锌镍、锌氧、钠硫等尚在发展中或产量很小。世界各国的蓄电池生产情况列于表1—1中。

全世界蓄电池生产统计

表 1—1

年 代	1952	1960	1969	1976	1983
汽车注册数 (百万辆)	75	122	220	322	400
汽车蓄电池产量 (百万个)	35	54	90	143	179
汽车蓄电池产值 (百万美元)	320	520	1040	1750	2300
其它铅蓄电池产值 (百万美元)	100	141	308	728	920
碱性蓄电池产值 (百万美元)	48	89	163	350	500

一、起动用蓄电池

国内大部分尚采用硬橡胶槽及沥清封口，正极板厚度为3~2.5mm，负极板厚度为2.4~1.8mm，极板含锡为7~

8%，比能量约30wh/kg，能适应-40℃环境下的放电（最低达-50℃）。

起动蓄电池一个较为广泛推行的技术是所谓干式荷电，即通过将负极板浸渍阻化剂如硼酸甘油等，较老的工艺用过热蒸汽干燥或真空干燥，劳动生产率较低但质量可靠。现在出口产品全部采用干荷电式，内销产品则在逐步推广。尚有所谓湿荷电式电池，即蓄电池在充电后，将酸大部倒掉，由于加了一些添加剂，可以使荷电保存一定时间，用户只要注入密度适当的硫酸即可使用，较干荷电更为方便。

起动蓄电池一种新发展是所谓免维护式(Maintenance-Free Battery)，其主要特点是采用不同的板栅以减少自放电，减少水份的损失，使得蓄电池在使用期长期不必加水。对于所谓免维护的指标，各厂并不一致，如英国OLDHAM样本上提出的是：25000km(商业车为30000km)或12个月不需加水，电压调节为14.4V（6单格整体电池）。

美国Globe公司提出的是：低锑板栅式30000km，铅钙合金式300,000km不需加水，国内试验表明：在商业卡车上可以8个月不需加水。免维护蓄电池性能如表1—2所示。

免维护式汽车蓄电池在刚一问世时，对其实用性及制造方法颇有争论，但随着时间的推移，它已逐渐站定脚跟，现将美国近年免维护式汽车蓄电池在替换市场上（即不包括新车配套的电池）的销售量（以百万个电池计）列于表1—3中。

至于美国产新车所配套的蓄电池则已全部为免维护式，日本也在赶上来，欧洲英、法、德免维护式产量也逐步增大，汽车蓄电池走免维护途径已成定局。

由于国内一般汽车使用强度较国外为高，要达到在整个

免维护蓄电池性能比较表

表 1-2

种 类	A	B	C	D
正板栅	低锡	铅钙	低锡	铅钙
负板栅	低锡	低锡	铅钙	铅钙
水份散失速度	中等	很低	低	甚低
抗过充电能力	好	甚好	好	甚好
开路时之腐蚀	甚好	好/不良	甚好	好/不良
搁置寿命	较好	甚好	好	特别好
充电接受率	良好	中等	好	中等
充放循环能力	好	不良	好	不良
储备容量之保存	好	不良	好	不良

1975~1981年美国免维护蓄电池替换量

表 1-3

时 间	总量 (百万个)	低锡式	铅钙式	占%
1975年	42.6	0	0.5	1.2
1976年	49.2	0.8	4.6	11.0
1977年	54.6	1.3	7.9	17.7
1978年	56.4	2.8	10.1	22.0
1979年	53.8	6.6	11.4	33.5
1980年	50.1	9.5	12.8	44.5
1981年	53.7	11.8	13.8	47.7

使用期内不加水较为困难。

用低锡合金的免维护蓄电池国内虽已试制成功,但尚未大量生产,所谓低锡合金是指板栅含锡1.7%至2.7%的合金。

汽车蓄电池板栅现在除了传统的铸造方式之外,有所谓拉网式板栅。它适用于铅钙合金式蓄电池,其优点为工效

高，节省30%铅。

铅蓄电池隔板在六十年代初均为木质，后试制成了纸浆隔板、微孔塑料隔板、微孔橡胶隔板等。就目前消耗讲，90%为微孔橡胶，10%为塑料。纸隔板因质量尚未能掌握现已被淘汰，但从1986年起又开始了用引进技术的纸隔板生产。因为隔板在蓄电池成本中占10%，采用廉价而质量适合的纸隔板，经济价值很高。用玻璃丝棉与隔板并用可以提高蓄电池的耐用性，目前多数工厂也因造价增高已不采用。

汽车蓄电池在整车中所占质量百分比不高，例如解放牌汽车CA-10型满载时为8t，所用二个蓄电池单重为40kg，仅占0.5%，所以以往对减轻蓄电池重量并未提出要求。近因能源紧张，各国已竞相设计省油车，省油的措施之一就是减轻车重。据美国福特公司计算，通用小轿车所用蓄电池每减少1kg，则每加仑汽油可以多走3.5km。今后采用塑料槽及薄板栅实为必然趋势。

由于铅蓄电池中汽车起动型最多，世界上铅蓄电池的机械化是围绕起动型而发展的，现在国内已能生产主要设备，例如铅粉机、铸板机、涂板机等，但质量尚有待提高，所以已引进不少此类机器。

纵观汽车蓄电池的发展趋势，大致可综合为如下几点：

1. 提高低温起动电流的储备容量。
2. 提高耐高温性。
3. 使用寿命延长到五年以上。
4. 免维护化。
5. 进一步减轻重量，继续提高wh/kg指标。

汽车用蓄电池，随着石油能源的紧张，已经跨入另一个新领域：电动汽车蓄电池，世界各国已作了大量研究，努力寻找高能电池方案，如瑞士研制的续行里程达200km左右

的钠硫电池，以感应率高、感应损耗小的陶瓷板作隔板，预示着电动汽车蓄电池有着较明朗的前景。

二、固定型蓄电池

解放后生产的开口式固定型铅蓄电池分为：KQ、1 K、2 K、4 K四个系列，容量从12Ah到3600Ah，共24个规格，KQ为12Ah，1 K为36Ah，2 K为72Ah，4 K为144Ah。据了解，这种极板的尺寸及额定容量是由德国Gr₀型转过来的。但Gr₀型尚有6.5Ah的，以及8 K（288Ah），12K（432Ah）。

开口式蓄电池造价低，维修方便，缺点是占地面积大，需现场安装，使用时，有酸雾逸出。但开口式蓄电池至今仍有些国家在使用，我国则已停止生产。

现在流行的是GF式，即防酸隔爆型，采用管式正极板，涂膏式负极板，内有密度计、温度计，备有透明外壳及防爆帽，酸雾不至于逸出，如进一步配用催化栓，利用钨珠催化，使电池产生的气体氢氧化合成水，流回到电池内，可以根除爆炸危险及减少加水。

现在GF型所用的极板有10Ah、25Ah、50Ah、100Ah、150Ah五档。对2000Ah以上的大型蓄电池已嫌不足，国外大型极板都还有200~250Ah及400~450Ah两档，我们应当新增250Ah一档。

关于固定型蓄电池的寿命，是用户十分关心的事，但也是极难回答的一个问题。制造质量与维护正确与否都有很大关系。综合各方面的情况，大致可以这样说，在浮充电运行的条件下：

形成式（及半形成式） 20~25年

管 式 10~15年

涂膏式（铅锑）10年（铅钙）20年

美国贝尔公司发展一种圆形极板的固定型铅蓄电池，据称可以用30年以上，但尚未见普及。

固定型电池的少维护问题亦已受到重视，因为一般固定型电池室常要三班制人员值守，维持费用不小，减少维护工作量须在两个方面采取措施，即改进电池质量及改进维护方法。改进电池质量方面我们认为应该发展低锑合金板栅，以减少自放电，减少水份散失，配备催化栓塞，隔板采用袋式，以杜绝内部短路。

在维护方面，正确选用浮充电压，国内经验，采用 $2.17 \pm 0.01V$ 是较合适的（硫酸密度为 $1.21 \sim 1.22(25^{\circ}C)$ ），应取消定期（例如3~6个月）充放电检查的制度，代以用 $2.25 \sim 2.26V$ 的定期均衡充电即可。

设想今后的固定型铅蓄电池有下列特点：

极板：管式及涂膏式并用，板栅用低锑合金。

隔板：用微孔橡胶，或微孔塑料，最好做成口袋式以免短路。

栓塞：大部分用刚玉帽，小部分用催化栓式以及辅助电极催化。

电槽：3000Ah以下用透明树脂槽，更大的用硬橡胶槽，600Ah以下用多格电槽。

密度监测：现在设计用液内密度计不准确，拟仍用吸液式密度计，每个电池配一个，电池上端配有防尘罩。

连接：用铜条及铜螺丝紧固连接，不宜用铁件，最好用焊接以减少接触电阻。

充电：推行低压充电，或生产干式荷电电池。

现在固定型蓄电池基本上都是铅酸蓄电池，为什么不采用碱性蓄电池呢？国外有人认为主要问题是碱性蓄电池由浮充状态转入放电状态时，电压降较大，这对于继电保护系统

问题不大。对于要求维护电压稳定性较高的场合则不好，所以我们仅见碱性电池用于控制装置，而固定型蓄电池的最大用户即电信局，则无例外一律采用铅酸蓄电池。但是新型的、薄极板低内阻的碱性蓄电池，电压平稳性可以胜过铅酸蓄电池。所以从电压降这一技术性能上说，碱性蓄电池不及铅酸蓄电池是站不住脚的，主要问题还在于投资问题。碱性电池的价钱为铅酸蓄电池的三倍，高性能式的则为五倍以上。

三、牵引车蓄电池

此类蓄电池用于矿井机车、叉车、电瓶车，酸性、碱性均有之。铅酸蓄电池由75Ah到490Ah共九个型号，用硬胶外壳及管式极板，防爆型则采用ABS树脂外壳，由于特殊的工作条件：经受高温、较大的震动、深度充放电引起的内部形变及应力，所以沥青封口常常发生漏酸，部份井下防爆专用的已改用环氧树脂封口。国外从七十年代起已多采用聚丙烯电槽及热熔封口。

现有系列产品的比能量不过20kWh/t，当前能源紧张，电动汽车为研制的热门，解决电动汽车主要是提高牵引蓄电池的比能量，国外采用较薄的管式极板，把硫酸密度提高到1.300，现在已达到的较好比能量为37.4Wh/kg。提高这种电池的比能量的措施是：正极板改用 $\phi 8\text{mm}$ 以下的较细的纤维管截面（如椭圆的纤维管），采用塑料电槽，并且一槽多格，以减少连接路的质量。负极板用塑料金属混合式，提高电解液的密度，改进正极板的合金耐腐蚀性。现在可以指望的比能量目标是40Wh/kg，寿命为2000循环，使用时间4~6年，国外已有比能量37Wh/kg的产品应市。

国外有以薄的涂膏式极板制成牵引蓄电池者。最近收集到的样品看来最高为45Wh/t。

台湾清华大学试制的达到 47kWh/t ，但是用薄的涂膏式的蓄电池，循环寿命低(为300次)。国外一种新的提高涂膏式蓄电池的循环寿命的方法是加大装配压力，即使极板表面受压的力达到 10kg/dm^2 ，以防止活动物质的软化及脱落。

近年来，为减轻石油危机和控制污染，国外发达国家都投入很多人力、财力，用于蓄电池电动车辆的开发工作。美国国家实验室的电动车用蓄电池开发规划是：比能量由 41kWh/t 提高到 45kWh/t ，1986年再进一步提高为 56kWh/t ，而循环寿命则相应由508次提高到650次和800次。它所采取的措施，第一步是应用塑料——铅复合板栅代替铅合金，第二步是提高正极板活性物质利用率。西德的哈根公司则研制了拉网铜栅镀铅板栅代替铅合金，正极板活性物质则采用灌粒技术，其程度为 $0.05\sim 0.5\text{mm}$ ，前者能使电池内阻降低60%，后者将使活性物质利用率提高到85%以上。

四、内燃机车蓄电池

我国从60年代起，铁路上内燃机车日渐增加。内燃机车用蓄电池实际也是一种起动用蓄电池，但内燃机车柴油机的起动功率很大，故要求此种蓄电池有较大的容量及较小的内阻。在我国内燃机车发展初期，一直是沿用苏联引进的设计方案(型号是VF-16型)，即采用涂膏式正极板方案的铅酸蓄电池。当时是由沈阳等厂家试制配套的，这是第一代产品。

目前机车上采用的是第二代产品，即管式正极板结构。出现这种局面的原因有两个方面：

1. 技术上，国产涂膏式极板故障率高，脱粉内部短路和连接板栅、极柱的焊接缺陷等。

2. 寿命短

不论是充电电压过高，充电时间过长造成的过充电，或者是极板硫化造成的局部过充电，它的外观表现是水份耗