

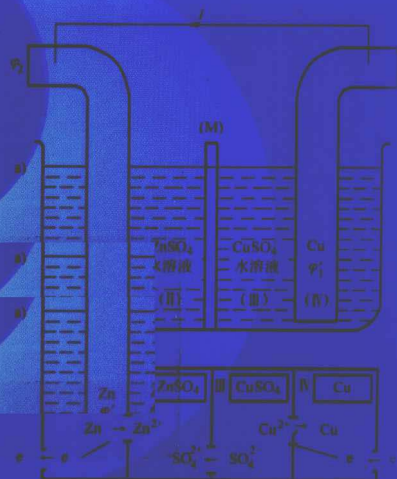
铅酸蓄电池

QIANSUAN XUDIANCHI GONGYIXUE GAILUN ●●

工艺学概论

第2版

刘广林 著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



铅酸蓄电池 工艺学概论

第2版

刘广林 著



机械工业出版社

本书从铅酸蓄电池的生产实践出发,深入浅出而又清晰严谨地叙述了铅酸蓄电池的基础理论和工艺技术原理。

本书对铅酸蓄电池的产品设计和工艺质量控制作出了定量的、数学解析的讲述,避免泛泛的空洞叙述。

本书根据电化学原理,定量地导出了铅酸蓄电池生产过程中的工艺参数之间的函数关系以及它们和蓄电池电性能之间的定量关系,力求做到理论与生产实践紧密结合。

本书详细叙述了铅酸蓄电池生产的工艺流程、有关的技术要点,汇集了必要的数表,讨论了铅酸蓄电池运行与生产过程中的重要问题。

本书是从事铅酸蓄电池开发研究、设计生产和使用的工程技术人员和高等院校有关专业师生的真挚朋友。

图书在版编目(CIP)数据

铅酸蓄电池工艺学概论/刘广林著. —2版. —北京:机械工业出版社, 2011.4

ISBN 978-7-111-33485-9

I. ①铅… II. ①刘… III. ①铅蓄电池-生产工艺-概论
IV. ① TM912.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 025900 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑:付承桂 责任校对:程俊巧

封面设计:陈沛 责任印制:杨曦

北京京丰印刷厂印刷

2011 年 4 月第 2 版·第 1 次印刷

140mm×203mm·15.125 印张·402 千字

0 001—3 000 册

标准书号:ISBN 978-7-111-33485-9

定价:49.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服 务 中 心:(010)88361066

门户网:<http://www.cmpbook.com>

销 售 一 部:(010)68326294

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销 售 二 部:(010)88379649

读者购书热线:(010)88379203

封面无防伪标均为盗版

第2版前言

从1859年世界上第一只铅酸蓄电池诞生算起,到这一产业和学科建立、扩展并成果累累,至今已历经150余年。铅酸蓄电池这一传统的老产品,在当前的中国正面临极好的发展机遇。

2009年,中国的机动车年产量和年销售量双双超过1400万辆;到2010年,中国的机动车保有量达到17000万辆。这意味着中国每年所需要的汽车起动用铅酸蓄电池,不管是配套蓄电池还是替换蓄电池都是数以千万计。汽车工业并带动铅酸蓄电池工业发展之快超过历史上几乎所有的发达国家。从20世纪初,铅酸蓄电池就已经成为用于汽车起动、点火、照明和供电的稳定可靠的部件。至今还没有迹象表明任何一种另外的直流电源能够动摇和代替铅酸蓄电池的这一地位。

随着我国各大中城市从交通法规角度对于电动助力车(电动自行车)的解禁,用于个人交通工具的小型阀控密封式铅酸蓄电池必然要有很大的发展。2010年,山东省已经把电动自行车及专用阀控密封式铅酸蓄电池列入家用电器下乡产品系列之中,这无疑是推动这一产业发展的巨大动力。虽然部分电动自行车采用锂离子电池作为动力电源,但其所占份额不足10%,铅酸蓄电池仍有90%以上的市场。

计算机应用遍地开花,计算机房普遍建立,对于计算机不间断电源组成部件的中型或大型阀控密封式铅酸蓄电池的

需求,从数量到品质都在快速增长。

作为电动汽车的动力电源,铅酸蓄电池、锂离子电池、氢/镍蓄电池和燃料电池都是有竞争力的候选电源。近两年来,在混合型电动汽车的进展方面,氢/镍蓄电池处于优势地位。但是铅酸蓄电池并未退出竞争行列。最近,ALABC(先进铅酸蓄电池联盟)完成了以铅酸蓄电池为动力电源的 Honda Insight 混合型电动汽车的 16 万千米的运行试验。虽然铅酸蓄电池的比能量和能量密度较低,但是稳定可靠、生产工艺成熟、价格低的优势是别的电源难以企及的。

这样的形势和前景必然导致中国铅酸蓄电池产业的快速发展,员工队伍特别是工程技术人员队伍的扩大和科技水平的迅速提高。

本书第 1 版于 2009 年年初出版后,业界同仁关注有加并多有垂询和建议。作者愿意根据这些灼见,增补部分内容以弥补本书第 1 版的不足。

作者虽然长期在蓄电池生产企业供职并且工作在蓄电池生产第一线,但所知所见所闻是极其有限的,对于涉及多门学科、内容丰富精深、理论实践相辅相成的蓄电池技术领域来说是挂一漏万。盼望业界同仁一如既往地关注本书并不吝赐教。

刘广林

第1版前言

铅酸蓄电池是法国人普朗特 (G. Planté) 于 1859 年发明的。历经 140 余年的发展, 铅酸蓄电池无论是产量 (按电量计算) 或产值, 在世界范围内多年来都居各种化学与物理电源的首位, 形成了较完整的工业部门和相对独立完整的科学技术体系。20 世纪后期发展起来的免维护铅酸蓄电池, 使其应用不再局限于传统的领域——车辆发动机起动、电力牵引和通信等设备的应急备用电源, 现已逐步扩大至电厂负荷均衡的贮能装置, 计算机不间断电源的重要组成部分以及仪器、电动工具、玩具的工作电源等。到 20 世纪 90 年代中期, 它仍然是电动汽车的重要候选甚至是首选动力电源。至今电动助力车的动力电源几乎全部都是铅酸蓄电池。

有关铅酸蓄电池的基础理论和研究课题不仅属于经典的化学热力学、电化学、电极过程动力学, 而且涉及结构化学、表面化学、分析化学以及金相学、冶金学、材料学等多门学科。实验研究所采用的手段和仪器, 更离不开现代化学、现代电子学和计算机等学科的成就。铅酸蓄电池工业的生产发展, 则有赖于工业自动化、计算机辅助设计与制造、网络化管理以及环境科学等技术学科的介入与推动。

近年来, 我国的铅酸蓄电池工业迅速发展。到 21 世纪初, 铅酸蓄电池生产厂家和公司已超过 3000 家, 相关的原材料、零部件、生产与测试设备、仪器及环境保护设备的厂家

与公司也数以千计,工程技术人员和管理人员数以万计。诸多高等院校设置了化学电源专业。2005 年还首次开设了以铅酸蓄电池为主要课题的化学电源专业工程硕士研究生班。

与迅速发展的铅酸蓄电池工业生产相比较,我国出版的有关技术专著不多,专为工厂或公司的工程技术人员和管理人员所写的著作尤其少。本书从铅酸蓄电池的生产实践出发,融入作者已发表的论文的部分内容,从理论与实践相一致的角度阐述有关工艺技术原理。

为涉及多门学科、内容博大精深又不断丰富着内涵的铅酸蓄电池写一本工艺学著作,是作者多年来的愿望,但又深感学识、能力和水平不足。对书中谬误不当之处,请读者不吝赐教。

借此机会对本书各章所引文献的著者谨致衷心的感谢。这些专家的研究成果为推动铅酸蓄电池的发展作出了重要贡献。

刘广林

目 录

第2版前言

第1版前言

第一章 绪论	1
第一节 铅酸蓄电池的技术发展概况	1
第二节 铅酸蓄电池的特点	4
第三节 铅酸蓄电池的理论基础和有关电性能的几个术语	7
第四节 铅酸蓄电池的生产工艺流程	11
第五节 快速发展的铅酸蓄电池工业	13
参考文献	16
第二章 合金与板栅	17
第一节 铅、锑	17
第二节 Pb-Sb 合金性质与相图	20
第三节 Pb-Sb 合金中的其它元素	27
第四节 Pb-Ca 合金	32
第五节 合金配制	35
第六节 脱模剂和浇口涂剂	36
第七节 板栅铸造	38
第八节 板栅构型与板栅设计的几个问题	40
第九节 Pb-Sb 板栅合金的分析	44
第十节 Pb-Ca 板栅合金的分析	49
参考文献	52
第三章 铅粉	54
第一节 铅的氧化物	54
第二节 球磨铅粉与巴顿铅粉	57

第三节	球磨铅粉生产工艺	60
第四节	巴顿铅粉的生产	65
第五节	铅粉的特性	66
第六节	铅粉的电化学当量	71
	参考文献	78
第四章	铅膏、涂填与固化干燥	79
第一节	铅的化学性质	79
第二节	含氧酸的铅(Ⅱ)盐	80
第三节	和膏过程的化学反应	84
第四节	铅膏配方与和膏工艺	86
第五节	铅膏常数	93
第六节	铅膏方程	96
第七节	铅膏的表观密度与总水量	98
第八节	铅膏涂填与表面干燥	106
第九节	和膏过程中的热效应	108
第十节	铅膏中 PbSO_4 含量与铅膏酸量的分析方法	116
第十一节	湿铅膏极板的固化	117
第十二节	铅粉与干铅膏质量的关系	122
第十三节	和膏工艺及铅膏配方的编制	123
第十四节	铅膏基本配方表	125
第十五节	两种类型铅膏制备工艺实例	126
第十六节	负极添加剂腐殖酸	129
第十七节	负极添加剂木质素及其衍生物	144
第十八节	负极添加剂松香	148
第十九节	负极添加剂种种	152
	参考文献	157
第五章	化成	160
第一节	H_2SO_4 溶液的物理性质	160
第二节	化成概述	168
第三节	槽化成过程中的物理与化学变化	169
第四节	影响槽化成极板性能的参数	174

第五节 极板槽化成工艺要点	179
第六节 负极板的干燥	185
第七节 极板不焊接化成	188
第八节 蓄电池内化成工艺	189
第九节 正极板活性物质成分的分析	193
第十节 负极板活性物质成分的分析	195
第十一节 极板活性物质质量的变化	200
第十二节 关于 PbO_2 的结构	201
参考文献	205
第六章 铅酸蓄电池组装	207
第一节 铅酸蓄电池组装工艺流程	207
第二节 铅酸蓄电池组装涉及的几种材料	208
第三节 铅酸蓄电池组装手工操作要点	211
第四节 铅酸蓄电池槽、盖材料	215
第五节 铅酸蓄电池隔板	218
第六节 电解质溶液	220
第七节 组装失控引起的蓄电池组失效	226
第八节 起动用铅酸蓄电池“补液”误区	233
参考文献	236
第七章 铅酸蓄电池电化学	237
第一节 法拉第定律 (Faraday's law)	237
第二节 铅酸蓄电池放电时的电迁移	239
第三节 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系中 H_2SO_4 的活度系数 γ 与 H_2O 的活度	243
第四节 双电层和平衡电极电位、电动势	246
第五节 能斯特方程	250
第六节 电动势与温度的关系	256
第七节 氢标、参比电极	259
第八节 $\text{Pb}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系的 φ -pH 图	268
第九节 极化与过电位	275
第十节 浓差极化过电位	278
第十一节 电化学极化	282

第十二节 快速充电的电化学理论基础	285
第十三节 铅酸蓄电池电极过程动力学	292
第十四节 多孔电极理论	295
第十五节 铅和铅基合金的阳极腐蚀	298
参考文献	302
第八章 铅酸蓄电池性能	306
第一节 容量	306
第二节 荷电状态	324
第三节 能量与功率	337
第四节 首次注液与干荷电性能	343
第五节 荷电保持能力	351
第六节 水损耗与析气	355
第七节 耐振动性能	360
第八节 内阻	365
参考文献	370
第九章 阀控密封式铅酸蓄电池	372
第一节 阀控密封式铅酸蓄电池 (VRLA) 的应用领域	372
第二节 VRLA 的理论基础	374
第三节 VRLA 的容量设计	375
第四节 VRLA 的极板设计	378
第五节 VRLA 的注液量与注液浓度	380
第六节 VRLA 的放电充电特性	383
第七节 安全阀	387
第八节 VRLA 设计与生产过程中的几个问题	389
第九节 VRLA 的电池内化成制度	391
第十节 VRLA 的早期容量损失、热失控和负极汇流排腐蚀	394
第十一节 VRLA 的充电和维护	397
第十二节 VRLA 设计实例	399
参考文献	408
第十章 充电和维护	410

第一节 充电接受能力	410
第二节 充电方法	416
第三节 起动用铅酸蓄电池的充电和维护	420
第四节 工业铅酸蓄电池的充电	422
参考文献	423
 附录	 425
附录 A 常数	425
附录 B 水的性质	425
附录 C 换算因式	426
附录 D 部分常用缩写词	427
附录 E 汉英词汇对照	438

第一章 绪论

第一节 铅酸蓄电池的技术发展概况

铅酸蓄电池 (lead-acid battery) 最早是由盖斯腾·普朗特 (Gaston Planté) 于1859年发明的, 至今已有150余年的历史^[1]。今天, 铅酸蓄电池在世界范围内的产值产量方面, 仍居各种化学电源与物理电源首位。由于产品不断更新换代和日臻完善, 其应用已不再局限于传统的领域——车辆、船舶和飞机的发动机启动, 电动车辆的动力能源和通信等设施的电源及应急备用电源。

铅酸蓄电池广泛应用于铁路系统, 不论是内燃机车、电力机车或铁路客车, 它都是必需的重要设备能源。近年来迅速发展起来的电动汽车 (electric vehicle; EV) 和电动助力车即电动自行车 (electric bike), 铅酸蓄电池是前者的重要候选电源, 几乎是后者的唯一的实际应用的电源。铅酸蓄电池作为电厂负荷均衡的储能电源和计算机的不间断电源 (UPS) 的组成部分, 军用设施、单兵携带的电子设备以至于海军潜艇的工作电源甚至唯一的供电能源及仪器、玩具等的工作电源, 不断扩大其应用领域。

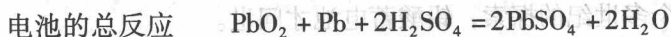
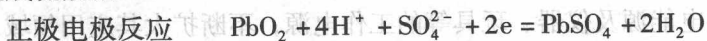
从1800年原始的伏打电堆 (Volta pile) 的首次发现, 经历了半个多世纪的探索, 铅酸蓄电池才问世。

1801年, 戈泰罗特 (Gautherot) 已经观察到所谓“二次电流” (secondary current), 即在充电后可以得到和充电电流 (charge current) 方向相反的电流。两年之后, 李特尔 (Ritter) 提出大量不同的“二次电流”系统。德拉·里维 (Dela Rive) 从1836~1843年研究了 PbO_2 在硫酸溶液中作为正极 (positive electrode) 的原电池 (primary cell)。1854年, 辛斯泰登 (Sinsteden) 系统地研究了硫酸溶液中的铅电极 (lead electrode) 并发

现它能产生较大的“二次电流”。

铅酸蓄电池的几种电极的形式和主要工序的制造工艺是在 1860 ~ 1910 年的半个世纪中逐步确定下来的。最早出现的形成式极板 (formed plate; Planté plate) 目前只有少数厂家采用了。今天普遍采用的涂膏式极板 (pasted plate; grid type plate) 是福尔 (Faure) 在 1881 年首次提出的。稍晚, 福尔克马 (Volckmar) 发明了用多孔铅板支撑氧化物的袋式极板 (pocket type plate)。这可以看作是 20 世纪初发展起来的管式极板 (tubular plate) 的雏形。谢朗 (Sellon) 在 1881 年最先提出用 Pb-Sb 合金铸造板栅 (grid) 以提高液态合金的流动性和固态时的硬度。经过不断改进, 特别是加入锡、砷、银等成分, 这种以铅、锑分别为第一、二组分的合金 100 多年来在铅酸蓄电池板栅材料中长期占据主导地位。1935 年首次出现的无锑的铅钙 (Pb-Ca) 合金板栅, 直到 20 世纪 70 年代才迅速发展起来^[2]。密封蓄电池 (sealed battery) 和免维护蓄电池 (maintenance-free battery) 的进展, 要求把板栅合金中的锑含量降下来。

1880 年, 格莱斯顿 (Gladstone) 和特里波 (Tribe) 提出关于铅酸蓄电池反应的“双极硫酸盐理论” (double-sulfate theory), 认为铅酸蓄电池在放电时正极和负极 (negative electrode) 都生成硫酸铅^[3]:



关于这一理论争议了许多年, 到 20 世纪初从实验上证实了其正确性^[4]; 又经过 30 多年, 从热力学的角度再次证实其正确性^[5]。这一理论进一步得到确认。

1910 ~ 1950 年的 40 年间, 铅酸蓄电池在生产工艺和基础理论方面得到长足的进展。这期间普遍采用了日本人岛津 (Shimadzu) 在 1924 年发明的球磨机, 用球磨铅粉代替红丹 (red lead; lead tetraoxide) 和黄丹 (litharge; lead monoxide) 作为蓄电

池的活性物质 (active material)。板栅铸造 (grid casting) 和涂填 (pasting) 等工序实现了机械化生产。用木素 (lignin) 作为负极活性物质添加剂 (additive) 有效地防止了 PbSO_4 结晶变粗, 延长了蓄电池的寿命^[6]。20 世纪 20 年代出现了微孔橡胶隔板 (separator), 40 年代有了树脂-纸隔板, 它们逐步代替了木隔板^[7]。Pb-Sb-As 合金提高了板栅的耐腐蚀性能^[8]。Pb 和 PbO_2 电极在硫酸溶液中的精确热力学数据的测定, 进一步确认了双极硫酸盐理论的正确性。

1955 年, 维纳尔 (G. Vinal) 的著作《Storage Batteries》(蓄电池) 在纽约再版, 概括总结了铅酸蓄电池在此之前的进展。

20 世纪 50 年代和 60 年代的 20 年中, 铅酸蓄电池在制造工艺方面的重大进展有几个方面: 用塑料 (主要是聚丙烯) 代替硬质橡胶 (hard rubber) 制造蓄电池槽 (container) 和盖 (cover; lid), 采用薄型极板并改进板栅设计; 应用于起动用蓄电池 (starter battery) 的穿壁焊 (welding through the partition) 技术; 普遍采用低锑或无锑合金铸造板栅; 提高高放电率下活性物质利用率 (utilization of active material); 干式荷电蓄电池 (dry charged battery) 制造工艺。

在基础理论方面, 物理学特别是电子学的成就和手段被普遍采用: 稳恒电位仪、扫描检测仪、扫描电子显微镜、X 射线与中子衍射、核磁共振与电子光谱等加上旋转圆盘电极和计算机技术。研究重点从热力学转移到了电极过程动力学^[9]。

20 世纪 50 年代初, 萨斯拉夫斯基 (Zaslavsky) 等人合成出 PbO_2 的另一种晶体, 即所谓的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 。几年以后, 博德 (Bode) 与福斯 (Voss)^[10] 和鲁埃特斯奇 (Ruetschi) 与卡汉 (Cahan)^[11] 在铅酸蓄电池的正极板腐蚀膜中也观察到 $\alpha\text{-PbO}_2$, 推动了 PbO_2 两种晶体的研究和铅酸蓄电池基础理论的进展, 但对生产工艺技术和铅酸蓄电池的实际应用的影响并不显著。

从 20 世纪 70 年代起, 各国都大力发展免维护与密封铅酸蓄

电池。只有控制副反应特别是充电后期析出气体的副反应,这种蓄电池才会在实际上成为可能。采用低锑和无锑的 Pb-Ca 合金板栅,大大提高了氧在正极、氢在负极的析出过电位 (overpotential),使得蓄电池在后期恒压 (例如单体蓄电池电压为 2.4V) 充电 (constant voltage charge) 时的电流 (用于析出氢气和氧气) 大为降低,约为 Pb-Sb4.0% 合金板栅蓄电池的 20%; 恒流充电 (constant current charge) 时,提高了后期的充电电压 (charge voltage)^[12]。采用胶体电解液 (jelly electrolyte) 或吸附电解液 (absorpt electrolyte) 和排气阀 (vent valve) 的迷宫设计克服了电解液的渗漏。即使如此,铅酸蓄电池至今也未做到完全密封,但可以做到阀密封 (valve sealed) 即当蓄电池在规定的设计压强范围内工作时保持密封状态,但当内部压强超过预定值时,允许气体通过一个可复位或不可复位的压力释放装置来实现密封。

第二节 铅酸蓄电池的特点

铅酸蓄电池是以二氧化铅和海绵状金属铅分别为正、负极活性物质,硫酸溶液为电解质 (electrolyte) 的一种蓄电池。在世界范围内,其产量 (按电能计算) 产值多年来居各种化学电源 (electrochemical power sources) 与物理电源 (physical power sources) 首位,形成了较完整的工业部门。这是世界经济与工业发展形成的,是和铅酸蓄电池本身的特点和优点紧密联系在一起。

首先是正、负电极的电极电位 (electrode potential) 之差较大,电池的电动势 (electric kinetic potential; electromotive force; E. M. F) 较高。两极的电极反应 (electrode reaction) 分别是



其标准电极电位 (standard electrode potential) 为 1.685V。



其标准电极电位为 -0.126V。

如果再考虑电解质的活度 (activity), 正、负电极组成的电

池的电动势可以超过 2V, 除锂电池外, 比绝大多数电池的电动势都高。

铅酸蓄电池的另一特点是充放电时, 无论是电化学极化 (electrochemical polarization) 即活化极化 (activation polarization) 或者浓差极化 (concentration polarization) 引起的过电位 (overpotential) 数值较小, 正极电极电位的降低, 负极电极电位的升高都比较少, 放电时电池的工作电压 (operating voltage; working voltage) 略低于电动势, 充电时的充电电压略高于电动势。也就是说, 铅酸蓄电池可以在较高的工作电压下放电, 如果放电电流密度不是特别大, 其标称电压或额定电压 (nominal voltage) 很接近实际放电电压。

铅酸蓄电池的第三个特点是内阻小。电池内阻 (internal resistance of a cell) 包括电池的金属 (或非金属) 固相物与电解质组成的欧姆电阻和电化学反应过程中电化学极化与浓差极化电阻。前面已提到极化问题, 这里只说欧姆电阻。铅酸蓄电池的电解质一般是密度为 $1.27 \sim 1.29 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ (质量百分含量 37 ~ 39) 的硫酸溶液。其电导率较高, 如 H_2SO_4 含量 39% 的溶液在 25°C 的电导率约为 $78 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ 。实际应用的 6 只单体蓄电池 (cell) 串联成的蓄电池组 (battery) 的内阻约为 $10^{-3} \Omega$ 的数量级, 容量大的内阻小, 反之内阻大。蓄电池以工作电流 I 放电时, 工作电压 U 与电动势 E 的关系应服从全电路欧姆定律

$$U = E - Ir$$

这里 r 表示蓄电池的内阻。如果 r 值小, U 与 E 的值的差别就小, 蓄电池的工作电压 U 的值就会高些。

铅酸蓄电池的这三个特点在实际应用上表现出的一大优点就是放电电压较高而且平稳。在放出实际容量 80% 甚至更多电量的过程中, 工作电压可以平稳保持在 2V (单体蓄电池) 或 12V (6 只单体蓄电池串联成的蓄电池组) 上下, 只是在放电深度 (depth of discharge; DOD) 接近 90% 时工作电压才会较快地下降。铅酸蓄电池是较理想的实际稳恒电源。