УДК 533.035

ИСПЫТАНИЯ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛЬНО-ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ СТАНЦИЙ

Е. А. Гречушников, к.х.н., главный технолог – начальник технического отдела ООО «Курский аккумуляторный завод», Курск, Россия;

orcid.org/0000-0001-8603-6482, e-mail: g321kstu@yandex.ru

Д. В. Прокофьев, к.т.н., преподаватель кафедры автомобильной техники Рязанского гвардейского высшего воздушно-десантного командного училища, Рязань, Россия;

orcid.org/0000-0002-3271-9875, e-mail: den.prok@mail.ru

Е. В. Салюк, начальник 492 военного представительства Министерства обороны Российской Федерации, Курск, Россия;

orcid.org/0000-0002-3109-1924, e-mail: salooo@mail.ru

А. В. Набатчиков, адъюнкт кафедры автомобильной техники Рязанского гвардейского высшего воздушнодесантного командного училища, Рязань, Россия;

orcid.org/0000-0003-1524-4860, e-mail: aleksandr-nabatchikov-rzn@yandex.ru

Рассматривается экспериментальное исследование эксплуатационных характеристик свинцово-кислотных стартерных аккумуляторных батарей. **Целью работы** являлось исследование временных закономерностей процессов саморазряда батарей в зависимости от режимов, сроков и условий эксплуатации, в частности, изменений их напряжения разомкнутой цепи, химического состава и плотности электролита. Эксплуатационные условия различных климатических зон, изменяющиеся в широких пределах, моделировались в специальных контрольно-испытательных станциях. Показано, что к повышению саморазряда приводит увеличение содержания примесей в растворе электролита и, в большей мере, его повышенная температура. Многосуточная постоянная времени саморазряда позволяет обеспечивать компенсацию саморазряда на уровне спада в единицы ампер-часов.

Ключевые слова: аккумуляторная батарея, контрольно-испытательная станция, саморазряд, плотность, электролит, эдс, химический состав, заряд.

DOI: 10.21667/1995-4565-2020-71-188-195

Введение

С развитием систем навигации наземных транспортных средств и подвижных средств радиосвязи с использованием новых разработок по микроэлектромеханическим системам появляются новые требования к источникам питания. Наиболее важными из них являются требования по стабильности и по отсутствию шумов, особенно импульсного характера. Таким требованиям лучше всего отвечают источники питания на основе гальванического электричества, в частности, свинцово-кислотные аккумуляторные батареи [1]. Шумовые составляющие (кроме тепловых шумов) полностью устраняются экранировкой источника и цепей питания. Стабильность выходного напряжения при нагрузке обеспечивается дополнительным стабилизатором по принципу выделения изменяющейся части напряжения на балластной нагрузке. Кроме того, режим технического обслуживания аккумуляторных батарей такого назначения должен содержать ограничение по величине спада зарядной емкости при работе и при хранении. Для определения этих характеристик необходимо исследовать процессы саморазряда свинцово-кислотных аккумуляторных батарей в разных условиях и лучше всего в производственных условиях.

В процессе длительного хранения аккумуляторные батареи подвержены саморазряду и теряют электрическую ёмкость, что требует для обеспечения их работоспособности компенсации потерь. Величина потерь зарядной ёмкости зависит от различных внешних и внутрен-

них факторов, в частности от температуры, от присутствия нежелательных примесей в растворе электролита, от присутствия влаги на корпусе и т.д. [2]. Актуальность работы обусловлена необходимостью хранения стартерных аккумуляторных батарей в режиме полной заряженности для обеспечения максимального ресурса работы и готовности вооружения и военной техники (ВВТ) к применению [3]. Номинальной степенью заряженности при эксплуатации является 75-85 % зарядной емкости аккумуляторной батареи от номинальной, минимально допустимой считается летом -50 %, зимой -75 %. В объектах ВВТ аккумуляторные батареи должны эксплуатироваться до момента снижения емкости ниже 70 % номинальной [4], в случае ее снижения ниже установленного значения батарея будет считаться изношенной.

Постановка задачи

Экспериментальные исследования процесса саморазряда свинцовых стартерных аккумуляторных батарей (АБ) проводились в 2 этапа на базе контрольно-измерительной станции (КИС) Курского аккумуляторного завода (г. Курск) в рамках программ проведения контрольной разборки батарей после испытания на долговечность (наработку методом циклирования) и оценочных испытаний аккумуляторных батарей по определению возможных причин выхода их из строя (отказов) при штатной эксплуатации на автомобильной технике потребителя.

Целью работы являлось исследование временных закономерностей процессов саморазряда аккумуляторных батарей в зависимости от режимов, сроков и условий хранения, в частности, исследовались изменения напряжения разомкнутой цепи аккумуляторных батарей, химического состава и плотности электролита.

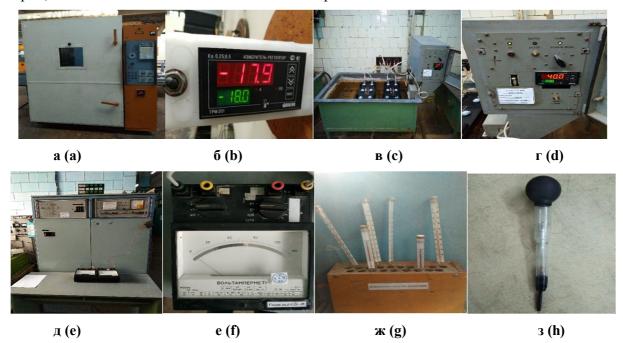


Рисунок 1 — Специализированное испытательное оборудование: а — климаттермокамера КТК 3000; б — блок управления климаттермокамерой КТК 3000; в — ванна НБЯИ 307341.004; г - блок управления ванной НБЯИ 307341.004; д — устройство зарядно-разрядное 3Р-2000A-12; е — вольтметр; ж — термометры технические стеклянные ТТ; з — ареометр для электролита АЭ-1 Figure 1 — Specialized testing equipment: а — СРС 3000 climate chamber; b — СРС 3000 climate chamber control unit; c — NBNAI 307341.004 bath; d — NBNAI 307341.004 bath control unit; e-ZR-2000A-12 charging and discharge device; f-voltmeter; g-technical glass TT thermometers; h-hydrometer for AE-1 electrolyte

Работа направлена на определение режимов компенсации саморазряда при обеспечениии работоспособности аккумуляторных батарей. Для достижения поставленной цели необходимо провести экспериментальные исследования содержания примесей в растворе элект-

ролита до и после наработки методом циклирования; провести иммитацию процесса саморазряда при разомкнутой цепи в режиме кратковременного хранения при различных температурах.

Экспериментальные исследования проводились с использованием специализированного испытательного оборудования, представленного на рисунке 1. В качестве объектов испытания определены аккумуляторные батареи 6CT-190N3, соответствующие по электрическим параметрам требованиям технических условий.

Методики экспериментальных исследований включали в себя химический анализ содержания примесей в электролите; проведение экспериментальных исследований с целью выявления возможных (наиболее вероятных) причин возникновения дефектов, ведущих к отказам АБ на различных стадиях их эксплуатации и хранения, в том числе хранение АБ в глубоко разряженном состоянии в результате естественного саморазряда.

На первом этапе исследования проводилось сравнение содержания примесей в исходном электролите, использованном для приведения в действие АБ, с химическим составом электролита после их испытания на долговечность (наработку методом циклирования). На втором этапе определялись вероятные причины выхода АБ из строя (отказов) при штатной эксплуатации на автомобильной технике (исследование процесса саморазряда при разомкнутой цепи при различных температурах в режиме кратковременного хранения).

Экспериментальные исследования

Экспериментальные исследования содержания примесей в электролите проводились в рамках программы проведения контрольной разборки аккумуляторных батарей 6CT-190N3 после испытания на долговечность (наработка методом циклирования) [5].

В качестве объектов экспериментального исследования определены аккумуляторные батареи 6СТ-190N3 в количестве пяти штук, соответствующие по электрическим параметрам требованиям технических условий.

Перед началом испытания АБ были полностью заряжены, проверены и зафиксированы в рабочем журнале уровень и плотность электролита в конце заряда. Испытания проводили в ванне с водой, температуру которой поддерживали равной плюс 40 ± 1 °C, за исключением испытания стартерным режимом при температуре минус 18 ± 1 °C. Два раза в сутки измеряли температуру воды в ванне.

Испытания состояли из непрерывной серии циклов, каждый из которых состоит из пятичасового заряда при постоянном напряжении $14,8\pm0,01$ В с ограничением максимального тока до 0,25 C_{20} A, за которым следует двухчасовой разряд током 0,25 A, где C_{20} номинальная емкость батарей в ампер-часах при 20-ти часовом режиме разряда. В конце разряда на четырнадцатом цикле конечное напряжение должно быть не менее 10,0 B.

После заряда батареи отсоединяли от электрической цепи и оставляли при разомкнутой цепи в течение 70 часов. Один период испытаний на наработку составлял 14 циклов заряд/разряд и следующий за ними период покоя при разомкнутой цепи.

Сразу после пяти периодов циклирования батареи вынимали из водяной ванны и без подзаряда охлаждали до температуры электролита минус 18 ± 1 °C, измеренной в среднем аккумуляторе. Батареи выдерживали при этой температуре в течение не менее 20 часов и затем разряжали током 650 A.

После 30 секундного разряда напряжение на выводах батареи должно быть не менее или равно 7,2 В. При снижении напряжения ниже 7,2 В разряд должен быть прекращен. Во время испытаний батарей на наработку доливку воды не допускают.

Батареи считают выдержавшими испытания, если они прошли пять периодов циклирования. До начала и по завершении испытаний на наработку методом циклирования были проведены анализы химического состава электролита в специальной химической лаборатории с целью выявления изменений содержания основных и фоновых микропримесей. Раствор

электролита для анализа был отобран выборочно в одной из АБ. Результаты анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты анализа химического состава раствора электролита до и после наработки циклированием

Table 1 – Results of analysis of the chemical composition of the electrolyte solution before and after cycling

| and after cyching | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--|--|
| Наименование примеси | Химический состав электролита, мг/л | | | |
| | Запирамора в боторан | После испытания на | | |
| | Заливаемого в батареи | наработку циклированием | | |
| Хлор | 0,16 | 0,064 | | |
| Железо | 8,3 | 11,2 | | |
| Марганец | н/о | 0,14 | | |
| Медь | н/о | н/о | | |
| Расход 0,01N KMnO ₄ на | 20 | 25 | | |
| окисление органических веществ | 20 | 23 | | |

Результаты анализа химического состава раствора электролита показали, что в процессе эксплуатации аккумуляторных батарей происходит снижение содержания хлорсодержащих примесей в электролите, что может быть связано с окислением ионов СГ (хлора) с образованием газообразного хлора, который самопроизвольно удаляется из батареи. Повышение содержания железа и марганца в электролите после испытания на наработку методом циклирования, вероятно, связано с тем, что данные элементы содержатся в материалах, содержащих свинец, и при эксплуатации батареи происходит постепенное растворение металлов в электролите. Обнаруженное увеличение содержания органических веществ в электролите, скорее всего, связано с частичным растворением в электролите органического расширителя из активной массы отрицательного электрода и минеральных масел, содержащихся в сепараторе.

Экспериментальные исследования процесса саморазряда свинцовых стартерных аккумуляторных батарей при различных условиях хранения проводились в рамках программы оценочных испытаний аккумуляторных батарей 6CT-190N3 по определению возможных причин выхода данных аккумуляторных батарей из строя (отказов) при штатной эксплуатации на автомобильной технике потребителя, в том числе хранение в глубоко разряженном состоянии в результате естественного саморазряда.

В качестве объектов экспериментального исследования определены аккумуляторные батареи 6СТ-190N3 в количестве девяти штук, соответствующие по электрическим параметрам требованиям технических условий и полностью заряженные.

При планировании экспериментальных исследований выбрано три количественных независимых переменных фактора: температура окружающей среды, напряжение разомкнутой цепи и плотность электролита.

Перед началом испытания батареи были полностью заряжены. В начале и процессе испытаний контролировались уровень и плотность раствора электролита. При отклонении от заданных величин производилась корректировка доливкой до заданного уровня и номинальной плотности. Испытания проводили в ванне с водой, температуру которой поддерживали равной плюс 40 ± 1 °C, и климаттермокамерах, температуру в которых поддерживали равной плюс 5 ± 1 °C и минус 18 ± 1 °C.

Контролируемые параметры полностью заряженных аккумуляторных батарей перед установкой на хранение представлены в таблице 2.

Для имитации процесса саморазряда при разомкнутой цепи в режиме кратковременного хранения новые аккумуляторные батареи 6CT-190N3 хранили в течение 3-х месяцев при различных температурах и осуществляли контроль напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) каждый день, плотности электролита 1 раз в неделю:

-3 шт. (условные номера №№ 14, 15, 16) – при температуре плюс 5±1 °C;

- -3 шт. (условные номера №№ 17, 18, 19) при температуре плюс 40±1 °C;
- -3 шт. (условные номера №№ 20, 21, 22) при температуре минус 18±1 °C.

Таблица 2 – Контролируемые параметры полностью заряженных аккумуляторных батарей перед установкой на хранение

| Table 2 – Controlled | parameters of fully | charged batteries before | re installation for storage |
|-----------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | | | |

| Помоглатич | Условные номера аккумуляторных батарей | | | | | | | | |
|--|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Параметры | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
| Напряжение разомкнутой цепи, В | 13,11 | 13,11 | 13,10 | 13,13 | 13,10 | 13,12 | 13,10 | 13,09 | 13,12 |
| Плотность электролита $(\rho_{25^{\circ}C})$, Γ/cm^3 | 1,29 | 1,29 | 1,29 | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,29 | 1,29 | 1,29 |

Оценка саморазряда в течение 90 суток осуществлялась путем измерения НРЦ и плотности электролита при указанных температурах. Исследования показали, что наибольший саморазряд происходит при температуре плюс 40 ± 1 °C и уже за 58 суток плотность электролита снижается до величины 1,21 г/см³ ($\rho_{25\text{°C}} = 1,22 \text{ г/см}^3$), а НРЦ – до 12,18 В. В связи со столь интенсивным саморазрядом при данной температуре дальнейшие измерения прекратили. При температуре плюс 5 ± 1 °C снижение плотности электролита до значения 1,23 г/см³ ($\rho_{25\text{°C}} = 1,22 \text{ г/см}^3$), при НРЦ – до 12,31 В наблюдалось на 90-е сутки испытаний, а при минус 18 ± 1 °C через 90 суток НРЦ составило 12, 84 В, а плотность электролита – 1, 29 г/см³ ($\rho_{25\text{°C}} = 1,26 \text{ г/см}^3$).

Контролируемые параметры (напряжение разомкнутой цепи и плотность электролита) аккумуляторной батареи при имитации процесса саморазряда при разомкнутой цепи в режиме кратковременного хранения при различных температурах представлены на рисунках 2 и 3.

На рисунке 2 приведены изменения напряжения разомкнутой цепи (эдс) аккумуляторной батареи при различных температурах.

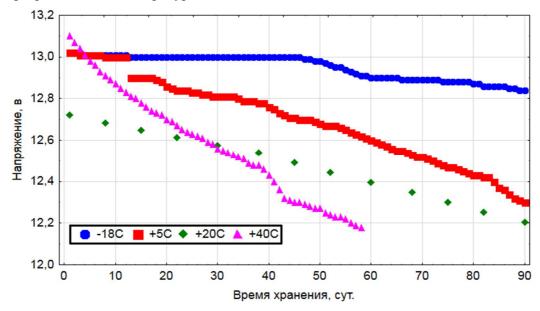


Рисунок 2 — Напряжение на разомкнутых контактах АБ в режиме кратковременного хранения при различных температурах

Figure 2 – Voltage on the open contacts of the AB in the short-term storage mode at different temperatures

Наибольший спад эдс происходит при температуре плюс $40\,^{\circ}$ С, а постоянная времени спада, согласно этой зависимости, составляет более $40\,^{\circ}$ С изменение эдс до $60\,^{\circ}$ С уток практически не наблюдается. При номинальной температуре плюс

20 °C постоянная времени спада составляет около 90 суток. Близкой по скорости спада сохраняется величина эдс при температуре плюс 5 °C. Из приведенных температурных зависимостей следует, что минимальное время допустимого саморазряда происходит за время не менее 40 суток при температуре плюс 40 °C (рисунок 2).

Этот результат подтверждается исследованием временных изменений плотности электролита при различных температурах (рисунок 3).

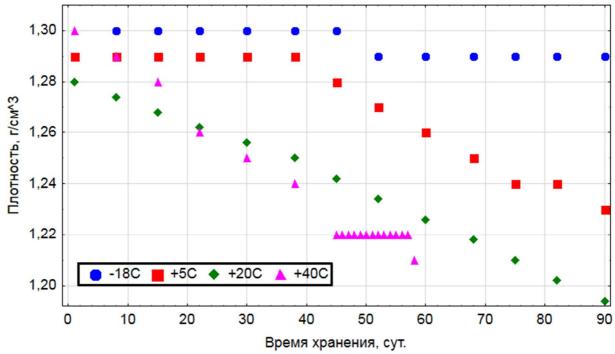


Рисунок 3 — Плотность раствора электролита AБ в режиме кратковременного хранения при различных температурах

Figure 3 – Density of the AB electrolyte solution in short-term storage mode at different temperatures

Согласно общепринятой методике, зарядная емкость аккумуляторной батареи определяется исходя из понижения плотности электролита, измеренной в конце полного заряда перед началом испытаний, и соответствует потери емкости на 5...6% при понижении плотности электролита на $0,01\ {\rm г/cm}^3$.

Для правильного определения спада зарядной емкости в показания ареометра вносится температурная поправка. При повышении температуры на 1 °C плотность электролита уменьшается, а при понижении температуры на 1 °C, наоборот, увеличивается на $0,0007 \, \text{г/cm}^3$. На каждые 15 °C изменения температуры плотность изменяется примерно на $0,01 \, \text{г/cm}^3$. Исходной считается температура электролита 25 °C. Поэтому при измерении плотности электролита следует учитывать его температуру и в необходимых случаях вносить поправку к показаниям ареометра.

Из рисунка 3 следует, что зарядная емкость, оцениваемая по вышеприведенной методике при температуре плюс 40 °C в течение 40 суток уменьшается меньше допустимой величины. Зарядная емкость до допустимой величины, оцениваемая по плотности, уменьшается в течение 58-60 суток.

Из анализа результатов следует, что применение критерия оценки по эдс налагает более жесткие требования к саморазряду. Несмотря на общепринятые критерии оценки зарядной емкости по плотности электролита, в особых условиях для большей надежности целесообразно использовать в качестве критерия величину уменьшения эдс. Постоянную времени саморазряда с учетом обоих видов зависимостей (рисунки 2 и 3) можно оценить величиной не менее 40 суток.

Выводы

- 1. Проведенный химический анализ состава раствора электролита показал, что повышение скорости саморазряда происходит с изменением концентрации примесей в результате постепенного растворения ионов металлов в растворе электролита (железа с 8,3 до 11,2 мг/л и марганца с 0 до 0,14 мг/л),что также способствует ускорению электролиза воды при перезаряде и необратимой деградации поверхности электродов.
- 2. Имитация процесса саморазряда при разомкнутой цепи в режиме кратковременного хранения показала, что наибольший саморазряд происходит в летний период, когда температуры могут достигать до плюс $40\,^{\circ}\mathrm{C}$, с потерей работоспособности при времени более 50-ти суток.
- 3. При температуре плюс 5 °C и ниже (до минус 18 °C) скорость саморазряда существенно снижается и АБ могут храниться без подзаряда до 90 суток и более длительный период с сохранением работоспособности, что соответствует требованиям технических условий (хранение залитых электролитом батарей, без подзаряда более 3-х месяцев со дня изготовления не рекомендуется).
- 4. Постоянная времени уменьшения зарядной емкости составляет величину более 40 суток, что позволяет обеспечивать компенсацию саморазряда и рабочего разряда при уровнях потерь в единицы ампер-часов.
- 5. По результатам исследования определены временные пределы допустимого саморазряда: в летний период эксплуатации (хранения) менее 40 суток, в зимний 90 суток.
- 6. Для уменьшения саморазряда необходимо устранить примеси железа из раствора электролита, а марганец из состава электродов.

Заключение

В работе проведены исследования процессов саморазряда свинцово-кислотных стартерных аккумуляторных батарей. Определены изменения химического состава электролита и плотности электролита, позволяющие определять величину потери зарядной емкости в зависимости от времени хранения и других параметров. Оценочные испытания аккумуляторных батарей в условиях контрольно-испытательной станции показали прогнозируемое изменение зарядной емкости аккумуляторных батарей, а соответственно, использование временных зависимостей в разработке средств прецизионной стабилизации напряжения при использовании батарей для питания систем наземной навигации.

Библиографический список

- 1. Волков С. С., Пузевич Н. Л., Николин С. В. Физические основы образования гальванического электричества: Монография. М.: РВВДКУ, 2016. 314 с.
- 2. **Карзуков Н. И., Ягнятинский В. М.** Стартерные аккумуляторные батареи. Основы устройства, эксплуатация и обслуживание. М.: Никкель, 2011. 219 с.
 - 3. Свинцовые стартерные аккумуляторные батареи. Руководство. М.: Воениздат, 1983. 183 с.
- 4. Батареи аккумуляторные свинцовые стартерные 6СТ-190N. Руководство по эксплуатации ЖЮИК.563414.004РЭ с изменениями [Текст]. введ.: 2005-09.16. ООО «Курский завод Аккумулятор», 2005. 27 с.
- 5. Батареи аккумуляторные свинцовые стартерные 6СТ-190N. Технические условия ТУ ЖЮИК.563414.013 ТУ с изменениями [Текст]. введ.: 2005-11.18. OOO «Курский завод Аккумулятор», 2005. 26 с.

UDC 533.035

TEST LEAD STORAGE BATTERIES IN THE CONDITIONS OF CONTROL AND TEST STATIONS

E. A. Grechushnikov, Ph.D. (Chem.), chief technologist-head of the technical Department of Kursk accumulator plant LLC, Kursk, Russia;

orcid.org/0000-0001-8603-6482, e-mail: g321kstu@yandex.ru

D. V. Prokofiev, Ph.D. (Tech.), lecturer of the Department of automotive engineering, Ryazan guards higher airborne command school, Ryazan, Russia;

orcid.org/0000-0002-3271-9875, e-mail: den.prok@mail.ru

E. V. Salyuk, head of 492-military representation of the Ministry of defense of the Russian Federation, Kursk, Russia;

orcid.org/0000-0002-3109-1924, e-mail: salooo@mail.ru

A. V. Nabatchikov, adjunct of the Department of automotive engineering, Ryazan guards higher airborne command school, Ryazan, Russia;

orcid.org/0000-0003-1524-4860, e-mail: aleksandr-nabatchikov-rzn@yandex.ru

This work is devoted to the experimental study of performance characteristics shown by lead-acid starter batteries. The aim of the work was to study time patterns of self-discharge processes of batteries depending on modes, terms and conditions of operation, in particular, changes in their open circuit voltage, chemical composition and electrolyte density. Operating conditions of different climatic zones, which vary widely, were simulated in special control and test stations. It is shown that the increase in the content of impurities in electrolyte solution and, to a greater extent, its increased temperature leads to the increase in self-discharge. Multi-day self-discharge time constant allows providing self-discharge compensation at the level of decline in units of ampere hours.

Key words: battery, control and test station, self-discharge, density, electrolyte, EMF, chemical composition, charge.

DOI: 10.21667/1995-4565-2020-71-188-195

References

- 1. Volkov S. S., Puzevich N. L., Nikolin S. V. Fizicheskie osnovy obrazovaniya gal'vanicheskogo elektrichestva (Physical bases of formation of galvanic electricity). Monografiya. RVVDKU. 2016, 314 p. (in Russian).
- 2. **Karzukov N. I., YAgnyatinskij V. M.** *Starternye akkumulyatornye batarei. Osnovy ustrojstva, ekspluataciya i obsluzhivanie.* (Starter battery. Fundamentals of the device operation and maintenance.) Moscow: Nikkel'. 2011, 219 p. (in Russian).
- 3. Svincovye starternye akkumulyatornye batarei. (Lead starter batteries.) Rukovodstvo. Moscow: Voenizdat. 1983, 183 p. (in Russian).
- 4. Batarei akkumulyatornye svincovye starternye 6ST-190N. (Batteries lead-acid starter batteries 6ST-190 N. operating Instructions for the SPEAKER.563414.004 re with changes) [Text]. Yes.: 2005-09. 16. Kursk Battery plant LLC. 2005, 27 p. (in Russian).
- 5. Batarei akkumulyatornye svincovye starternye 6ST-190N. (Batteries lead-acid starter batteries 6ST-190N. technical conditions of TUVIK.563414.013 THAT with the changes) [Text]. Yes.: 2005-11. 18. Kursk Battery plant LLC. 2005, 26 p. (in Russian).