



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107123835 B

(45)授权公告日 2019.02.12

(21)申请号 201710365429.4

(22)申请日 2017.05.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107123835 A

(43)申请公布日 2017.09.01

(73)专利权人 湖南欧翔科技有限公司
地址 414401 湖南省长沙市雨花区万家丽
中路喜盈门范城国际大厦2405

(72)发明人 王光祥 马可·马桑提 王雅克
尼古拉·卡萨里 王素素·苏珊娜
马西莫·蒙提 王晓西·欧若拉
帕斯卡尔·巴尔比里

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有
限公司 11270
代理人 陈万青 张颖玲

(51)Int.Cl.

H01M 10/42(2006.01)

H01M 10/44(2006.01)

(56)对比文件

CN 105098269 A,2015.11.25,

CN 101093905 A,2007.12.26,

CN 105958592 A,2016.09.21,

审查员 吴冰

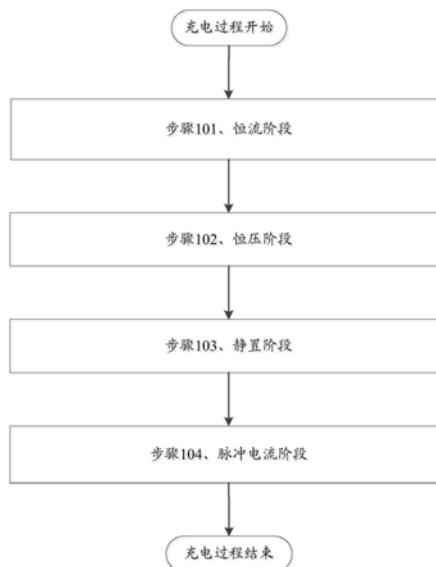
权利要求书1页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

一种铅酸蓄电池脱硫的电化学方法及系统

(57)摘要

本发明公开了一种铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,所述方法包括至少一个充放电循环,在进行首次所述充放电循环之前,在铅酸蓄电池中加入含Na₂SO₄的添加剂溶液,并让铅酸蓄电池静置一段时间;其中,充电过程包括:恒流阶段、恒压阶段、静置阶段及脉冲电流阶段。本发明同时公开了一种铅酸蓄电池电化学脱硫的系统。本发明能将因硫化造成容量下降的铅酸蓄电池进行修复,使铅酸蓄电池容量恢复至其额定容量的90%以上。



1. 一种铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,所述方法包括至少一个充放电循环,在进行首次所述充放电循环之前,在铅酸蓄电池中加入含 Na_2SO_4 的添加剂溶液,并让铅酸蓄电池静置一段时间;其中,充电过程依次包括:恒流阶段、恒压阶段、静置阶段及脉冲电流阶段;其中,在添加所述添加剂溶液之前,先将所述铅酸蓄电池充电至实际容量的100%;其中,所述添加剂溶液含 Na_2SO_4 的浓度为1wt%~5wt%,基于蓄电池的额定容量,其添加量为1.1~1.5mL/Ah。

2. 根据权利要求1所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,所述静置一段时间的时长为8~15小时。

3. 根据权利要求1所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,其中,在所述恒流阶段,根据电池额定容量持续施加4~7小时0.1~0.2A/Ah的恒定电流。

4. 根据权利要求1所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,其中,在所述恒压阶段持续施加4~6小时2.4~2.7V的恒定电压。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,其中,在所述恒流阶段和所述恒压阶段,当电池电解液的温度上升到第一温度值时,则暂停施加对应的恒定电流或恒定电压,和当电池电解液温度低于第二温度值时,恢复施加对应的所述恒定电流或所述恒定电压,其中,所述第一温度值为50~55℃,所述第二温度值为35℃~40℃。

6. 根据权利要求5所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,所述第一温度值为55℃,所述第二温度值为40℃。

7. 根据权利要求1所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,其中,所述静置阶段持续1~2小时,且在所述静置阶段,当电解液温度低于第三温度值时,给电池施加2.25~2.35V的恒定电压,和当电解液温度高于所述第三温度值时,停止施加所述电压,其中,所述第三温度值为50~58℃。

8. 根据权利要求7所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,所述第三温度值为55℃。

9. 根据权利要求1所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,其中,在所述脉冲电流阶段持续施加2~4小时的脉冲电流,所述脉冲电流值为所述恒流阶段所施加电流的30%~70%。

10. 根据权利要求9所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,所述脉冲电流的周期为120~360ms,占空比为1/2。

11. 根据权利要求1所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,其中,进行所述充放电循环直至所述铅酸蓄电池的容量恢复到预期容量。

12. 根据权利要求11所述的铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,所述充放电循环进行4~6次。

13. 一种用于铅酸蓄电池的电化学脱硫系统,所述系统包括:电池放电装置、可编程序电池充电装置;其中,

电池放电装置,用于对修复预期值及充放电循环过程中的静置时间进行设置;和用于连接或切断恒流负载与电池之间的电连接;和用于连接或切断可编程序电池充电装置与电池之间的电连接;和用于利用传感器读取电池的各种电化学参数;

可编程序电池充电装置,通过可编程序充电装置对电池充电时施加的电流、电压、预定温度、时间参数进行编程设置,用于使充电过程中电流、电压、预定温度、时间参数的设置能够实现权利要求1-12中任一项方法所述的恒流阶段、恒压阶段、静置阶段及脉冲电流阶段。

一种铅酸蓄电池脱硫的电化学方法及系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种蓄电池修复技术,尤其涉及一种铅酸蓄电池脱硫的电化学方法及系统。

背景技术

[0002] 随着近年来铅酸蓄电池的发展,大型阀控密封式铅酸蓄电池以其封闭构造、维护压力小、不污染周围环境、价格便宜、充放电性能良好及使用安全等显著优势,成为大容量固定电池的首选,在各领域应用广泛,比如电动牵引、能量存储等领域。但在管理和维护方面仍然存在许多问题,硫化现象就是其中比较突出的一个。铅酸蓄电池具有正极板(二氧化铅)和负极板(铅)。蓄电池的充电过程是极板上的活性物质与电解液稀硫酸发生化学反应来实现的,将其化学能转为电能。而铅酸蓄电池在放电时会形成硫酸铅结晶,充电时能比较容易地还原,如果维护得当,硫酸铅不会附着到极板上,或者即便有少量附着,在充电过程中,会参与到电化学反应中,而被消除。但在长期使用过程中,或因在使用过程中维护管理不善,比如充电不充分、部分放电后长期放置等,导致硫酸铅不能通过充电过程而被正常消除,因而在电极板上就会逐渐积聚形成一种稳定的无定型晶体附着于电池极板表面。这种硫酸铅晶体用常规方法充电很难消除,这个过程就是硫酸盐化,通常简称为“硫化”。随着进一步的放置,这些无定型晶体会进一步转变为晶体聚集体,沉积在负极板上。这样的晶体聚集体粗大坚硬,更加难以消除。

[0003] 硫化不仅导致电极板表面结晶电阻大、导电性能变差,还会导致电池的活性材料减少,从而造成电池容量的逐渐减少,严重影响铅酸蓄电池的充放电性能和使用寿命。

[0004] 实际上,大约80%报废的铅酸蓄电池都存在上述硫化的问题。因此,如果能够修复遭受硫化的铅酸蓄电池,将极大地节约能源并减小报废电池对环境的污染,有积极的经济和社会效益。

[0005] 目前,国内外铅酸蓄电池使用期间产生硫化早期容量降低后进行修复的方法主要有:大电流充电法、水疗法、脉冲修复等,但这些方法对已经硫化的铅酸蓄电池修复效果并不明显。

发明内容

[0006] 为了解决上述问题,本发明提供一种修复因硫化造成的容量下降的铅酸蓄电池的方法及系统。

[0007] 为了达到上述目的,本发明的一个方面是提供一种铅酸蓄电池脱硫的电化学方法,所述方法包括至少一个充放电循环,在进行首次所述充放电循环之前,在铅酸蓄电池中加入含 Na_2SO_4 的添加剂溶液,并让铅酸蓄电池静置一段时间;其中,充电过程包括:恒流阶段、恒压阶段、静置阶段及脉冲电流阶段。

[0008] 优选地,其中,所述添加剂溶液含 Na_2SO_4 的浓度为1wt%~5wt%,基于蓄电池的额定容量,其添加量为1.1~1.5mL/Ah,优选地,所述静置一段时间的时长为8~15小时,更优

选为10-13小时。

[0009] 优选地,在所述恒流阶段,根据电池额定容量持续施加4~7小时0.1~0.2A/Ah的恒定电流。

[0010] 优选地,在所述恒压阶段持续施加4~6小时2.4~2.7V的恒定电压。

[0011] 优选地,当所述恒流阶段或所述恒压阶段电池电解液的温度上升到预定第一温度值时,所述预定第一温度值为50~55℃,优选55℃,则暂停施加对应的所述恒定电流或所述恒定电压,和当电池电解液温度低于预定第二温度值时,所述预定第二温度值为35℃~40℃,优选40℃,恢复施加对应的所述恒定电流或所述恒定电压。

[0012] 优选地,所述静置阶段持续1~2小时,且在所述静置阶段,当电解液温度低于预定第三温度时,给电池施加2.25~2.35V的恒定电压,和当电解液温度高于所述预定第三温度时,停止施加所述恒定电压,优选地,所述预定第三温度为50~58℃,优选50~56℃,最优选为55℃。

[0013] 优选地,在所述脉冲电流阶段持续施加2~4小时的脉冲电流,所述脉冲电流值为所述恒流阶段所施加电流的30%~70%、优选40%~60%,优选地,所述脉冲电流的周期为120~360ms、优选为180~300ms,占空比为1/2。

[0014] 优选地,所述方法还包括:在加入含Na₂SO₄的添加剂溶液之前,先将铅酸蓄电池充电至实际容量的100%。

[0015] 优选地,进行所述充放电循环直至所述铅酸蓄电池的容量恢复到预期容量,例如,所述充放电循环进行2~10次,优选地,所述充放电循环进行4~6次,如4、5、6次。

[0016] 本发明的另一个方面是提供一种跟据权利要求1~9任一项方法对应的铅酸蓄电池电化学脱硫的系统,所述系统包括:电池放电装置、可编程序电池充电装置;其中,

[0017] 电池放电装置,用于对修复预期值及充放电循环过程中的静置时间进行设置;和用于连接或切断恒流负载与电池之间的电连接;和用于连接或切断可编程序电池充电装置与电池之间的电连接;和用于利用传感器读取电池的各种电化学参数;

[0018] 可编程序电池充电装置,通过可编程序充电装置对电池充电时施加的电流、电压、预定温度、时间参数进行编程设置,用于使充电过程中电流、电压、预定温度、时间参数的设置能够实现本发明中任一项方法所述的恒流阶段、恒压阶段、静置阶段及脉冲电流阶段。

[0019] 本发明方案在修复铅酸蓄电池时,通过给铅酸蓄电池施加特定的电流、电压,即:恒流施加、恒压施加、恒压暂停施加及脉冲电流施加,并在充电过程中加入添加剂,能够消除那些沉积在极板上的硫酸铅晶体,即便是已经形成粗大坚硬的晶体聚集体也可以有效清除。特别是优选方案,达到了更好的效果。因此,本发明具有如下有益效果:

[0020] 1、采用本发明方法及系统有效促进了沉积在电极板上的硫酸铅晶体崩解并重新溶解到电解液中。铅酸蓄电池经本发明的方法脱硫后的平均容量能增加到额定容量的90%以上,例如92%以上,优选97%以上,甚至99%到100%。使铅酸蓄电池的容量恢复到接近其额定容量。

[0021] 2、有效缓解了由于铅酸蓄电池的提前报废给环境带来的污染,节约了资源,能够带来巨大的经济效益与社会效益。

[0022] 3、本发明的方法易于操作和推广,本发明的系统能够自动化执行脱硫操作,使用方便简单。

附图说明

[0023] 图1为根据本发明的一种实施方式对电池进行充电时施加电流、电压的流程示意图；

[0024] 图2为根据本发明的一种实施方式，铅酸蓄电池脱硫的电化学方法的流程示意图；

[0025] 图3为根据本发明的方法，铅酸蓄电池脱硫系统的组成结构的示意图；

[0026] 图4为根据本发明的一种实施方式，采用本发明的系统对铅酸蓄电池进行脱硫放电的示意图；

[0027] 图5为根据本发明的一种实施方式，采用本发明的系统对铅酸蓄电池进行脱硫充电的示意图；

[0028] 图6为根据本发明一种实施方式，对电池进行充电时施加的电压和电流的波形示意图；

[0029] 图7为根据本发明实施例2，修复过程中蓄电池组实际容量的数值变化图；

[0030] 图8为根据本发明实施例2，修复过程中蓄电池组充电结束时单元电池的平均电压数值变化图；

[0031] 图9为根据本发明实施例2，修复过程中蓄电池组放电结束时单元电池的平均密度数值变化图；

[0032] 图10为根据本发明实施例2，修复过程中蓄电池组放电结束时单元电池间的最大电压差数值变化图；

[0033] 图11为根据本发明实施例2，修复过程中蓄电池组充电达到2.4V之前的充电容量数值变化图；

[0034] 图12为根据本发明实施例1，修复过程中蓄电池组充电结束时单元电池的平均密度数值变化图。

具体实施方式

[0035] 针对由于硫酸铅在电极板上结晶导致铅酸蓄电池容量下降的问题，本发明提供了一种铅酸蓄电池脱硫的电化学方法及系统。下面根据本发明的一种优选的实施方式来具体说明本发明的方法及系统。通过以下说明，本发明的进一步优点和改进将变得更加清楚。

[0036] 本领域技术人员应理解，以下实施方式仅用于说明本发明以便本领域技术人员易于理解，而不是用来限制本发明的范围。

[0037] 图2示出了根据本发明的一种实施方式，铅酸蓄电池脱硫的电化学方法的流程示意图。参见图2，本发明的方法可包括步骤201~206。

[0038] 步骤201中，根据本发明的优选实施方式，可在开始进行修复电池的充放电循环之前将蓄电池初始充电至实际容量的100%，充电至实际容量的100%会使电池升温，促进添加剂浸润蓄电池内部及物质的溶解。当然，如果蓄电池已经充电至实际容量的100%，可先放电后再充电至实际容量的100%。随后在蓄电池中加入添加剂，并静置一段时间。所述添加剂含有能与铅形成竞争电化学反应的硫酸钠盐。所添加的硫酸钠以浓度在1wt%~5wt%之间，优选在2wt%~4wt%之间的水溶液形式添加。其添加量可根据蓄电池的额定容量来确定，例如约为1.1~1.5mL/Ah。蓄电池静置时间可根据实际情况来确定。通常在8~15小时，

例如为9小时、10小时、11小时、12小时、13小时、14小时等。通过静置可以让添加剂充分浸润蓄电池内部,并通过一系列反应部分分解电极板上的 PbSO_4 晶体。

[0039] 接着用本发明的铅酸蓄电池脱硫系统对铅酸蓄电池进行脱硫处理。

[0040] 本发明的脱硫系统包括电池放电装置和可编程序电池充电装置。参见图3,其中示意性示出了本发明的脱硫系统。

[0041] 电池放电装置31,可以对修复预期值及充放电循环过程中的静置时间(包括放电后静置时间、充电后静置时间)进行设置。一方面用于电池的放电,另一方面也用作脱硫处理的控制器。具体用于连接或切断恒流负载与电池之间的电连接的控制;还用于连接或切断可编程序电池充电装置32与电池之间的电连接的控制;还用于利用传感器读取电池的各种电化学参数。

[0042] 可编程序电池充电装置32,通过可编程序充电装置对电池充电时施加的电流、电压、预定温度(包括预定第一温度、预定第二温度、预定第三温度)、时间等参数进行编程设置,在可编程序电池充电装置连接到待修复电池后,使充电过程中电流、电压、预定温度、时间的设置能够实现以下详述的恒流阶段、恒压阶段、静置阶段及脉冲电流阶段,用于铅酸蓄电池的充电。

[0043] 通过电池放电装置及可编程序电池充电装置设置好上述相关参数。

[0044] 根据图2示出的实施方式,接着进行步骤202,开始蓄电池的放电过程。参见图4,当执行放电时,电池放电装置41使可编程序电池充电装置42与待修复的铅酸蓄电池之间保持断开,同时电池放电装置通过让待修复电池接通恒定电流负载来进行电池的放电过程。

[0045] 放电结束后,执行步骤203,放电暂停。完成放电后,电池放电装置停止工作并切断与待处理电池的电连接暂停放电一段时间,以便使电池温度下降到 40°C 以下至环境温度。暂停放电持续时间通常与电池容量、环境温度等相关。例如可持续大约3小时。在断开期间,电池放电装置利用传感器执行电池电化学参数的读数操作,读取包括电池电压、电池电解液密度、电池容量等的的数据。

[0046] 接着执行步骤204,开始充电过程。参见图5,当执行充电时,电池放电装置51将待修复电池连接到可编程序电池充电装置52,如图5所示。可编程序电池充电装置52执行程序开始电池的充电过程。

[0047] 根据本发明的一种示例性充电过程如图1和图6所示。图1为根据本发明的方法对电池进行充电时施加电流、电压的流程示意图。图6为根据本发明一种实施方式,对电池进行充电时施加的电压和电流的波形示意图。

[0048] 第一阶段:即步骤101,恒流充电阶段。在该阶段中可编程序电池充电装置以恒定电流给电池充电。针对不同的额定容量采用不同的起始恒定电流,电流根据电池额定容量按照 $0.1\sim 0.2\text{A}/\text{Ah}$ 来确定。在该恒流充电阶段中,刚生成的硫酸铅还没有聚集结晶,而是溶解在电解液中,同时,电池电压及内阻达到最高,电池板开始发热。这个过程通常持续 $4\sim 7$ 小时(T_1)。

[0049] 第二阶段,即步骤102,恒压充电阶段。在该阶段中可编程序电池充电装置保持一个恒定的电压,电压的数值范围为 $2.4\sim 2.7\text{V}$ 。这个阶段持续足够长的一段时间(T_2),直到过充电因素对于实际容量来说是足够大的。在这个阶段,极板剧烈变热、膨胀并使得晶体的一部分自主地开始溶解。这个阶段可持续 $4\sim 6$ 小时。

[0050] 在所述第一阶段和所述第二阶段,如果电池电解液的温度上升到预定第一温度值,预定第一温度值为50~55℃,例如51℃、52℃、55℃等,优选55℃,则暂停施加对应的所述恒定电流或所述恒定电压,必要时用电风扇对电池进行散热,直到温度低于预定第二温度值,预定第二温度值为35℃~40℃,例如36℃、38℃等,优选40℃,立即恢复施加对应的所述恒定电流或所述恒定电压。这样可以防止电池电极板上的铅膏在充电过程中由于相对高温和电的综合作用遭到破坏。

[0051] 第三阶段,即步骤103,静置阶段。该阶段持续的一段时间(T3)中,电池处于相对静置状态。当电池电解液温度高于预定第三温度值时,不进行任何处理;只有当温度低于该预定第三温度值时,才施加一个例如2.25V~2.35V的恒定的低电压,用于阻止电解液分层及保持电解液的温度;一旦温度上升到预定第三温度值时就停止电压的施加。预定第三温度值通常为50~70℃,例如55℃、58℃、60℃、65℃等,优选为55℃。这样让电解液始终保持一定温度,使电解液继续做最小垂直运动来阻止发生分层,这个阶段可持续1~2小时。

[0052] 第四阶段,即步骤104,脉冲电流充电阶段。在该阶段,可编程序电池充电装置保持一段时间的电流脉冲。这些脉冲电流使得电极板上局部温度升高,这个高温的地方会增加硫酸铅的溶解度,并使沉积的硫酸铅产生进一步的膨胀,导致晶体崩解。这个阶段(T4)持续2~4小时。脉冲电流大小是恒流施加阶段电流大小的30%~70%。脉冲周期为120~360ms,优选为180~300ms,占空比为1/2。

[0053] 经以上四个阶段的充电之后,电池放电装置切断可编程序电池充电装置与铅酸蓄电池之间的电连接,进入步骤205。

[0054] 步骤205执行充电暂停。在该充电暂停期间,电池放电装置利用传感器执行读数操作,读取的数据包括:电池电压、电池电解液密度、电池容量等参数。经该阶段,电池的温度逐渐下降到环境温度。该阶段的持续时间受电池容量、环境情况的影响而不同,大约为3小时。

[0055] 经过以上步骤202~205,则完成了一次充放电循环。在步骤206中,电池放电装置根据步骤205中读取的电池容量参数,判断待被修复的蓄电池的平均容量是否达到了预期值,例如已恢复到额定容量的90%以上,例如92%以上,优选97%以上。如果被修复的蓄电池的平均容量已经达到或超过了预期值,则结束脱硫处理;如果还没有达到预期值,则重复步骤202至步骤205,直到电池容量恢复到预期值,则完成修复。

[0056] 以上仅以示例的方式说明了本发明的一种实施方式,而本领域技术人员应知,本发明并不限于上述实施方式。

[0057] 根据优选的实施方式,本发明的方法能够使铅蓄电池的容量修复到额定容量的92%以上,甚至直至接近额定容量。通常来说,对于使用年限在5至10年,实际容量已经下降到额定容量的50~70%的电池来说,通过重复3~7次,优选4~6次上述充放电循环,就可使容量恢复到额定容量的92%以上。

[0058] 下面通过4个具体实施例来进一步说明本发明的效果。

[0059] 实施例1:

[0060] 作为一般实施例,用本发明的方法和系统对一组用于通信的GFM-500铅酸蓄电池进行了脱硫修复和测试。通讯用铅酸蓄电池,型号为GFM-500,一组包含24个单元电池,额定电压和标称容量为2V/500Ah,平均使用年限为9年,平均实际容量为额定容量的53%,均未

充电至实际容量的100%，该蓄电池组外观正常，无物理损坏，用本发明的系统和方法对其进行脱硫处理。

[0061] 事先将上述铅酸蓄电池组初始充电至实际容量的100%，在其电解液中按照0.5mL/Ah的量加入浓度为6wt%的硫酸钠水溶液，让电池静置7小时。并通过可编程序充电装置对电池充电时施加的电流、电压、预定温度(包括预定第一温度、预定第二温度、预定第三温度)、时间等参数进行编程设置，通过电池放电装置对充放电暂停过程中的静置时间参数进行设置(实施例1~3中不对修复预期值进行设置，以全面反映各实施例方法进行修复的技术效果情况)。

[0062] 然后将该铅酸蓄电池组连接到本发明的脱硫系统开始进行充放电循环。

[0063] 首先，脱硫系统的放电装置通过使电池接通恒流负载来进行放电，放电期间保持可编程序电池充电装置与电池处于断开状态。放电电流为50A。

[0064] 放电结束后，脱硫系统的放电装置切断与电池的电连接，放置约3小时。在此期间测定电池电压、电池电解液密度、电池容量。

[0065] 待电池温度下降到35℃时，开始充电。脱硫系统的放电装置将电池与可编程序电池充电装置接通。可编程序电池充电装置根据设置好的程序开始对铅酸蓄电池进行充电。

[0066] 根据本发明的充电程序，首先，开始恒流充电的第一阶段，以34A的恒定电流(电流大小为额定容量的1/15，是现有技术中此类蓄电池恒流充电中的常用参数)给电池充电5小时，电池电压达到2.6V。接着开始恒压充电的第二阶段，以2.5V的恒定电压(电压大小为2.5V，是现有技术中此类蓄电池恒压充电中的常用参数)充电6小时。在上述第一阶段和第二阶段，如果电池的电解液温度升至55℃以上，则暂停施加所述恒定电流与恒定电压，必要时用诸如电风扇之类的方式对电池进行散热，直到温度低于40℃，立即恢复施加所述恒定电流与恒定电压。恒压阶段结束后，开始静置第三阶段，不施加电流电压静置1小时，在此期间，如果温度低于55℃，则施加2.15V电压，待温度高于55℃，立即停止电流电压施加，让电池回到静置状态。最后，开始执行脉冲电流充电的第三阶段，脉冲加载周期为100ms、占空比为1/2、大小为40.8A的脉冲电流(是现有技术中此类蓄电池脉冲充电中的常用参数)进行脉冲电流充电3小时，这个脉冲电流阶段电压保持2.3V。

[0067] 然后脱硫系统的放电装置切断可编程序电池充电装置与电池间的电连接，静置3小时，以使电池温度降低到35℃至环境温度之间。在此期间，电池放电装置测定电池电压、电池电解液密度、电池容量等。

[0068] 重复以上充放电循环共进行6次，各次循环后的电池容量分别为：60%、69%、80%、89%、93%、93%。

[0069] 经修复，该铅酸蓄电池组的性能明显改善。采用本发明方法和系统修复后的该组电池经测定，各项性能如下表1所示(根据国家标准YD/T799-2010《通讯用阀控式密封铅蓄电池》及蓄电池测试规范的各项要求测定)：表1：

[0070]

性能指标	修复前	修复后
实际平均容量 (基于额定容量的百分数(%))	53	93
充电结束时单元电池的平均电压(V)	2.00	1.95
放电结束时单元电池的平均密度(g/mL)	1.112	1.050
放电结束时单元电池间的最大电压差(V)	0.100	0.050
蓄电池组充电达到2.4V之前的充电容量(Ah)	194	330
充电结束时单元电池的平均密度(g/mL)	1.165	1.234

[0071] 对修复后的这组蓄电池进行各项检测,均符合国家标准YD/T799-2010《通讯用阀控式密封铅蓄电池》及蓄电池测试规范的各项要求。

[0072] 实施例2:

[0073] 作为优选实施例,用本发明的方法和系统还对另一组用于通信的GFM-500铅酸蓄电池进行了脱硫修复和测试。通讯用铅酸蓄电池,型号为GFM-500,一组包含24个单元电池,额定电压和标称容量为2V/500Ah,平均使用年限为7年,平均实际容量为额定容量的57%,均未充电至实际容量的100%,该蓄电池组外观正常,无物理损坏,用本发明的系统和方法对其进行脱硫处理。

[0074] 事先将上述铅酸蓄电池组初始充电至实际容量的100%,在其电解液中按照1.2mL/Ah的量加入浓度为2wt%的硫酸钠水溶液,让电池静置10小时。并通过可编程序充电装置对电池充电时施加的电流、电压、预定温度(包括预定第一温度、预定第二温度、预定第三温度)、时间等参数进行编程设置,通过电池放电装置对充放电暂停过程中的静置时间参数进行设置。

[0075] 然后将该铅酸蓄电池组连接到本发明的脱硫系统开始进行充放电循环。

[0076] 首先,脱硫系统的放电装置通过使电池接通恒流负载来进行放电,放电期间保持可编程序电池充电装置与电池处于断开状态。放电电流为50A。

[0077] 放电结束后,脱硫系统的放电装置切断与电池的电连接,放置约3小时。在此期间放电装置测定电池电压、电池电解液密度、电池容量等参数。

[0078] 待电池温度下降到35℃时,开始充电。脱硫系统的放电装置将电池与可编程序电池充电装置接通。可编程序电池充电装置根据设置好的程序开始对铅酸蓄电池进行充电。

[0079] 根据本发明的充电程序,首先,开始恒流充电的第一阶段,以77A的恒定电流(按0.154A/Ah施加)给电池充电5小时,电池电压达到2.6V。接着开始恒压充电的第二阶段,以2.6V的恒定电压充电6小时。在上述第一阶段和第二阶段,如果电池的电解液温度升至55℃以上,则暂停施加所述恒定电流与恒定电压,必要时有电风扇对电池进行散热,直到温度低于40℃,立即恢复施加所述恒定电流与恒定电压。恒压阶段结束后,开始静置第三阶段,不

施加电流电压静置1小时,在此期间,如果温度低于55℃,则施加2.25V电压,待温度高于55℃,立即停止电流电压施加,让电池回到静置状态。最后,开始执行脉冲电流充电的第三阶段,脉冲加载周期为360ms、占空比为1/2、大小为39A的脉冲电流进行脉冲电流充电3小时,这个脉冲电流阶段电压保持2.3V。

[0080] 然后脱硫系统的放电装置切断可编程序电池充电装置与电池间的电连接,静置3小时,以使电池温度降低到35℃至环境温度之间。在此期间,电池放电装置测定电池电压、电池电解液密度、电池容量等。

[0081] 重复以上充放电循环共进行5次,各次循环后的电池性能请参见图7~12(根据国家标准YD/T799-2010《通信用阀控式密封铅蓄电池》及蓄电池测试规范的各项要求测定)。其实际电池容量分别达到额定电池容量的:62%、73%、88%、92%、98%(请参见图7)。

[0082] 经修复,该铅酸蓄电池组的性能明显改善。采用本发明方法和系统修复后的该组电池经测定各项性能如下表2所示(根据国家标准YD/T799-2010《通信用阀控式密封铅蓄电池》及蓄电池测试规范的各项要求测定):表2:

[0083]

性能指标	修复前	修复后
实际平均容量 (基于额定容量的百分数(%))	57	98
充电结束时单元电池的平均电压(V)	2.03	1.97
放电结束时单元电池的平均密度(g/mL)	1.160	1.110
放电结束时单元电池间的最大电压差(V)	0.134	0.062
蓄电池组充电达到2.4V之前的充电容量(Ah)	194	332
充电结束时单元电池的平均密度(g/mL)	1.268	1.319

[0084] 对修复后的这组蓄电池进行各项检测,均符合国家标准YD/T799-2010《通信用阀控式密封铅蓄电池》及蓄电池测试规范的各项要求。

[0085] 实施例3:

[0086] 作为对比例,用本发明的方法和系统对另一组用于通信的GFM500铅酸蓄电池进行了脱硫修复和测试,但是没有添加硫酸钠溶液,与实施例1形成对比。通信用铅酸蓄电池,型号为GFM500,一组包含24个单元电池,额定电压和标称容量为2V/500Ah,平均使用年限为7年,平均实际容量为额定容量的57%,均未充电至实际容量的100%,该蓄电池组外观正常,无物理损坏,用本发明的系统和方法对其进行脱硫处理。

[0087] 通过可编程序充电装置对电池充电时施加的电流、电压、预定温度(包括预定第一温度、预定第二温度、预定第三温度)、时间等参数进行编程设置,并通过电池放电装置对充放电暂停过程中的静置时间参数进行设置。

[0088] 然后将该铅酸蓄电池组连接到本发明的脱硫系统开始进行充放电循环。

[0089] 首先,脱硫系统的放电装置通过使电池接通恒流负载来进行放电。放电期间保持可编程电池充电装置与电池处于断开状态。放电电流为50A。

[0090] 放电结束后,脱硫系统的放电装置切断与电池的电连接,放置约3小时。在此期间测定电池电压、电池电解液密度、电池容量。

[0091] 待电池温度下降到35℃时,开始充电。脱硫系统的放电装置将电池与可编程电池充电装置接通。可编程电池充电装置根据设置好的程序开始对铅酸蓄电池进行充电。

[0092] 根据本发明的充电程序,首先,开始恒流充电的第一阶段,以77A的恒定电流给电池充电5小时,电池电压达到2.6V。接着开始恒压充电的第二阶段,以2.6V的恒定电压充电6小时。在上述第一阶段和第二阶段,如果电池的电解液温度升至55℃以上,则暂停施加所述恒定电流与恒定电压,必要时用电风扇对电池进行散热,直到温度低于40℃,立即恢复施加所述恒定电流与恒定电压。恒压阶段结束后,开始静置第三阶段,不施加电流电压静置1小时,在此期间,如果温度低于55℃,则施加2.25V电压,待温度高于55℃,立即停止电流电压施加,让电池回到静置状态。最后,开始执行脉冲电流充电的第三阶段,脉冲加载周期为360ms、占空比为1/2、大小为39A的脉冲电流进行脉冲电流充电3小时,这个脉冲电流阶段电压保持2.3V。

[0093] 然后脱硫系统的放电装置切断可编程电池充电装置与电池间的电连接,静置3小时,以使电池温度降低到35℃至环境温度之间。在此期间,测定电池电压、电池电解液密度、内部电阻、电池容量。

[0094] 以上充放电循环共进行6次,各次循环后的电池容量分别为:57%、75%、82%、85%、86%、86%。

[0095] 经测定,各项性能如下表3所示:表3

[0096]

性能指标	修复前	修复后
------	-----	-----

[0097]

实际平均容量 (基于额定容量的百分数(%))	57	86
充电结束时单元电池的平均电压(V)	2.13	1.98
放电结束时单元电池的平均密度(g/mL)	1.113	1.121
放电结束时单元电池间的最大电压差(V)	0.091	0.083
蓄电池组充电达到2.4V之前的充电容量(Ah)	194	305
充电结束时单元电池的平均密度(g/mL)	1.255	1.300

[0098] 实施例4

[0099] 作为对比例,用现有技术中的一种脉冲修复方法对另一组用于通信的GFM500铅酸

蓄电池进行了脱硫修复和测试,以说明本发明的优点。通讯用铅酸蓄电池,型号为GFM500,一组包含24个单元电池,额定电压和标称容量为2V/500Ah,平均使用年限为7年,平均容量为额定容量的57%,均未充电至实际容量的100%。该蓄电池组外观正常,无物理损坏。

[0100] 步骤一,利用去硫高频脉冲激活仪(规格为15Ah~1000Ah)对铅酸蓄电池进行修复,修复时间为2小时,经过上述修复后,在铅酸蓄电池中补充去离子水,然后让蓄电池静置1小时。

[0101] 步骤二,将蓄电池接入标准放电检测仪进行放电,然后按恒压53.5V限流方法补充充电6小时。

[0102] 步骤三,再次将蓄电池接入标准放电检测仪进行放电,然后按恒压53.5V限流方法补充充电8小时。

[0103] 步骤四,重复步骤二和三,直到充电实际容量不再变化。

[0104] 经修复,最终电池容量修复至额定容量的85%。

[0105] 现有技术的修复效果远低于利用本发明方法及系统修复对应的效果,进一步说明了本发明对现有技术的贡献。

[0106] 以上实施例对本发明所提供的一种铅酸蓄电池脱硫的电化学方法及系统进行了详细介绍,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其思想;同时对于本领域的一般技术人员,依据本发明的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上所述,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

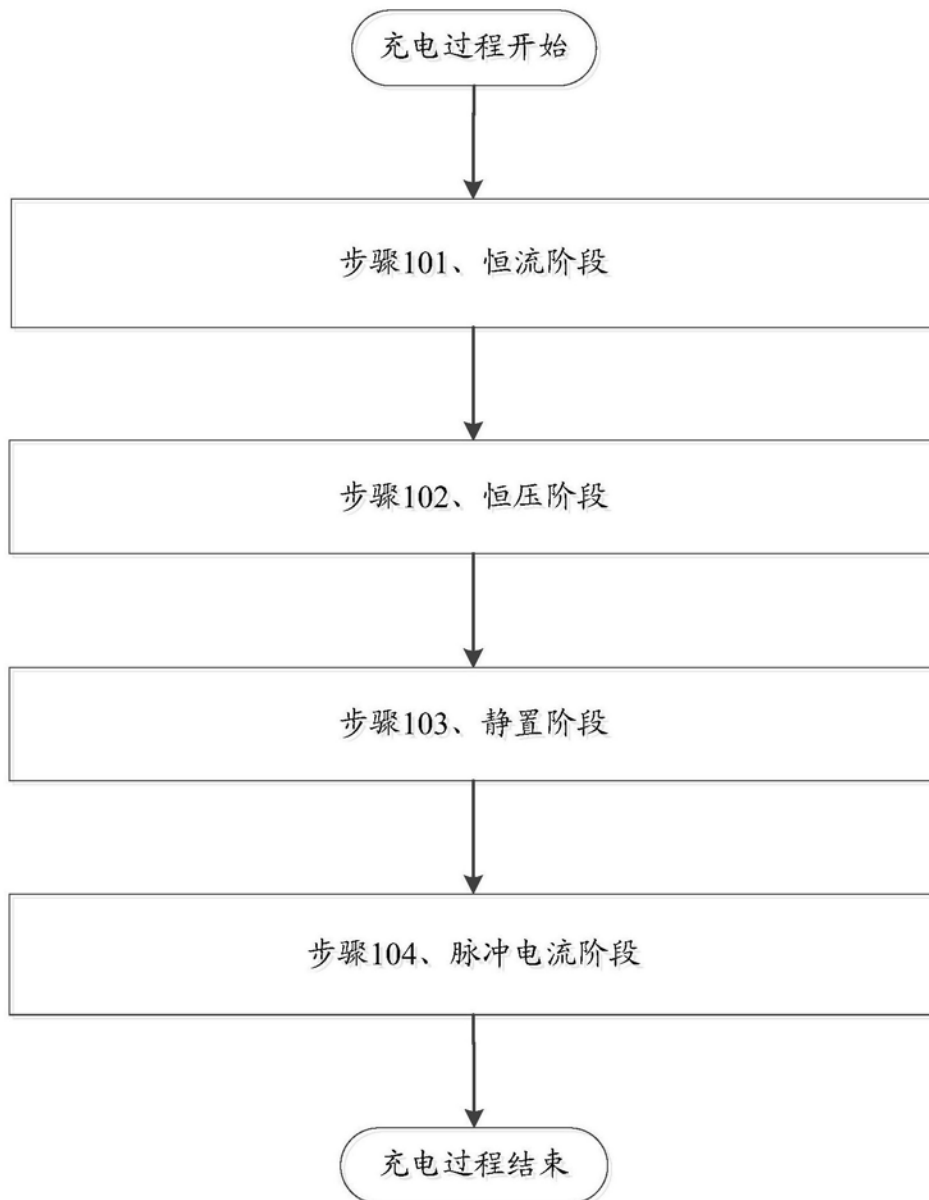


图1

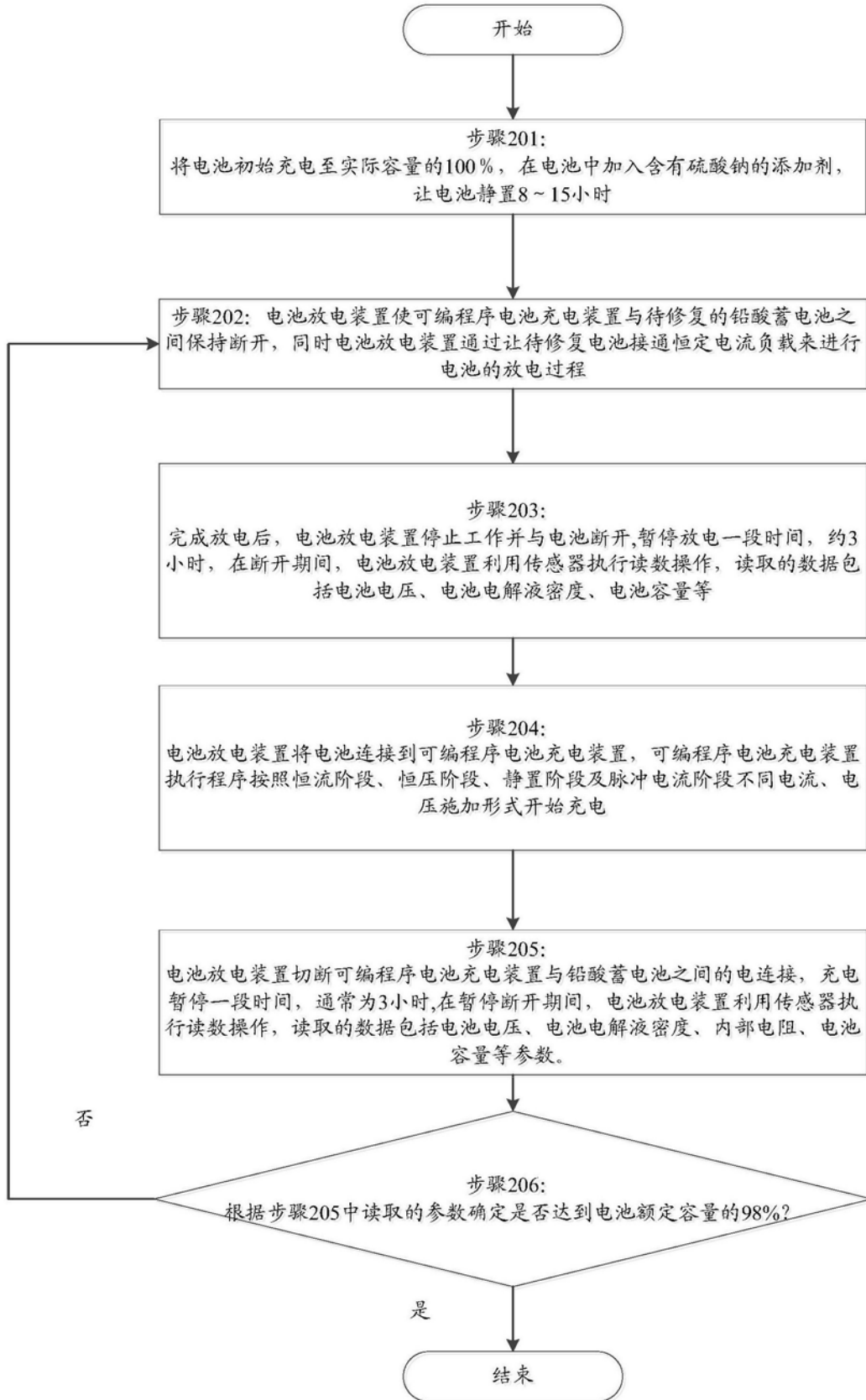


图2

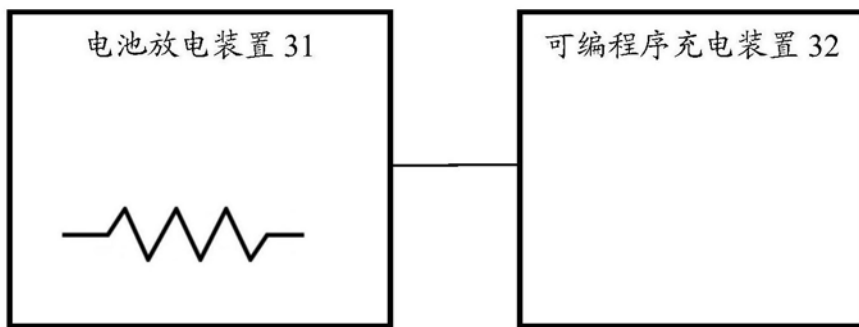


图3

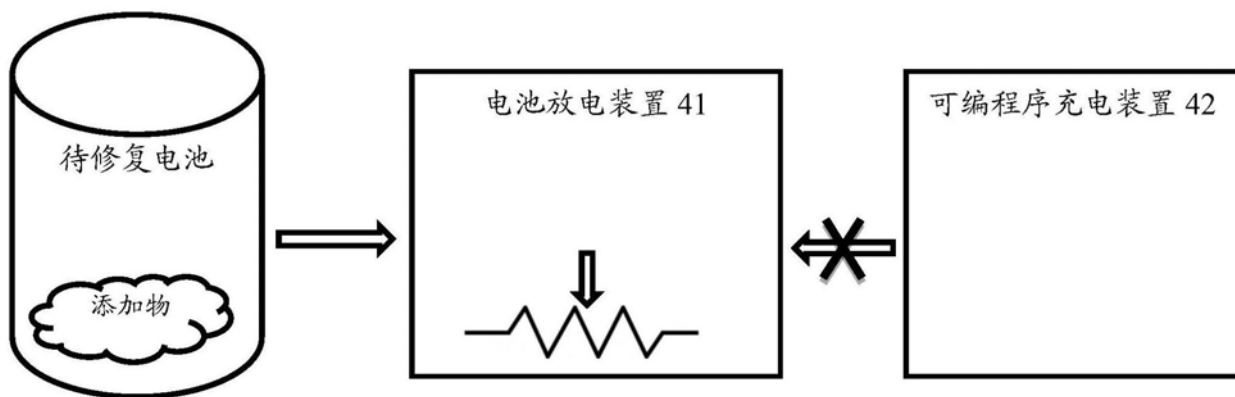


图4

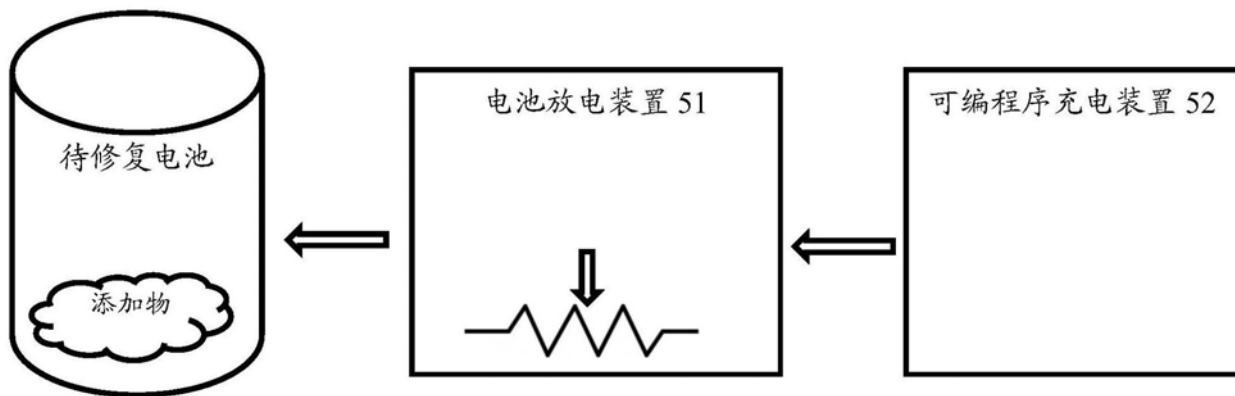


图5

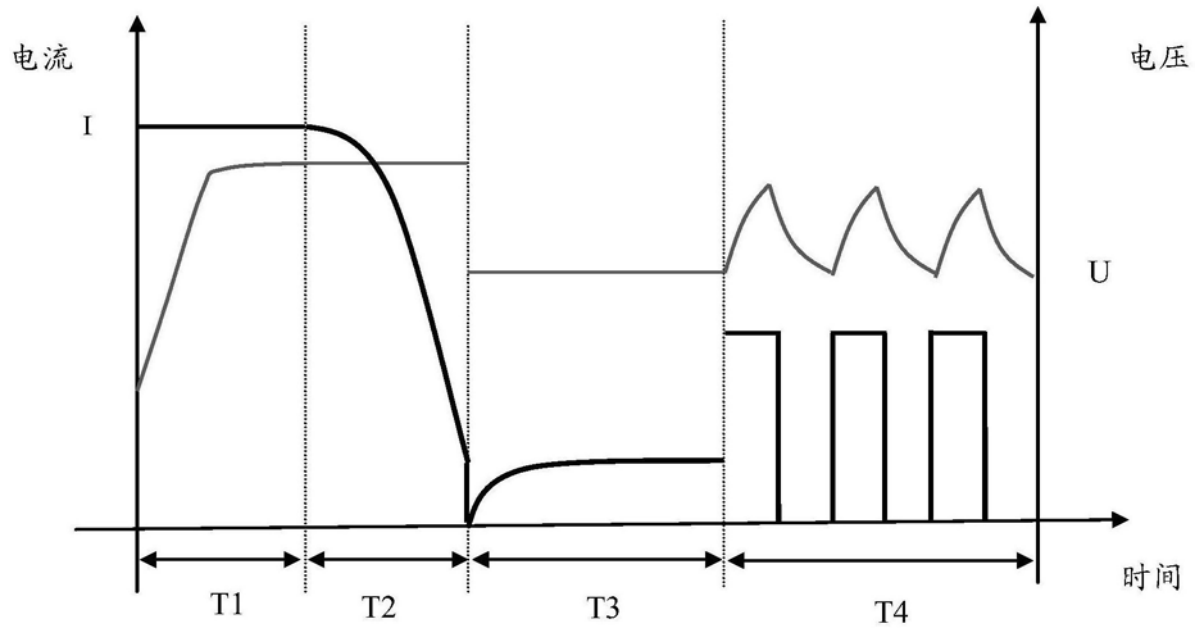


图6

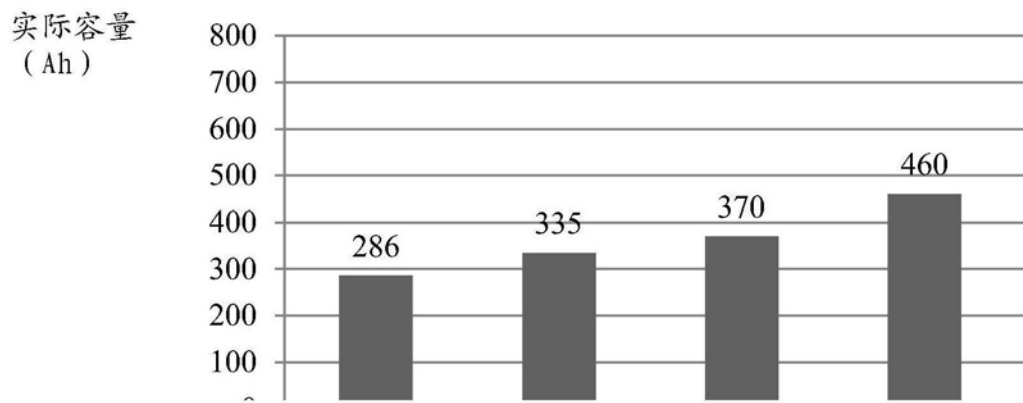


图7

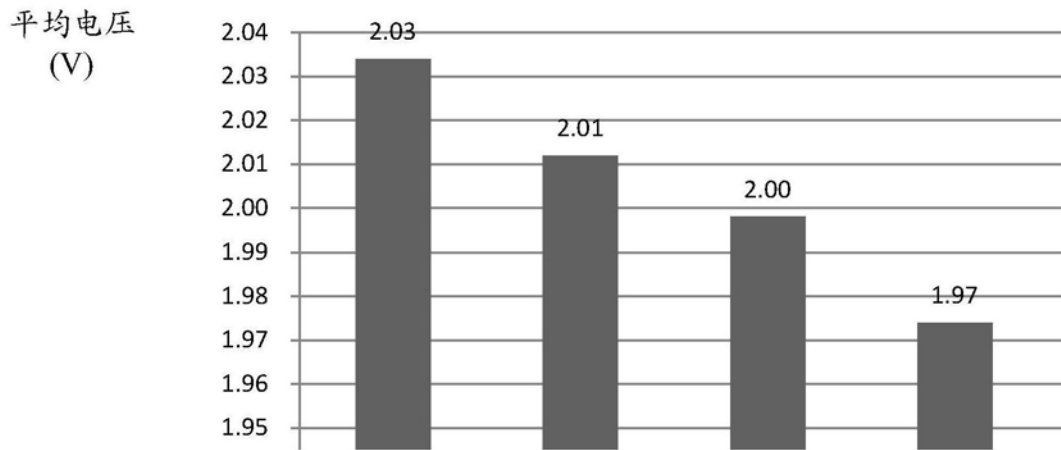


图8

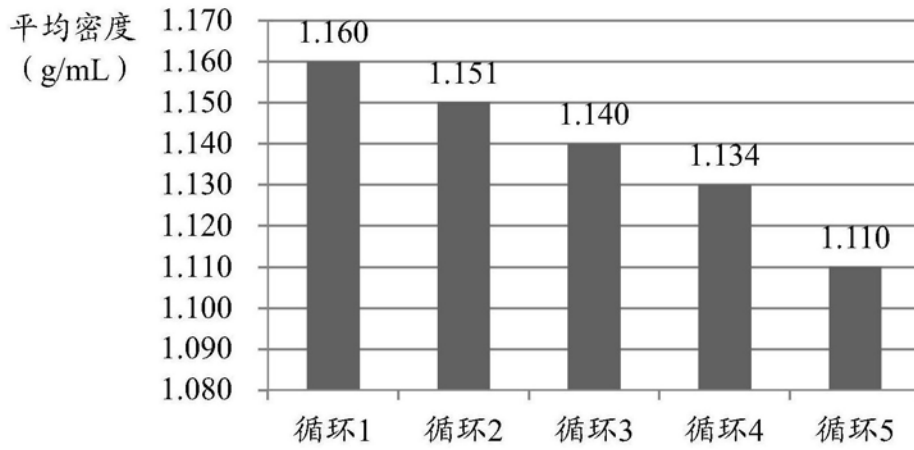


图9

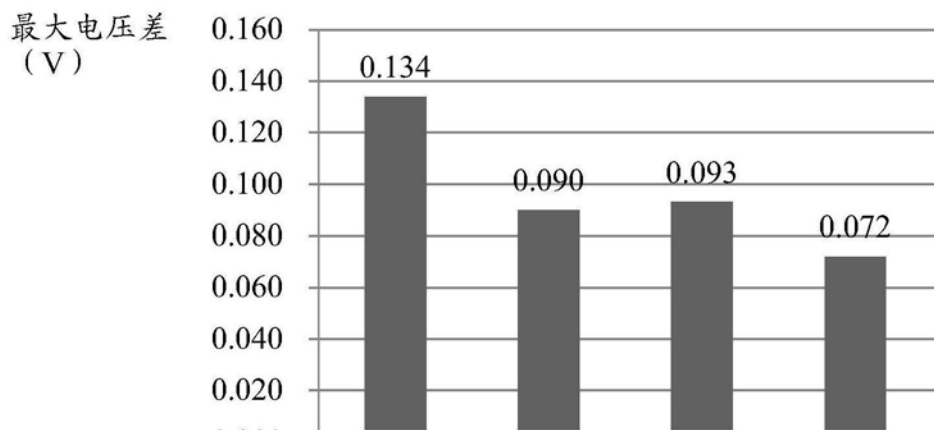


图10

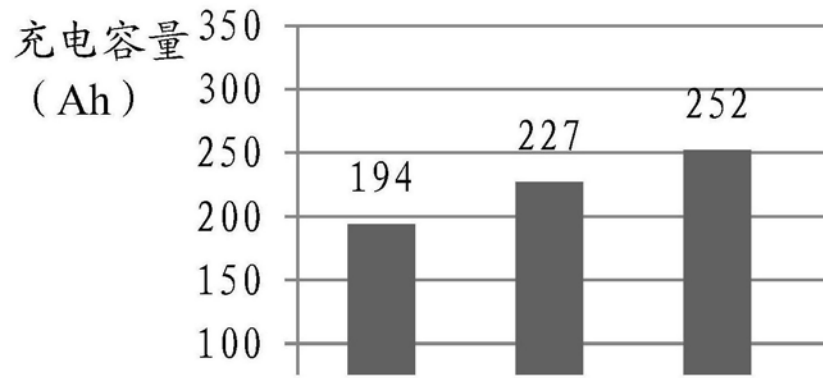


图11

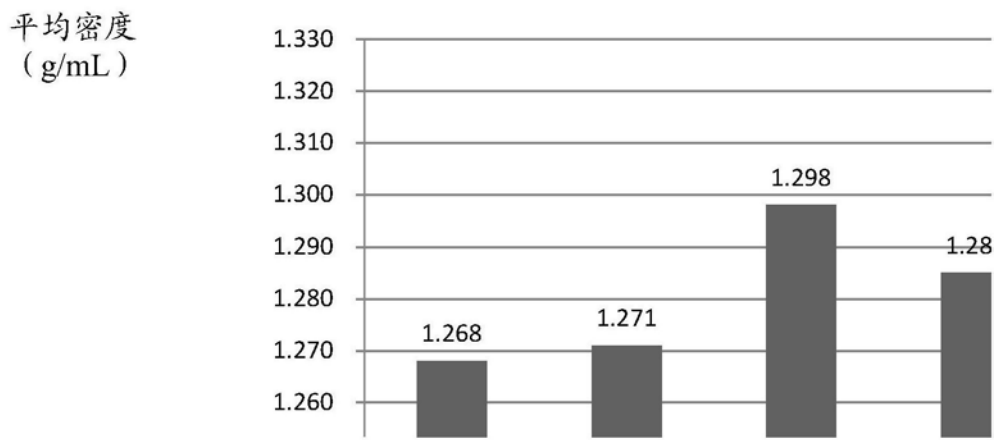


图12