

铅酸蓄电池生物大分子修复技术验证及机理研究

潘兴波¹, 曾林龙¹, 方三平¹, 王全胜¹, 姚俊²

(1. 国网湖北省电力有限公司襄阳供电公司, 湖北 襄阳 441000;

2. 国网电力科学研究院武汉南瑞有限责任公司, 湖北 武汉 430074)

摘要 劣化蓄电池若未发生物理劣化, 是能够加以修复, 并可以继续利用的, 从而提高蓄电池的利用率。目前蓄电池的修复多采用物理修复方法, 而采用生物大分子修复的方法未见相关研究。对一种铅酸蓄电池生物大分子修复技术进行效果验证。对已退运的铅酸蓄电池, 从安全气阀孔注入生物大分子修复剂进行修复, 并测试修复前后的蓄电池 10 h 率容量。测试发现生物大分子修复剂能实现对非物理劣化铅酸蓄电池的容量修复, 但对一些严重失效的蓄电池修复效果有限。通过电镜检测, 发现生物大分子修复剂能在蓄电池正极板表面上覆盖一层生物大分子, 起到延缓极板劣化的作用; 生物大分子修复剂能在蓄电池负极板上消除大颗粒硫酸铅结晶, 从而提升蓄电池容量。

关键词: 铅酸蓄电池; 硫酸铅结晶; 生物大分子; 容量恢复

Verification and mechanism study of biomacromolecule repair technology for lead-acid batteries

PAN Xingbo¹, ZENG Linlong¹, FANG Sanping¹, WANG Quansheng¹, YAO Jun²

(1. State Grid Hubei Electric Power Co., Ltd., Xiangyang Power Supply Company, Xiangyang 441000, China;

2. State Grid Electric Power Research Institute Wuhan Nari Co., Ltd., Wuhan 430074, China)

Abstract: If there is no physical deterioration of the deteriorated battery, it can be repaired and used continuously, thus improving the utilization rate of the battery. At present, physical repair methods are mostly purchased for battery repair, while biomacromolecule repair methods have not been studied. The effect of a biomacromolecule repair technology for lead-acid batteries is verified. The returned lead-acid battery was repaired by injecting biomacromolecule repair agent from the safety gas valve hole, and the 10 hour rate capacity of the battery before and after repair is tested. It is found that the biomacromolecule repair agent could repair the capacity of no physically deteriorated lead-acid batteries, but the repair effect is limited for some seriously failed batteries. In this paper, the electron microscope detection shows that the biomacromolecule repair agent can cover the surface of the positive plate of the battery with a layer of biomacromolecule, which plays a role in delaying the deterioration of the plate; Biomacromolecular repair agent can eliminate large particles of lead sulfate crystals on the negative plate of the battery, thus improving the battery capacity.

Key words: lead acid batteries; lead sulfate crystal; biomacromolecule; capacity recovery

0 引言

铅酸蓄电池具有技术成熟、单体容量大、价格低和安全性高等优点，普遍应用于电力、通信、铁路、牵引、IT网络和汽车启动等诸多领域。其中阀控密封式铅酸蓄电池由于免维护的特点开始得到广泛应用，目前已成为我国变电站用直流电源的主流选择。变电站所用阀控密封式铅酸蓄电池的设计寿命为10年，但是由于不同生产厂家的质量差异、运维人员不足、维护和使用不当等原因^[1]，铅酸蓄电池的实际运行寿命一般为5~7年。根据行业标准DLT 724—2021

《电力系统用蓄电池直流电源装置运行与维护技术规程》，若经过3次全核容性充放电，蓄电池组容量均达不到额定容量的80%以上，可认为此组蓄电池为劣化蓄电池，应安排更换。但在日常运维中，当发现劣化蓄电池，须更换新电池时，整个计划、审批、招标和采购流程较长^[2]，由于无法及时更换，给运维工作带来隐患^[3-4]。事实上，劣化蓄电池若未发生物理劣化，是能够加以修复，并可以继续利用的^[5]。这样可以提高蓄电池的利用率，降低其回收频率，减少对环境的污染，具有积极的经济效益和社会效益。

1 蓄电池生物修复技术基本原理

铅酸蓄电池未发生物理劣化，主要是针对硫酸盐化引起的蓄电池失效。铅酸蓄电池的物理劣化主要包括板栅腐蚀、汇流排腐蚀、短路和开路等情况。目前，针对硫酸盐化引起的蓄电池失效已经开展了很多修复技术研究^[6]，大体可分为化学方法和物理方法。化学方法主要是添加化学修复剂以提高硫酸盐的溶解度，并采取小电流长时间充电以降低欧姆极化，延缓水分解电压的提早出现，最终在溶解和转化为活性物质中逐渐减轻或消除硫化现象^[7]。化学方法的缺点是修复剂主要成分为无机酸，带有腐蚀性，具有一定的生产安全隐患。另外化学修复剂改变了蓄电池电解液的组分，使电池修复后会很快再次失效。物理方法主要有强电修复法、分解修复法、负脉冲修复

法、高频脉冲修复法和均衡谐振脉冲修复法等。这些修复方法各有利弊，修复效率和成功率也参差不齐，未能大规模推广应用。

基于生物大分子技术，对铅酸蓄电池生物大分子修复技术进行效果验证，并对其机理进行分析。蓄电池生物大分子修复剂是一种环境友好的试剂。蓄电池生物大分子修复剂通过改变硫酸铅结晶核的纳米结构，使坚硬的硫酸铅结晶蓬松化，从而阻碍硫酸铅结晶的形成。同时生物大分子修复剂中的大分子在蓄电池充放电循环过程中持续消融硫酸铅结晶。

2 蓄电池生物修复方法分析

以退运的6只变电站所用阀控密封式铅酸蓄电池作为修复验证的试验对象。蓄电池规格为2 V/300 A·h。在充满电后，对这6只已退运的蓄电池进行一次核容测试。

核容测试采用10 h率容量测试法。核容测试前，电池应进行完全充电。将完全充电的电池在充电结束后1~24 h内，用 I_{10} (A) 电流放电，电池周围温度保持在 (25 ± 5) °C范围内。在放电时间内电流值的变化应不大于1%，放电过程中每隔1 h记录一次电池电压；每隔2 h记录一次电池周围温度。当电池单体电压达到1.90 V时，每隔5 min记录一次电压和温度；当电池单体电压达到1.80 V时，停止放电并记录放电时间和周围温度，换算为标准温度25 °C时的容量公式为

$$C_{10} = \frac{I_{10} T}{1 + \lambda(t - 25)}$$

式中， C_{10} 为换算为标准温度25 °C时的容量，A·h； I_{10} 为10 h率电流，A； T 为周围温度为 t 时的放电时间，h； t 为周围温度，°C； λ 为温度系数，°C⁻¹，当进行10 h率容量试验时， $\lambda = 0.006/^\circ\text{C}$ 。

核容测试接线如图1所示。一次核容测试结果如图2所示。这6只蓄电池的容量和内阻信息见表1。

根据《用于铅酸蓄电池的生物大分子修复剂及其制备方法》专利描述，本文所用蓄电池生物

大分子修复剂由 γ -羟基丁酸、乙酸、 γ -PGA、N-乙酰葡萄糖酸、Lunasin肽、ST肽、 β -羟基- α -氨基丁酸和L-2-氨基-3-羟基丙酸等组成。

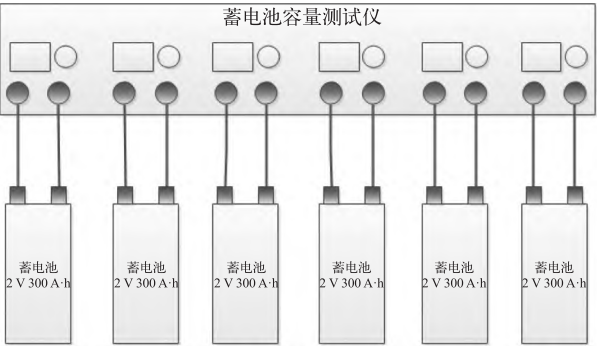


图1 核容测试接线图
Fig. 1 Wiring diagram of nuclear capacity test



图2 一次核容测试结果
Fig. 2 Primary nuclear volume test results

表1 修复试验样品蓄电池信息

Tab. 1 Battery information of repair test sample

电池编号	$C_{10}/A \cdot h$	内阻/ $m\Omega$	电池编号	$C_{10}/A \cdot h$	内阻/ $m\Omega$
1 [#]	244	2.415	4 [#]	234.3	1.174
2 [#]	66.06	10.229	5 [#]	269.4	1.094
3 [#]	360.8	4.027	6 [#]	354.5	1.082

为验证生物大分子修复剂的有效性，修复试验将对5只试验样品蓄电池分别添加不同剂量修复剂，同时保留1只试验样品蓄电池为空白对照样品。修复剂添加剂量信息见表2。

表2 修复剂添加剂量信息

Tab. 2 Repair agent dose information

(单位: mL)						
电池编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
添加剂量	空白对照	80	64	32l	16	8

进行修复时，先打开铅酸蓄电池安全气阀，从气阀孔注入生物大分子修复剂。添加修复剂后静置10 h，然后在室温环境下对蓄电池进行完全充电。生物大分子修复剂添加过程如图3所示。



图3 生物大分子修复剂添加过程
Fig. 3 Adding process of biomacromolecule repair agent

完全充电后，将6只蓄电池串联成组，并以13.5 V的浮充电压，在室温环境下对蓄电池组进行30天的模拟浮充运行。模拟浮充运行接线如图4所示。

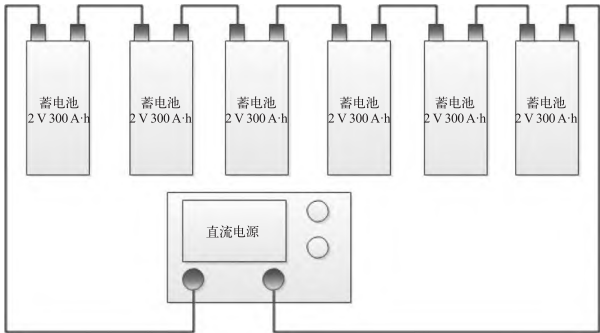


图4 模拟浮充运行接线图
Fig. 4 Wiring diagram of simulated floating charge operation

3 修复效果验证

对6只蓄电池进行30天的模拟浮充运行后，对修复后的蓄电池进行内阻测试和10h率容量测试。二次核容测试结果如图5所示。蓄电池修复前后内阻及 C_{10} 的变化见表3。



图5 二次核容测试结果
Fig. 5 Secondary nuclear volume test results

表 3 蓄电池修复前后内阻及 C₁₀ 变化
Tab. 3 Changes of internal resistance and C₁₀ before and after battery repair

电池编号	C ₁₀ / (A·h)		内阻 /mΩ	
	修复前	修复后	修复前	修复后
1 [#]	244	225.3	2.415	1.817
2 [#]	66.06	134.7	10.229	10.48
3 [#]	360.8	393.9	4.027	3.923
4 [#]	234.3	271.2	1.174	0.95
5 [#]	269.4	294.7	1.094	0.883
6 [#]	354.5	374	1.082	0.911

经过修复以后，添加生物大分子修复剂的5只蓄电池的C₁₀容量均有提升。修复前后蓄电池容量变化如图6所示。虽然3[#]、6[#]蓄电池的初始C₁₀容量高于蓄电池标称值容量，但依然在添加生物大分子修复剂后能够产生容量提升的效果。4[#]、5[#]蓄电池的初始C₁₀容量低于蓄电池标称值容量的90%，在添加生物大分子修复剂后，C₁₀容量能够修复至蓄电池标称值容量的90%以上。

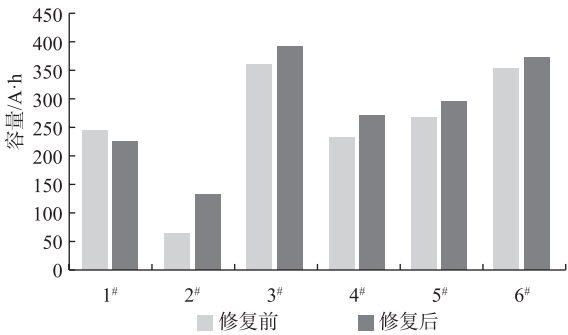


图 6 修复前后蓄电池容量对比分析
Fig. 6 Comparison and analysis of battery capacity before and after repair

经过修复以后，除2[#]蓄电池以外，其余添加生物大分子修复剂的4只蓄电池的内阻均略有降低。修复前后蓄电池内阻变化如图7所示。2[#]蓄电池在修复前的内阻大于10 mΩ，由此可以判断2[#]蓄电池内部发生了物理劣化。生物大分子修复剂不能对发生物理劣化的蓄电池实现有效修复。2[#]蓄电池的初始C₁₀容量仅为蓄电池标称值容量的22%。在添加修复剂后，虽然仅使C₁₀容量提升至蓄电池标称值容量的45%，未实现有效修复，但仍有一定的修复效果。

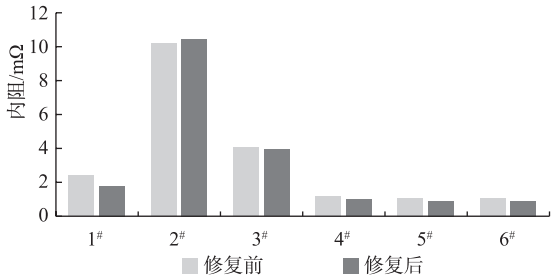


图 7 修复前后蓄电池内阻对比分析
Fig. 7 Comparative analysis of internal resistance of battery before and after repair

1[#]空白对照蓄电池在30天的模拟浮充运行后，其内阻略有降低，说明模拟浮充对退运蓄电池有一定的激活效果。但1[#]空白对照蓄电池由于未添加生物大分子修复剂，其C₁₀容量从244 A·h下降至225.3 A·h。
综上所述，生物大分子修复剂能实现对非物理劣化铅酸蓄电池的容量修复。

4 修复机理分析

为了更深入地了解修复前后蓄电池内部结构的变化，将两只性能相当的蓄电池作为对比样品进行机理分析。由于1[#]蓄电池未添加生物大分子修复剂，其测试前C₁₀容量与4[#]蓄电池性能相当，因此本文将未修复的1[#]蓄电池与修复的4[#]蓄电池作为对比样品进行拆解。然后通过电子显微镜对其蓄电池正极、负极板进行扫描检测。

1[#]与4[#]蓄电池正极板表面对比如图8所示。由于在充放电过程中，蓄电池正极板硫酸盐化并不明显，1[#]与4[#]蓄电池正极板结晶颗粒大小没有明显变化。4[#]蓄电池正极板表面上覆盖了一层修复剂中的生物大分子，能起到延缓极板劣化的作用。

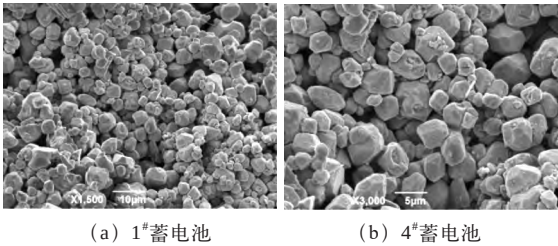


图 8 1[#]与4[#]蓄电池正极板电镜扫描
Fig. 8 Electron microscope scanning of positive plates of 1[#] and 4[#] batteries

1[#]与4[#]蓄电池负极板表面对比如图9所示。可以明显看到, 1[#]蓄电池负极板生产许多大颗粒硫酸铅结晶。大颗粒结晶直径可达数十微米。由于大颗粒结晶结构致密, 失去电化学活性, 并阻碍了负极板上活性铅与电解液的接触, 造成蓄电池容量的损失。而4[#]蓄电池负极板通过生物大分子修复剂修复以后, 负极板表面修复效果明显, 大颗粒硫酸铅结晶几乎不见, 负极板上活性铅与电解液的接触充分, 提升了蓄电池的容量。

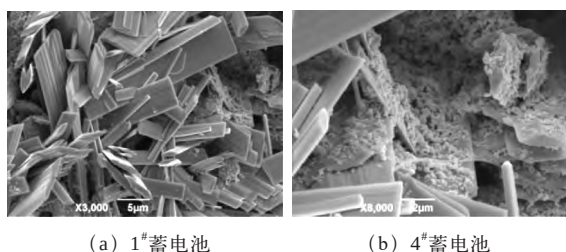


图9 1[#]与4[#]蓄电池负极板电镜扫描

Fig. 9 Electron microscope scanning of negative plates of 1[#] and 4[#] batteries

5 结束语

本文对一种铅酸蓄电池生物大分子修复技术进行效果验证, 并对其机理进行分析。从测试结果来看, 这种修复技术的修复效果比较明显。通过添加生物大分子修复剂, 蓄电池负极板表面的大颗粒硫酸铅结晶被分解, 并重新还原成了活性铅, 从而使蓄电池的容量恢复。

此外, 生物大分子修复剂能实现对非物理劣化铅酸蓄电池的容量修复, 并实现对使用年限较长的未劣化铅酸蓄电池的性能提升。生物大分子修复剂可对蓄电池组中的落后蓄电池进行在运修复, 减少蓄电池带病工作概率, 延长蓄电池组使

用寿命。本文的蓄电池养护方案能在不增加额外工作量的条件下, 降低在运蓄电池故障率, 减少蓄电池运维人员工作量, 降低蓄电池检测作业复杂程度, 提高设备的经济利用效率。

参考文献

- [1] 张永锋, 俞越, 张宾, 等. 铅酸电池现状及发展[J]. 蓄电池, 2021(1): 27-31.
- [2] 李雪, 郭春霞, 刘德杰. 废铅蓄电池逆向物流体系构建及溯源管理实践[J]. 电池工业, 2022(4): 207-211.
- [3] 孟强, 何晓露, 张文弘. 数据中心蓄电池系统设计分析[J]. 电气应用, 2022, 41(1): 70-74.
- [4] 李峻峰, 方忠. 变电站蓄电池在线健康维护系统在变电站中的应用[J]. 电气应用, 2018, 37(16): 48-51.
- [5] 魏梦晓. 基于EPR的废铅蓄电池回收体系优化研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2022.
- [6] 刘盛终, 丁一, 曹晓庆, 等. 废旧铅酸蓄电池的回收和再生研究进展[J]. 电源技术, 2020, 44(11): 1701-1704.
- [7] 史俊雷, 张祖波, 王倩, 等. 聚天冬氨酸钠对蓄电池性能的影响研究[J]. 电源技术, 2020, 44(5): 718-719.

作者简介

潘兴波(1985—), 男, 高级工程师, 研究方向为继电保护、直流系统等。

曾林龙(1984—), 男, 高级工程师, 研究方向为变电二次设备、直流系统等。

(收稿日期: 2022-10-25)