



CZY BATERIE VRLA MOGĄ "ŻYĆ" 20 LAT

Przedwczesna utrata pojemności - fundamentalny problem baterii VRLA

Mgr inż. Zbigniew Łęgosz
ETC Plus S.A.
Ostrowiec Świętokrzyski

WSTĘP

Schyłek lat 80-tych i lata 90-te, to okres przełomowy w pracach nad wdrożeniem nowych technologii bateryjnych. Lawinowy wzrost aplikacji wymagających gwarantowanego zasilania, powszechność aplikacji wykorzystujących systemy bezprzerwowego zasilania, o bardzo zróżnicowanych mocach, rozproszenie systemów, spowodowało konieczność wprowadzenia nowych technologii dla elektrochemicznych źródeł napięcia, będących sercem wspomnianych systemów. Stała presja inwestorów na ograniczenie kosztów zakupu, instalacji i uruchomienia, kosztów eksploatacji, jak również kosztów infrastruktury towarzyszącej, spowodowała nasilenie prac nad modernizacją klasycznych technologii. Wybrano najbardziej obiecujący model kwasowo-ołowiowy ze wg. na stosunkowo niskie koszty produkcji, poważne zaplecze produkcyjne, oraz długoletnie doświadczenie techniczne i eksploatacyjne. Już w końcu lat 70-tych pojawiły się na rynku produkty nowej technologii: kwasowo-ołowiowe baterie VRLA (valve regulated lead acid- regulowane zaworem baterie kwasowo-ołowiowe). Początkowo zawiądnęły one rynkiem małych aplikacji przenośnych typu: radia, magnetofony, zabawki, itp. Następnie objęły ekspansją: systemy alarmowe, systemy UPS, kończąc na rozproszonych, jak również centralnych strukturach systemów telekomunikacyjnych i energetycznych. Obecne są one także w aparaturze medycznej, aplikacjach militarnych i specjalnych, samochodach elektrycznych, skończywszy na aplikacjach trakcyjnych i cyklicznych-przykładowo systemy solarne, wózki inwalidzkie, caravanning, yachting.

Przyczyną przyjęcia się w/w technologii w tak wielu obszarach działalności ludzkiej jest:

- Eliminacja uciążliwych zabiegów eksploatacyjnych (uzupełnianie wody).
- Możliwość pracy baterii w położeniach ekstremalnych.
- Możliwość wielopiętrowej konfiguracji baterii (ograniczenie miejsca).
- Ograniczone wymagania wentylacyjne w związku ze skrajnie niską emisją gazów (montaż w środowisku stałej pracy ludzi).
- Brak możliwości degradacji środowiska (brak wycieków szkodliwego elektrolitu).
- Obniżenie kosztów infrastruktury, montażu, czy też obniżające się koszty zakupu - o czym wspomniano wcześniej.

Prognozy na następne lata wskazują na dalszy wzrost popytu na baterie VRLA, biorąc pod uwagę burzliwy rozwój telekomunikacyjnych aplikacji rozproszonych, czy też związanych z zasilaniem Internetu.

PROBLEM

Masowe zastosowanie baterii VRLA stało się faktem. Jednakże wraz z upływem czasu, nieustannym nasycaniem aplikacji nowymi seriami baterii VRLA, zaczęły z rynku sływać niepokojące informacje, zdające się podważać reputację baterii produkowanych w nowej technologii. Głębsza analiza sygnałów od użytkowników pozwoliła usystematyzować problem. Okazało się, że problem dotyczy "premiowych" baterii VRLA o deklarowanej żywotności do 20 lat ,głównie wykonanych w technologii AGM (z elektrolitem uwięzionym w macie separatora).Powyższe stwierdzenie zdawały się potwierdzać wyniki badań opisane poniżej.

Fakty

- 1995, Konferencja Inteltec w Hadze. Publikacja raportu zawierającego wyniki testów przeprowadzonych na ok. 25.000 blokach VRLA głównie AGM pochodzących od 9-ciu wiodących

producentów w USA, Wielkiej Brytanii i krajach Azji Wschodniej (Dr. D.Feder- EESS Inc- Madison NJ USA). Przedmiotowe badania dotyczyły dostępnej pojemności eksploatowanych bloków. Wyniki były szokujące. Aż 68% populacji baterii osiągnęło kres swojej eksploatacji (pojemność poniżej 80%) w okresie między 3-7 rokiem. Rozbieżność pomiędzy producentami wahała się od 28-86%.

- 1995, ta sama Konferencja Intelec. Publikacja wyników testów grupy szwedzkiej (P.A.Salanger, K.Lundqvist, L.Humla, K.Oberger). Przebadano 35.000 bloków VRLA głównie AGM. Wyniki badań zbliżone do przedstawionych powyżej.
- 1998, Konferencja Intelec. Raport z badań 15.000 bloków VRLA-AGM (E.Davis, D.Feder, M.Hlavac). Badania przeprowadzono na produktach 5-ciu amerykańskich producentów oferujących "premium" AGM o żywotności do 20 lat. Badaniem objęto tą grupę baterii, która w trakcie testów w 1995 była jeszcze za "młoda", bądź wprowadzano wtedy w niej zmiany projektowo-konstrukcyjne. Rozkład "awarii" spowodowanych obniżeniem się pojemności dostępnej przedstawiał się następująco. Przez 2 pierwsze lata - na poziomie 0%, podczas gdy w czwartym roku osiągnął 50%. Po 6-ciu latach osiągnięto drastyczny poziom 88%, oraz 100% w 9-tym roku.

Rezultaty niewątpliwie były zaskakujące. Najwyższej klasy baterie VRLA -AGM o deklarowanej żywotności do 20 lat dla pracy stacjonarnej nie były w stanie zapewnić właściwych parametrów w okresie dłuższym niż połowa deklarowanego okresu. Co więcej o 100% pewności zasilania można było mówić w okresie 2-3 pierwszych lat. Ciekawym było też to ,że baterie o gorszej jakości z deklarowanym okresem żywotności do 5 lat (badane w późniejszym okresie), z większym powodzeniem dożywały swoich lat. Co więc było przyczyną przedwczesnej utraty pojemności ? Zła metoda badań?, błędy w produkcji?, czy też błąd w technologii?

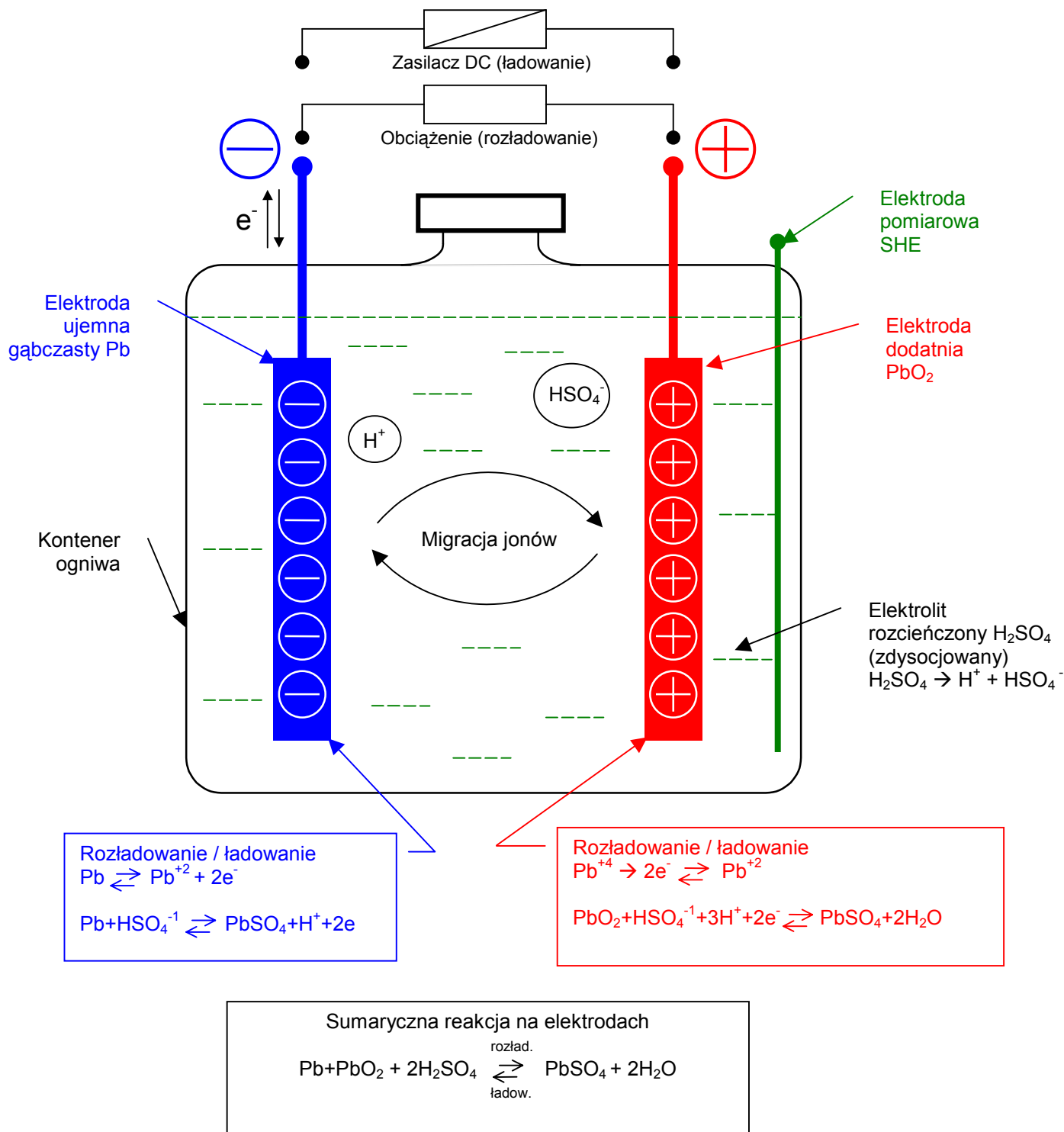
Pierwsze próby opisu zjawiska pojawiły się w 1996 roku. Jednakże przełomowym był rok 1998. Dzięki pracom W.E.M.Jonesa (Philadelphia S.J. Ltd), D.Berndta (Varta), W.B.Brechta (Trojan Battery Corp.), oraz innym, opisano mechanizm tego zjawiska.Forum prezentacji były konferencje bateryjne w tym Intelec 98. Problem okazał się fundamentalnym problemem technologii VRLA. Niestety nie dostrzeżono wpływu procesu rekombinacji zachodzącej w bateriach VRLA na polaryzację elektrody ujemnej. Wysoki poziom rekombinacji w bateriach VRLA, powoduje niestety, depolaryzację elektrody ujemnej, w rezultacie jej niedoładowanie i permanentną utratę pojemności. Związane jest to z bilansem reakcji pobocznych na poszczególnych elektrodach (płytkach). Prawie wszystkie prace prowadzone do tej pory szczególnie nacisk kładły na odpowiedni dobór stopów siatek/rdzeni płyty dodatniej (w związku z limitującą żywotność baterii korozją w/w elementów płyty dodatniej). Tymczasem tak samo poważnym problemem, i fundamentalnym dla technologii VRLA (ze szczególnym nasileniem w rodzinie AGM), okazał się problem zapewnienia w trakcie eksploatacji właściwej polaryzacji (pojemności) płyty ujemnej.

Niniejszy referat jest próbą przybliżenia zjawiska wraz z jego opisem teoretycznym. Przedstawione zostały także metody przewyżczania tego problemu.

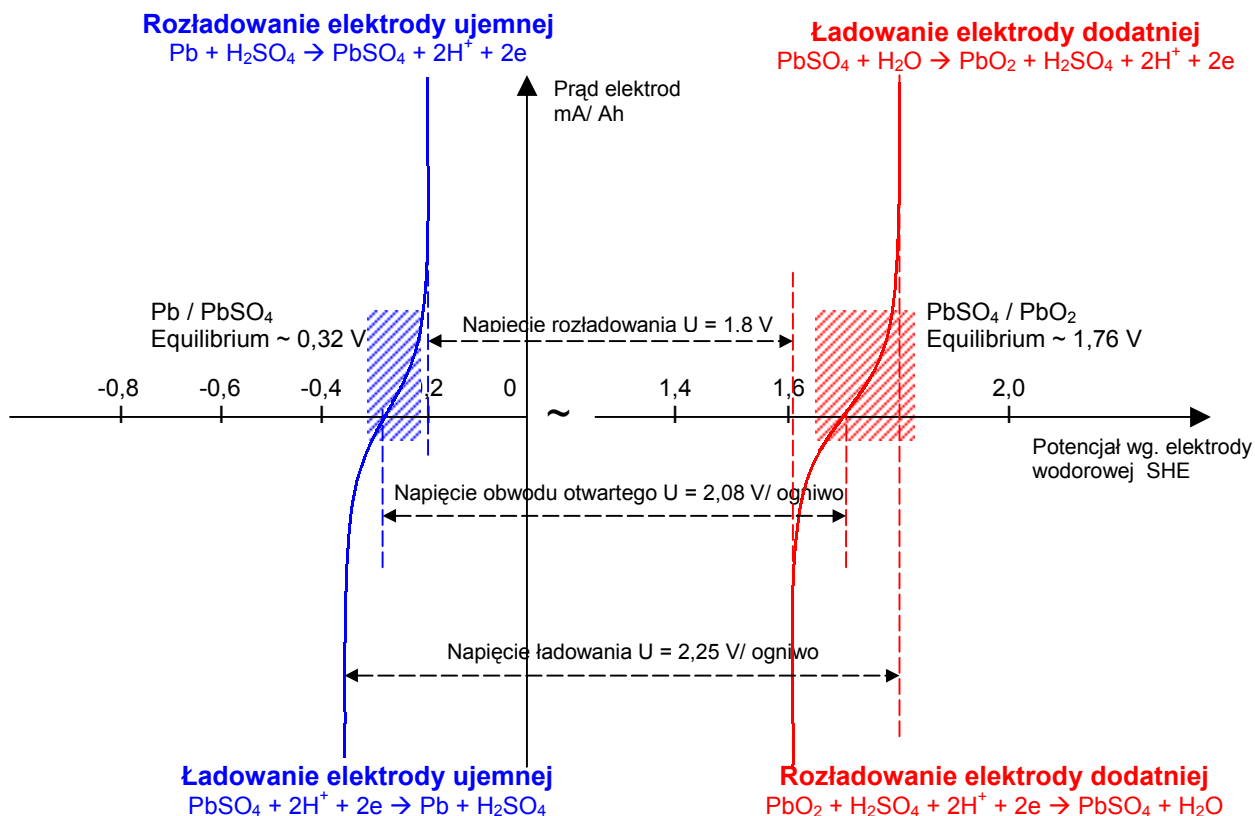
Celem właściwej retrospekcji opisano najpierw, klasyczny system kwasowo-ołowiowy. Druga część to opis systemu VRLA ze wskazaniem problemu. Część końcowa zawiera ilustrowane charakterystykami opisy możliwych metod rozwiązania problemu niedoładowania płyty ujemnej kończącej się przedwczesnym wypadaniem baterii z eksploatacji. Zainteresowanych odsyłam do bogatej bibliografii umieszczonej na końcu referatu, dotyczącej omawianego problemu.

KLASYCZNY SYSTEM KWASOWO-OŁOWIOWY DEFINICJA, ZJAWISKA, CHARAKTERYSTYKI

Ogniwo galwaniczne wtórne- chemiczne źródło energii elektrycznej wykorzystujące energię reakcji chemicznych, podczas których następuje samorzutne przemieszczanie się elektronów pomiędzy reagującymi substratami (reakcje redox). Reakcje te mogą zachodzić dwukierunkowo. Produkty reakcji oksydacyjno-redukcyjnych zachodzących w trakcie ładowania, reagują ze sobą w okresie rozładowania dostarczając energii elektrycznej w postaci przepływu elektronów (prąd elektryczny). Rysunki przedstawione poniżej obrazują budowę, zasadę działania, reakcje podstawowe na elektrodach, jak również charakterystyki klasycznego ogniwa kwasowo-ołowiowego.



Rys 1. Klasyczny system kwasowo-ołowiowy. Budowa ogniwa. Reakcje główne na elektrodach



Rys 2. Klasyczny system kwasowo-ołowiowy. Charakterystyki prądowo-potencjałowe ogniwa

Na Rys 1. Celowo zaznaczono elektrodę pomiarową (jest to zwykle elektroda wodorowa-SHE-standard hydrogen electrode). To względem niej będą mierzone potencjały poszczególnych elektrod. Napięcie ogniwa to różnica potencjałów elektrod. Empiryczną zależność określającą napięcie ogniwa przedstawia poniższy wzór:

$$U = d + 0,84 \text{ [V]} - \text{gdzie } d - \text{gęstość elektrolitu [kg/l]}$$

Dla gęstości znamionowej $d = 1,24 \text{ kg/l}$ przyjętej dla większości ogniw klasycznych w temperaturze 20°C , napięcie ogniwa otwartego (SEM) wynosi zgodnie z powyższą formułą $U = 2,08 \text{ V}$

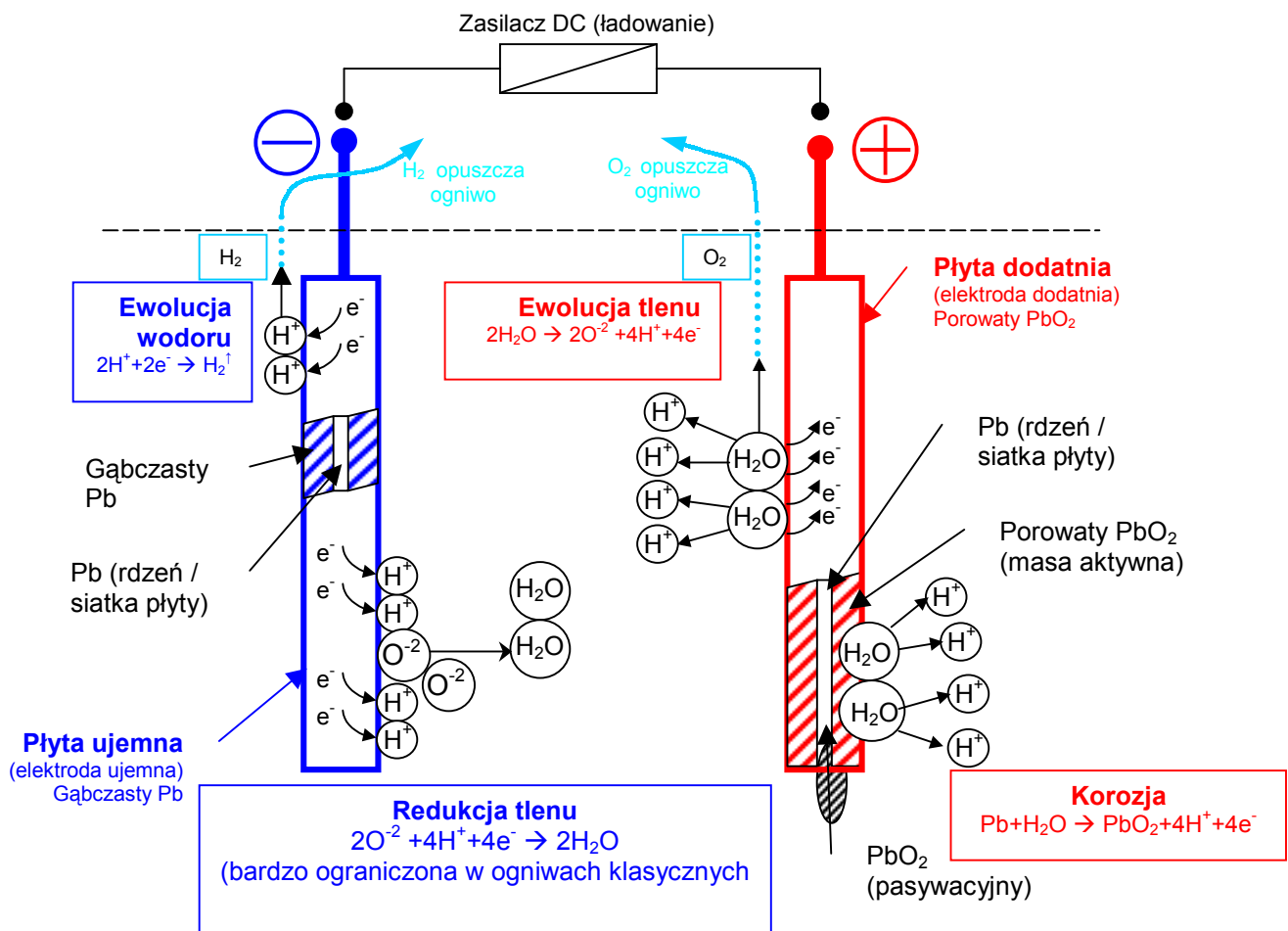
Z przedstawionych dwukierunkowych reakcji należałoby wnioskować, że procesy transformacji (ładowanie/rozładowanie) możemy prowadzić w nieskończoność. Jednakże z praktyki wiemy że:

- aby naładować ogniwo do tego samego poziomu należy doprowadzić nieco więcej ładunku, niż z niego zaczerpnięto (tzw. współczynnik ładowania),
- ogniwo naładowane pozostawione w stanie rozwartym przez określony czas traci część zgromadzonego ładunku,
- obserwując ogniwo (w trakcie ładowania, rozładowania, bądź w stanie otwartym) zauważamy większą, bądź mniejszą ewolucję gazów w pobliżu elektrod (płyt),
- okresowo musimy uzupełniać ubytki elektrolitu (dolewanie wody destylowanej),
- i w końcu, okresowo wymieniać ogniwa, które straciły swoją zdolność do gromadzenia ładunku.

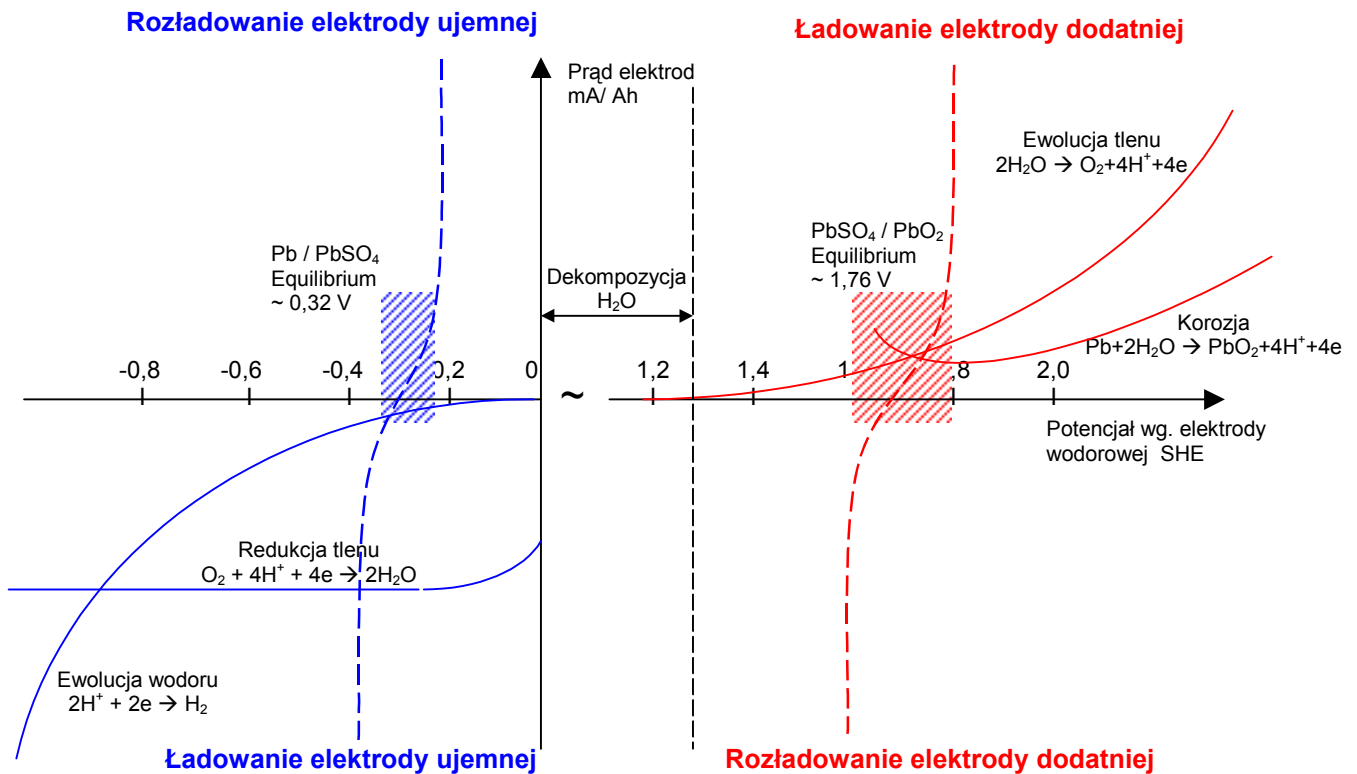
Wynika z tego niezbitnie, że "coś" w tym modelu nie zostało uwzględnione. Głębsza analiza prowadzi do wniosku, że oprócz reakcji głównych na elektrodach zachodzą także pasożytnicze reakcje poboczne w obrębie tego ogniwa. Związane są one ściśle z konkretną elektrodą (płytą) i zachodzą przy ich określonych potencjałach.

- Elektroliza wody, która następuje przy różnicy potencjałów 1,23V powoduje ewolucję tlenu przy elektrodzie dodatniej, oraz wodoru przy elektrodzie ujemnej (nawet gdy ogniwo jest rozwarne). Skutkuje to samorozładowaniem elektrod (utrata ładunku). Intensywna ewolucja gazów (tlenu i wodoru) w trakcie ładowania to w rezultacie utrata wody (stąd też okresowe jej uzupełnianie).
To także dwie inne reakcje poboczne:
- redukcja tlenu przy elektrodzie ujemnej (rekombinacja do wody). Limitowana w bateriach z klasycznym ciekłym elektrolitem, ale bardzo ważna jak się potem okaże w bateriach VRLA,
- korozja (utlenianie) elementów ołowianych elektrody dodatniej. Powstawanie warstwy pasywacyjnej tlenków prowadzi do utraty kontaktu masy aktywnej z rdzeniem/siatką płyt, jego wypadanie i utratę pojemności ogniwa. Dla ogniw klasycznych - zjawisko determinujące ich żywotność.

Poniżej przedstawiono graficzny obraz reakcji pobocznych na elektrodach (Rys 3.), oraz charakterystyki prądowo-napięciowe dla reakcji pobocznych na elektrodach (Rys 4.).



Rys 3. Reakcje poboczne w ogniwie kwasowo-ołowiowym



Rys 4. Reakcje poboczne w klasycznym ogniwie kwasowo-ołowiowym. Charakterystyki prądowo-potencjałowe

Opis:

- ♦ oś rzędnych - prąd płynący przez ogniwo, oś odciętych potencjał elektrod w stosunku do elektrody pomiarowej (SHE),
- ♦ Pb/PbSO₄ equilibrium (~ -0,32V) - potencjał elektrody ujemnej dla obwodu otwartego, tj. moment przejścia ze stanu naładowania w stan rozładowania elektrody ujemnej,
- ♦ PbO₂/PbSO₄ equilibrium (~ +1,76V) - potencjał elektrody dodatniej dla obwodu otwartego, tj. moment przejścia ze stanu naładowania w stan rozładowania elektrody dodatniej,
- ♦ strefy zakreślone wokół equilibrium wskazują, że potencjały przejścia mogą różnić się od podanych zależnie od gęstości elektrolitu (patrz cytowana zależność empiryczna),
- ♦ krzywe przerywane to charakterystyki główne ogniwa (ładowanie/rozładowanie poszczególnych elektrod),
- ♦ krzywe ciągłe-charakterystyki prądowo-potencjałowe reakcji pobocznych na elektrodzie ujemnej i dodatniej,
- ♦ ponieważ wszystkie reakcje (w tym także poboczne), to reakcje elektrochemiczne, co wiąże się z przepływem elektronów, stąd też ich skalę określają stosowne wartości prądowe.

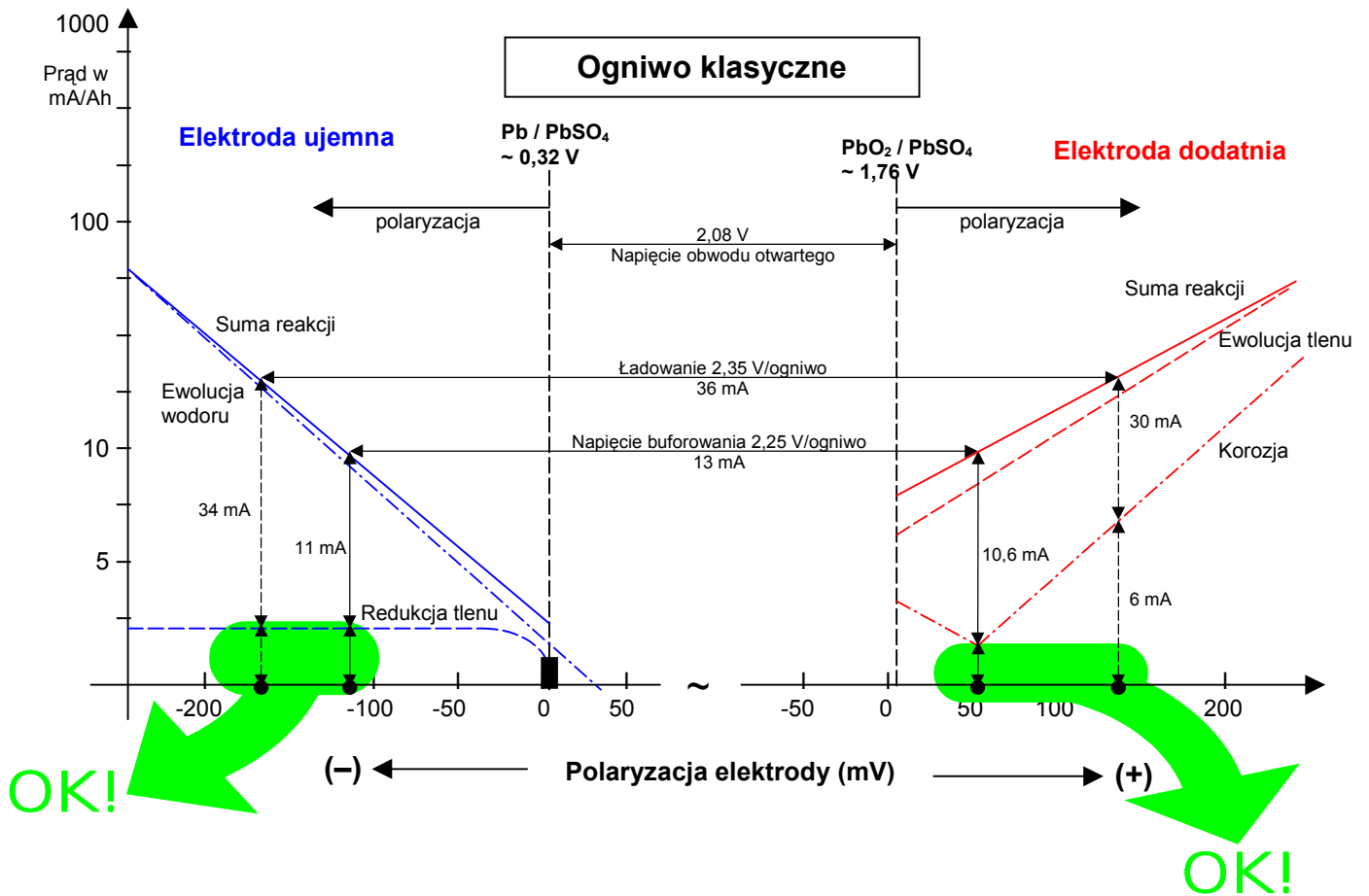
Ponieważ prezentowane krzywe mają z matematycznego punktu widzenia charakter krzywych wykładniczych, stąd też wygodną formę ich przedstawienia uzyskuje się w siatce logarytmicznej. Wprowadza się także pojęcie **polaryzacji** elektrod P(+),P(-), jako różnicy pomiędzy chwilowym potencjałem elektrody, a jej potencjałem równowagi (equilibrium).

$$P(-) = E(-) - E(\text{equil}) = E(-) - 0,32V$$

$$P(+) = E(+) - E(\text{equil}) = E(+) - 1,76V$$

gdzie E(-) - chwilowy potencjał elektrody ujemnej
gdzie E(+)- chwilowy potencjał elektrody dodatniej

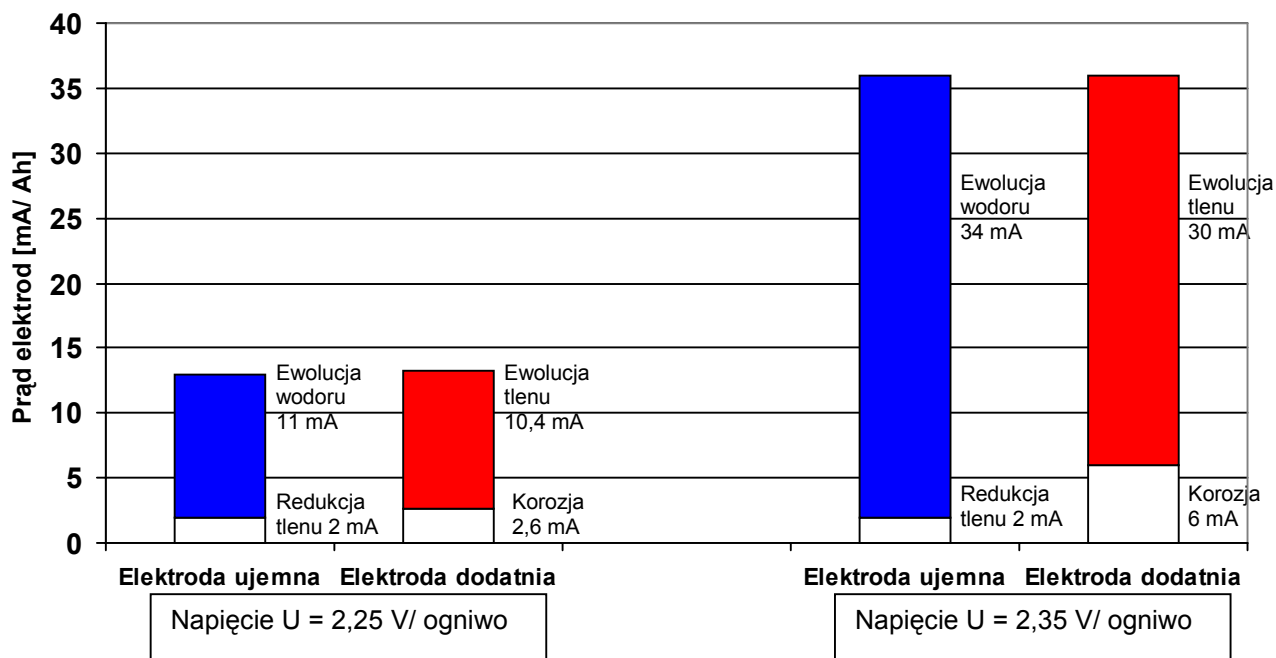
Przy takich ustaleniach charakterystyki ogniwi to proste zwane w literaturze fachowej liniami Taffela. Przykładową charakterystykę ogniwa klasycznego w w/w siatce przedstawia rysunek poniżej.



Rys 5. Ogniwo klasyczne kwasowo-ołowiowe. Charakterystyki prądowo-polaryzacyjne (przykład)

Proszę zwrócić uwagę że, przykładowo przy napięciu buforowania 2,25V/ogniwo płynie przez niego prąd 13 mA. Z tych 13 mA na elektrodzie dodatniej 10 mA zostaje spożytkowane na ewolucję tlenu, a 2,4 mA na korozję. Ponieważ to co wypłynie z "plusa", musi wpłynąć do "minusa", to ten sam prąd na elektrodzie ujemnej zostanie spożytkowany na ewolucję wodoru- 11mA, oraz redukcję tlenu-2 mA. Dla wyższego napięcia buforowania (przykładowo 2,35V/ogniwo) wartość prądu i jego rozkład ulega zmianie. Bilans prądowy dla reakcji pobocznych w trakcie pracy buforowej można przedstawić jeszcze inaczej, co dla tego konkretnego przypadku przedstawia rysunek Rys 6.

Ogniwo klasyczne bilans reakcji pobocznych

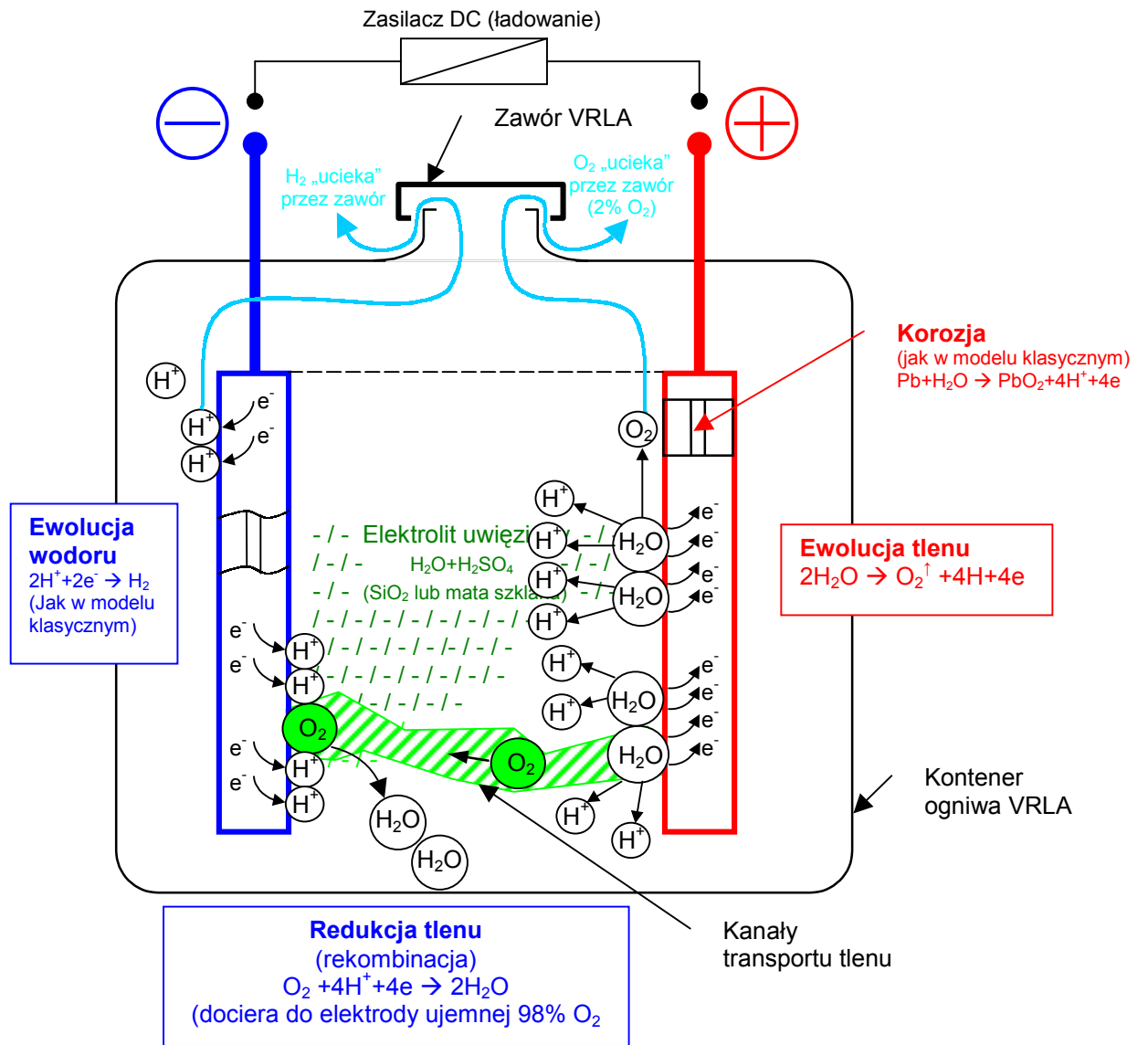


Rys 6. Bilans reakcji pobocznych na elektrodach dla ogniwa klasycznego -przykład z Rys 5

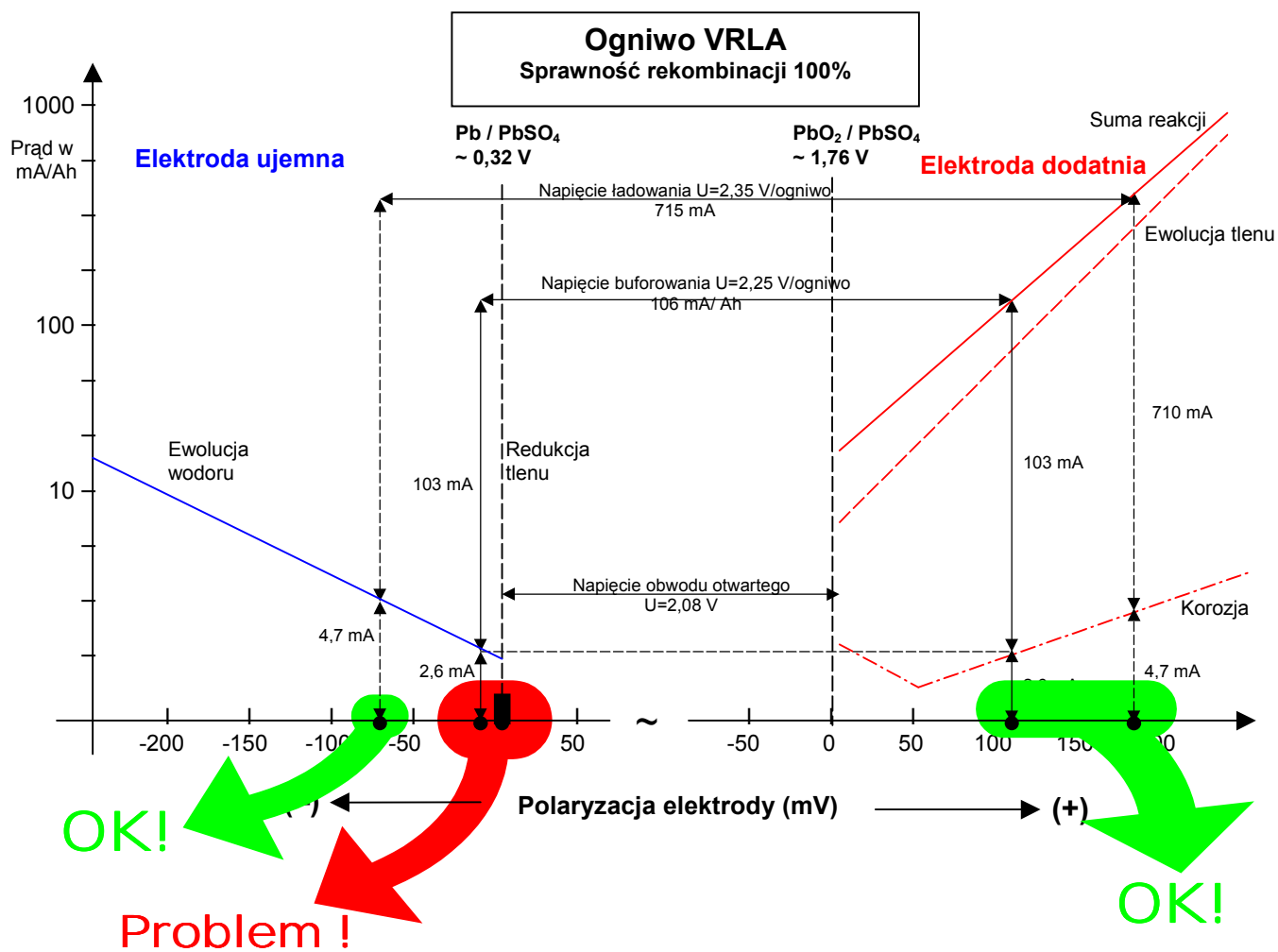
Tylko przy zachowaniu zbilansowanych reakcji pobocznych ogniwo pozostaje w stanie pełnego naładowania. Proszę zwrócić uwagę na właściwe stopnie polaryzacji elektrod . Ujemna (-100/-150 mV), dodatnia (+50/+150 mV)- Rys 5.

SYSTEM VRLA. ZJAWISKA. CHARAKTERYSTYKI

W systemie VRLA elektrolit jest uwięziony, bądź w strukturze żelu krzemowego, bądź w macie separatora. Stąd też obecność rozpuszczonego tlenu w okolicach płyty ujemnej można zaniedbać. Za to, wobec otwartych porów w macie, bądź mikropęknięć w strukturze żelu, do płyty ujemnej dociera tlen gazowy, powstały w wyniku ewolucji przy płycie dodatniej. Praktycznie cały tlen docierający do płyty ujemnej ulega rekombinacji (redukcji) do postaci wody. Dla poziomu rekombinacji 98%-100% i ogniwa o parametrach tak jak poprzednio rozpatrywane ogniwo klasyczne charakterystyki przedstawione są na Rys 8, a schemat działania z reakcjami na Rys 7.



Rys 7. Reakcje poboczne w ogniwie VRLA. Sprawność rekombinacji 98%

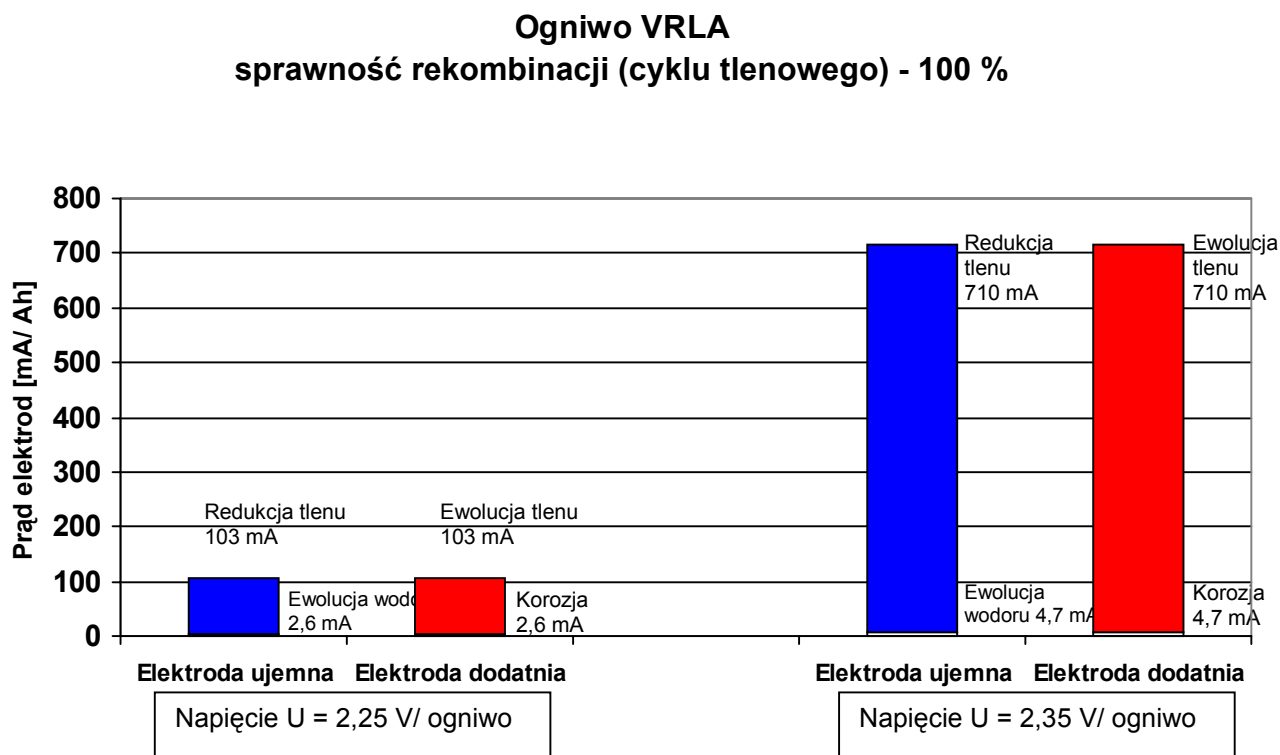


Rys 8. Reakcje poboczne w ogniwie VRLA w funkcji polaryzacji elektrod

Porównując do systemu klasycznego sytuacja jest diametralnie różna, choć dotyczy ogniw o tych samych parametrach. Spostrzec można :

- ◆ znaczny wzrost prądu konserwacyjnego (ok. 8-mio krotny)
- ◆ obniżenie się ewolucji wodoru przy płycie ujemnej (ok. 5-cio krotne)
- ◆ **i najważniejsze obniżenie się polaryzacji elektrody ujemnej, prowadzące przy zachwianiu bilansu reakcji pobocznych do niedoładowania płyty ujemnej i wypadnięcia ogniwa z eksploatacji.**

Bilans prądów (a więc reakcji) na poszczególnych elektrodach przedstawia Rys 9.



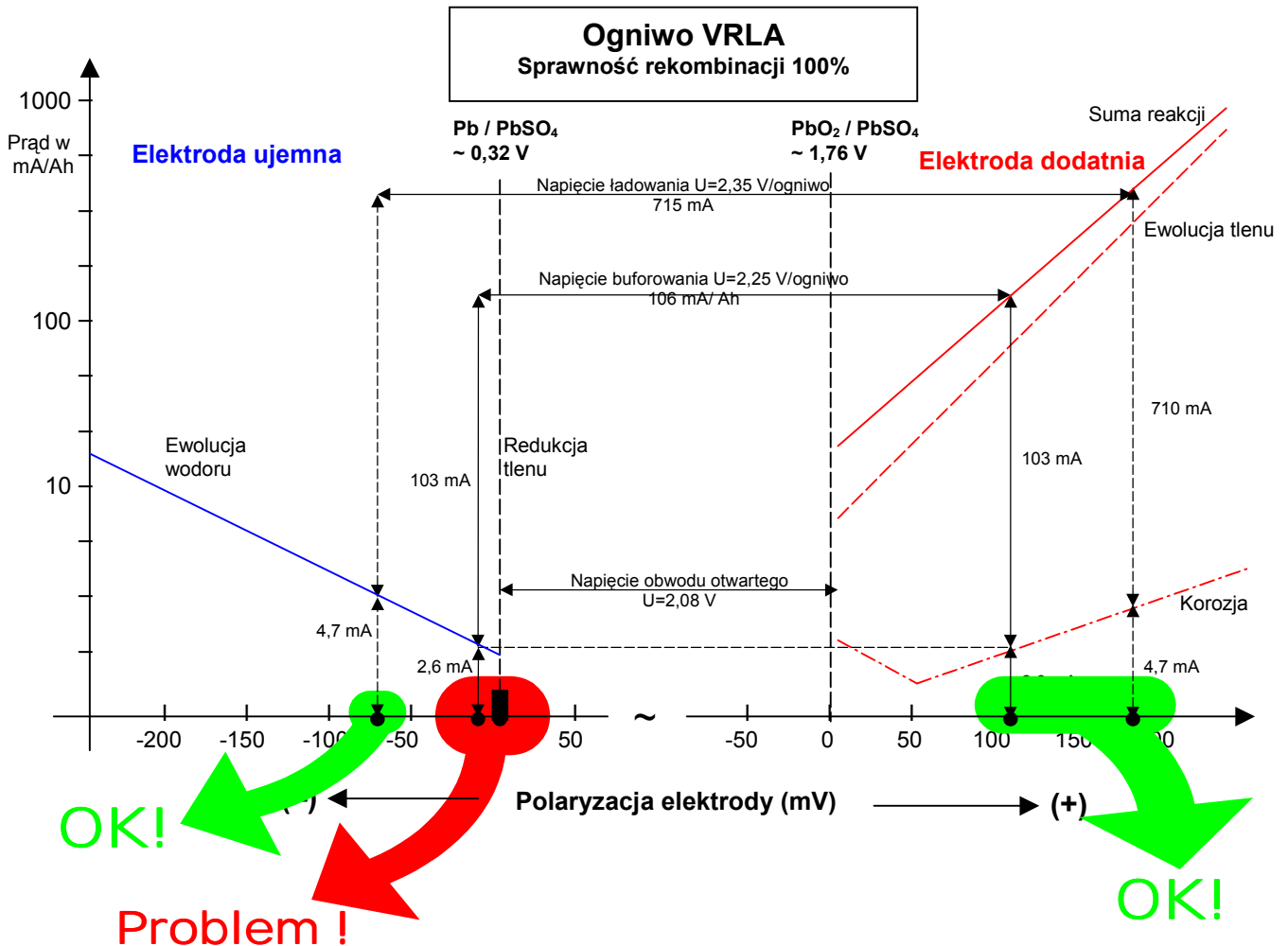
Rys 9. Bilans reakcji pobocznych na elektrodach. Ogniwo VRLA, sprawność rekombinacji 100%

Zachowanie właściwego zbilansowania reakcji pobocznych przy właściwej polaryzacji elektrody ujemnej (w świetle przytoczonej analizy) jest fundamentalnym problemem systemu VRLA. Przy poziomie rekombinacji bliskim 100% , ewolucja wodoru przy płycie ujemnej musi się "równać" korozji płyty dodatniej. Stanowi to problem ponieważ obie reakcje są od siebie niezależne, a ich skala zmienia się w trakcie eksploatacji baterii. Zmiany te, nie są do siebie proporcjonalne, stąd też pierwotnie "ustawiony" bilans, zapewniający właściwą polaryzację płyty ujemnej ulega zmianie w trakcie eksploatacji. Skutkuje to permanentnym niedoładowaniem, a czasami wręcz rozładowaniem płyty ujemnej i utracie pojemności baterii. Zjawisko to w literaturze określane jest jako przedwczesna utrata pojemności (PCL-premature capacity lost) i oprócz korozji siatek/rdzeni płyt dodatnich jest (w świetle najnowszych badań) podstawowym zjawiskiem determinującym żywotność baterii VRLA.

METODY ELIMINACJI ZJAWISKA

1. Podwyższenie napięcia buforowania

Podwyższenie napięcia buforowania powoduje stosowne zwiększenie polaryzacji obu elektrod. Pokazuje to rysunek poniżej.



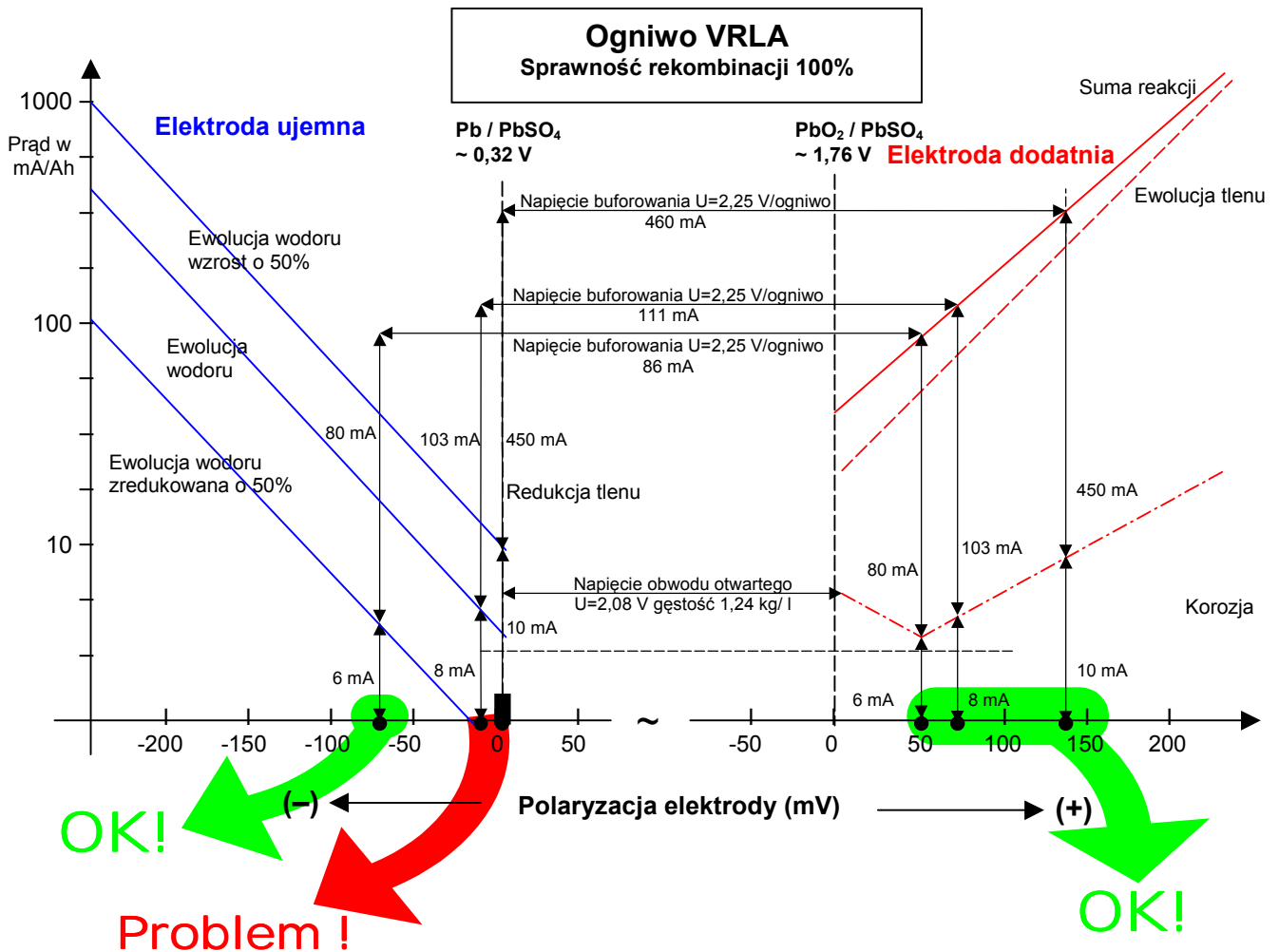
Rys 8/1. Ogniwo VRLA. Wpływ podwyższenia napięcia buforowania na polaryzację elektrody ujemnej.

Należy zwrócić uwagę że, podwyższone napięcie buforowania, to nie tylko właściwa polaryzacja elektrody ujemnej, ale także podwyższona polaryzacja płyty dodatniej, skutkująca wzrostem tempa korozji (czynnik limitujący także żywotność). To także znaczący wzrost prądu konserwacyjnego (możliwe problemy termiczne ogniwa), jak również wzmożona, nieodwracalna utrata wody (ucieczka wodoru z ogniwa, oraz zużycie tlenu na korozję siatek dodatnich), skutkująca wysychaniem ogniwa.

Stąd też metoda ta, może być stosowana sporadycznie celem okresowej odbudowy pojemności płyty ujemnej. Jest to w zgodzie z zaleceniami producentów dotyczącymi okresowego ładowania wyrównawczego. Metoda ta, może być niedopuszczalna z punktu widzenia aplikacji, gdzie stosowanie podwyższonych napięć jest niedopuszczalne ze względu na ograniczenia napięciowe związane z odbiorami. Z punktu widzenia dwóch podtechnologii VRLA (żel, AGM), niewspółmiernie bardziej bezpieczna dla żelu niż dla AGM ze względu na dużą rezerwę elektrolitu żelowego w ogniwie, oraz dużą odporność cieplną bloków żelowych.

2. Redukcja ewolucji wodoru przy płycie ujemnej

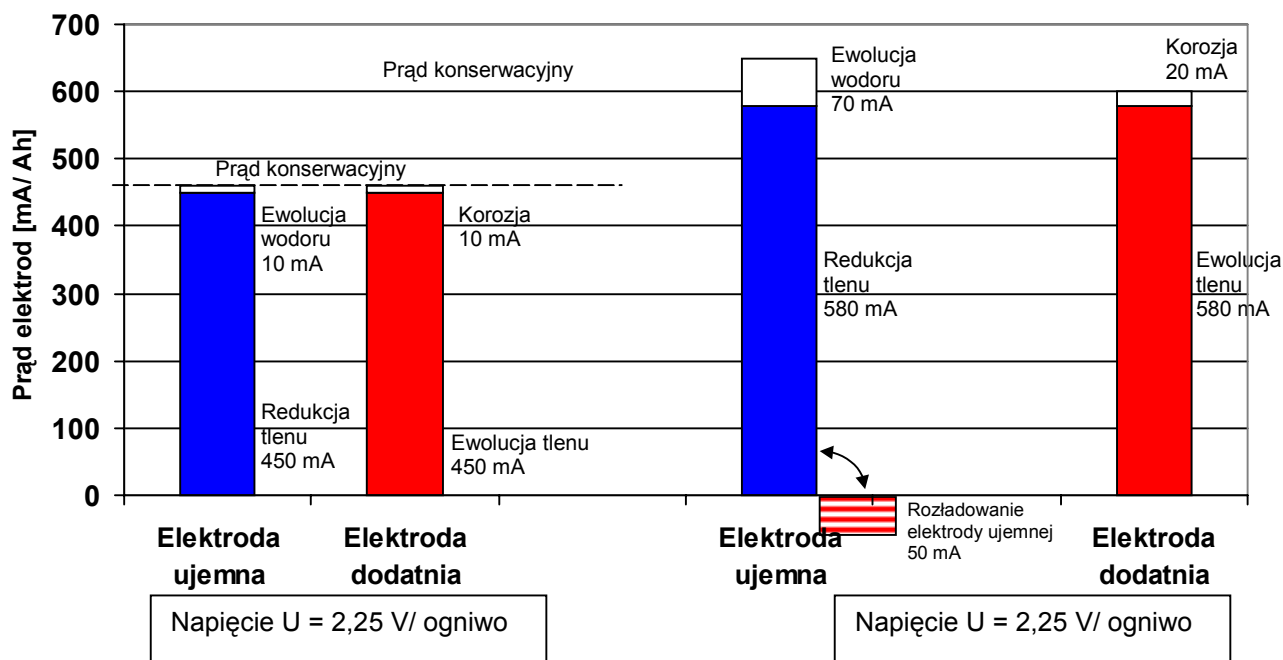
Sytuację, kiedy ewolucja wodoru wzrosła o 50% od stanu wyjściowego, jak również zredukowano ją o 50% przedstawia Rys 10. Natomiast przykładowy bilans przedstawia Rys 11.



Rys 10. System VRLA. Wpływ (redukcji i wzrostu) ewolucji wodoru na polaryzację elektrody ujemnej

Ogniwo VRLA

sprawność rekombinacji (cyklu tlenowego) - 100%



Ewolucja ujemna na granicy rozładowania
Ewolucja wodoru = Korozji

Ewolucja wodoru > Korozji
Ewolucja wodoru = Korozja + rozł. płyty ujemnej

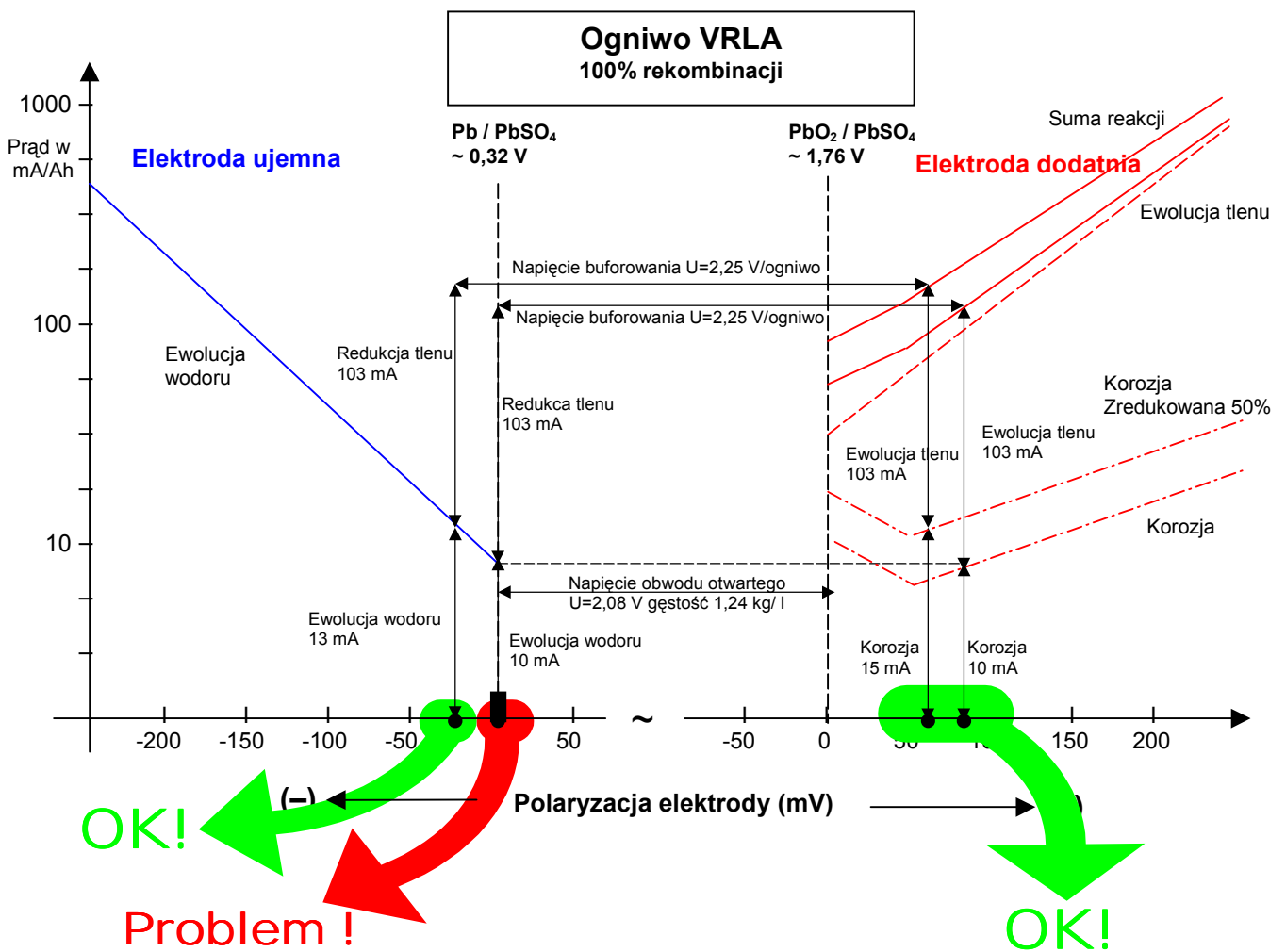
Rys 11. System VRLA. Bilans reakcji przy zmianie poziomu ewolucji wodoru. Ewolucja wodoru "równa", a następnie "większa" od korozji

Jak widać z Rys 10 ograniczając ewolucję wodoru przy płycie ujemnej zwiększamy jej polaryzację (doładowanie). W praktyce znacząca redukcja ewolucji wodoru jest trudna do uzyskania. Wiąże się to z brakiem zanieczyszczeń w stopach siatek/rdzeni, wyprowadzeń, jak również związana jest z czystością elektrolitu, czy też śladową ilością pierwiastków w separatorach. Ma na nią wpływ także obecność składników organicznych (ekspandery) w masie aktywnej elektrody ujemnej. Zanieczyszczenia metaliczne, których jony osadzają się na płycie ujemnej powodują wzmożoną ewolucję wodoru. Zapewnienie doskonałej czystości ołowiu jest bardzo trudne, kosztowne, a czasami wręcz niemożliwe. Wystarczy podać że, ponad 75% ołowiu w USA do produkcji nowych baterii, to ołów wtórny z procesów recyklingu, gdzie siłą rzeczy, trudno jest zachować wysoką czystość. Co więcej, zjawisko to w przyszłości nasili się, kiedy to do zakładów recyklingu, zaczną napływać masowo akumulatory rozruchowe nowej generacji o stopach srebrnych. Nie od rzeczy jest fakt, że właśnie w USA problem niedoładowania płyty ujemnej ujawnił się w sposób najbardziej jaskrawy, co miało bezpośredni związek z czystością ołowiu. Na szczęście, na razie w Europie znaczący producenci baterii stacjonarnych używają przeważnie ołowiu pierwotnego do swoich produktów finalnych. Jednocześnie prowadzone są badania nad możliwością "wychwytywania" tych zanieczyszczeń poprzez związki chemiczne zawarte w separatorach.

3. Podwyższenie poziomu korozji siatek / rdzeni

Rozwiązanie trywialne, jednakże możliwe do stosowania w bateriach o niskiej żywotności. Dlaczego trywialne? Łatwo się domyślić. Zjawisko korozji siatek/rdzeni płyt dodatnich jest także

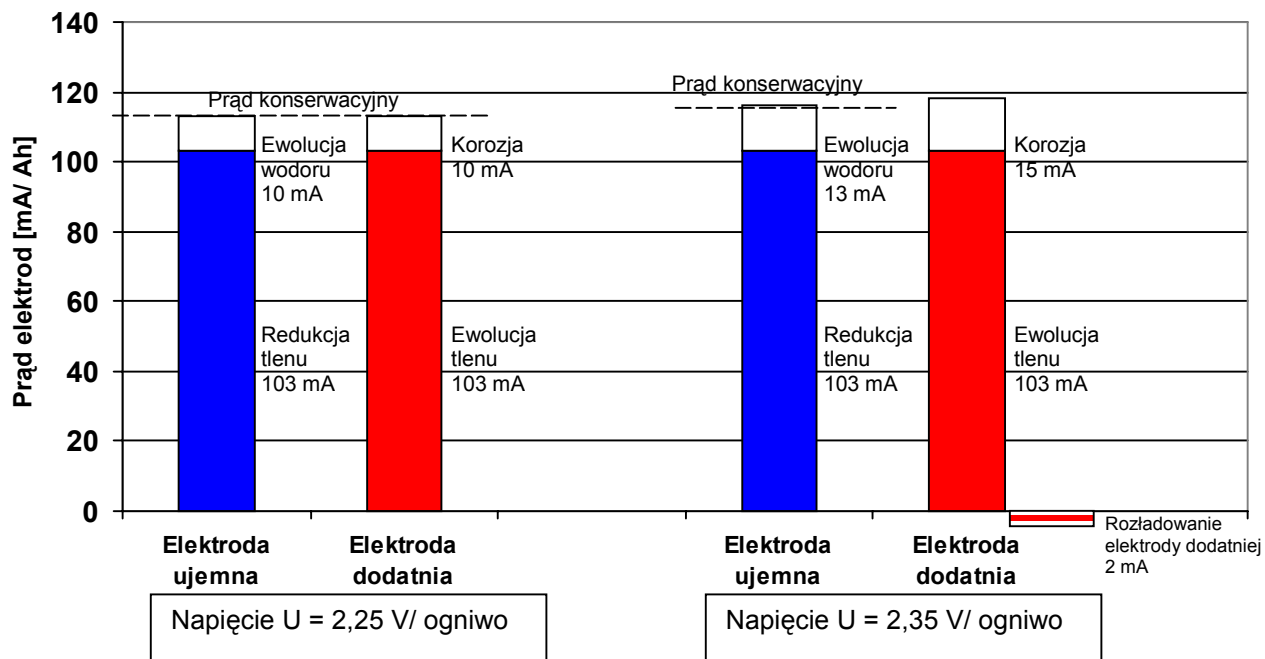
czynnikiem determinującym żywotność baterii. W kierunku obniżenia korozyjności stopów prowadzona była większość badań i wdrożeń (zarówno w przypadku baterii klasycznych, jak i VRLA). Jak wspomniałem rozwiązanie akceptowalne dla baterii niższych klas, absurdalne dla markowych baterii klasy Long Life. Przykładowo przedstawione na wstępie badania całego spektrum baterii VRLA potwierdziły możliwość ograniczonej regulacji żywotności baterii poprzez podniesienie korozyjności stopów. Baterie o krótkiej żywotności (stopy o wysokim poziomie korozji) osiągały przeważnie deklarowane okresy eksploatacji. Wysoki poziom korozji zapewniał właściwą polaryzację elektrody ujemnej i jeśli takie baterie wypadały z eksploatacji to wypadały właśnie z powodów korozji siatek/rdzeni płyt dodatnich. Zwiększenie poziomu korozji powoduje zwiększenie polaryzacji płyty ujemnej zapewniając jej właściwe ładowanie. Jednocześnie obniżając polaryzację elektrody dodatniej (co jest do przyjęcia ze względu na jej pierwotnie wysoki poziom). Skutkuje to czasami nieznacznym rozładowaniem płyty dodatniej. Charakterystyki polaryzacyjne w funkcji korozji, oraz bilans reakcji przedstawia stosownie Rys 12 i Rys 12/1.



Rys 12. Ogniwo VRLA. Wpływ korozji na polaryzację elektrody ujemnej

Ogniwo VRLA

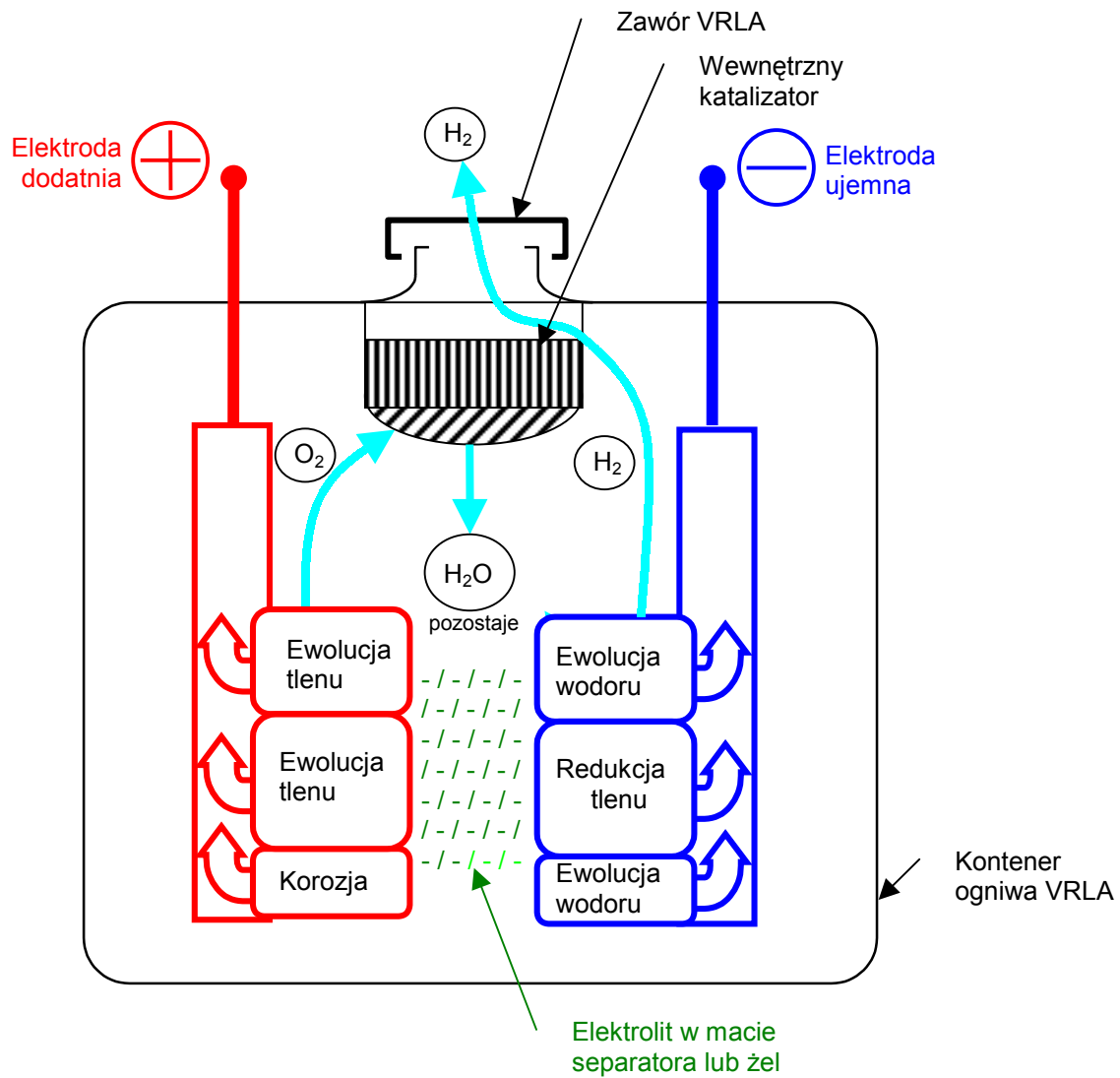
sprawność rekombinacji 100%



Rys 12/1. Ogniwo VRLA. Bilans reakcji (korozja większa od ewolucji wodoru)

4. Redukcja poziomu rekombinacji

Redukcja sprawności rekombinacji (cyklu tlenowego) to nic innego jak "niedopuszczenie" całego tlenu powstającego przy elektrodzie dodatniej w trakcie pracy baterii, do redukcji na elektrodzie ujemnej. Obniżona rekombinacja to zwiększenie polaryzacji płyty ujemnej, czyli jej pełne naładowanie. Jak pokazuje Rys 13, to także obniżenie polaryzacji płyty dodatniej skutkujące niższym poziomem korozji siatek /rdzeni tej płyty, jak i obniżeniem prądu konserwacyjnego.



Rys 14. Ogniwo VRLA z wewnętrznym katalizatorem

PODSUMOWANIE

- Problem przedwczesnego wypadania ogniów VRLA na skutek niedoładowania płyty ujemnej rzeczywiście istnieje.
- Była to przykra niespodzianka dla twórców systemu VRLA i producentów, tym boleśniesz, iż wyjaśniona na podstawie badań eksploatacyjnych i to dopiero w 1998 roku .
- Dostępne metody korekcyjne w zasadzie leżą poza możliwościami użytkownika.
- Podstawową sprawą staje się wybór właściwego dostawcy, oraz podtechnologii VRLA, w której możliwe jest opanowanie, bądź ograniczenie problemu. Na dzień dzisiejszy ,przy naszym poziomie wiedzy, rozsądnym wydaje się być wybór jednak technologii żelowej w ramach systemu VRLA.
- Wewnętrzne katalizatory i ich powszechne stosowanie, to jednak odległa sprawa, choć wszystko zależeć będzie od skali rodzących się problemów.

BIBLIOGRAFIA

1. D.O. Feder, Performance Measurement and Reliability of VRLA Batteries- INTELEC 95. Hague Netherlands
2. Jones,W.E.M. and Feder,D.O., Behavior of VRLA Cells, on Long Term Float - INTELEC 96. Boston Massachusetts.
3. Jones W.E.M., Feder,D.O.,Correcting Inherent Imbalance and Consequent Failure of VRLA Cells by the Use of Catalyst- TELESCON 1997, Budapest ,Hungary
4. Brecht W.B., The Role of Second Order Reactions in the Operating Model of VRLA Batteries, The Battery Man, May 1998.
5. D.Berndt and W.E.M. Jones, Balanced Float Charging of VRLA Batteries by Means of Catalyst- Intelec 1998
6. D.Berndt, Maintenance Free Batteries,Second Edition- Research Studies Press, Tunton Somerset
7. K.E. White Proceedings Intelec 1996 Boston
8. K.R. Bullock, J. Power Sources 35 p.197 1991
9. F.J.Vaccaro,J Rhoades Proceedings Intelec 1997 Mebourne.
10. B.A. Cole,M.A. Kepros.R.J.Schmitt Proceedngs Intelec 1997
11. P.A. Selanger, K.Lundqvist, L.Humla, Proceedings of Intelec 1995
12. D.Berndt, W.E.M. jones, Proceedings Era Conference 1998
13. W. Cantor,E.Davis, D.O.Feder, M.J.Hlavac Performance Measurement and Reliability of VRLA Batteries- Part II-second Generation, Intelec 1998-San Fransisco.