



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

**Fakulta elektrotechnická
Katedra elektroenergetiky**

Regenerace olověných akumulátorů

The Second Life of a Lead–acid Battery

Diplomová práce

Studijní program: Elektrotechnika energetika a management
Studijní obor: Aplikovaná elektrotechnika

Vedoucí práce: Ing. Pavel Hrzina, Ph.D.

Jakub Janák

Praha 2014

ZADÁNÍ

Anotace

Tato práce pojednává o olověných akumulátorech a možnostech jejich regenerace. Obsahuje základní popis funkce a příčin selhání klasických akumulátorů se zaplavenými elektrodami. Dále se hlouběji věnuje specifickým vlastnostem bezúdržbových baterií VRLA a příčinám jejich předčasné ztráty kapacity. V této práci nalezneme i souhrn různých publikovaných postupů pro regeneraci olověných baterií a v neposlední řadě výsledky testování jednoho z oblíbených zapojení pro regeneraci olověných akumulátorů.

Klíčová slova

Předčasná ztráta kapacity, PCL, olověné akumulátory, VRLA, AGM, bezúdržbové akumulátory, sulfatace, desulfatace, desulfátor

Abstract

This thesis is aimed at Lead-acid batteries and possible ways to their regeneration. It contains a Lead-acid battery basic function description as well as the most common causes of their failure. Furthermore, a deeper focus is given to the specific properties of so called „ maintenance free “ Valve-Regulated Lead-Acid Batteries and most common causes of their premature capacity loss. In this thesis, you can also find a sum of published Lead-acid battery regeneration procedures and one popular concept test results.

Keywords

Premature capacity loss, PCL, Lead-acid battery, VRLA, AGM, Maintenance Free Battery, Sulfatation, Desulfation, Desulfator

Poděkování

Chtěl bych především poděkovat Ing. Pavlu Hrzinovi Ph.D., bez jehož trpělivosti, pochopení a podpory by tato práce nikdy nemohla vzniknout. Déle pak Ing. Matěji Gálusovi za konzultace při stavbě a nasazení jeho přístroje, Doc. Dr. Ing. Janu Kynclovi za pomoc s vyhodnocováním výsledků měření, Ing. Davidu Převorovskému za technickou výpomoc a konečně všem nevedeným, kteří k této práci přispěli.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem podklady uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne podpis

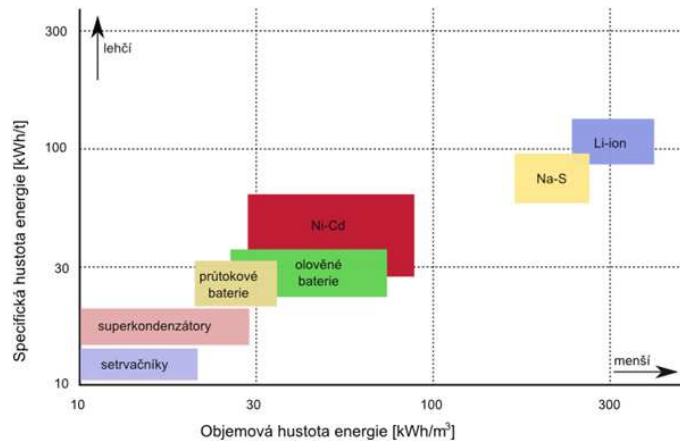
Obsah

1	Úvodem.....	9
2	Olověný akumulátor se zaplavenými elektrodami.....	11
2.1	Konstrukce akumulátoru se zaplavenými elektrodami.....	11
2.2	Nabíjení a vybíjení olověných akumulátorů	12
2.2.1	Zjednodušené chemické procesy.....	12
2.2.2	Hustota elektrolytu a napětí článku	12
2.2.3	První pásmo nabíjení.....	13
2.2.4	Druhé pásmo nabíjení	13
2.2.5	Třetí pásmo nabíjení.....	13
2.3	Degradační procesy olověných akumulátorů se zaplavenými elektrodami.....	14
2.3.1	Rozpad záporné elektrody	14
2.3.2	Plynové kapsy.....	15
2.3.3	Nadměrná sulfatace	15
2.3.4	Degradace aktivní hmoty pozitivní elektrody.....	16
2.3.5	Zkratování elektrod	16
3	Bezúdržbové baterie - VRLA	18
3.1	Konstrukce VRLA.....	18
3.1.1	Výhody VRLA	19
3.1.2	Nevýhody VRLA	19
3.2	Chemické procesy VRLA	20
3.2.1	Záporná elektroda Pb	20
3.2.2	Kladná elektroda PbO ₂	21
3.2.3	Rekombinace	22
3.3	Degradační procesy VRLA - PCL.....	23
3.3.1	PCL-1	23
3.3.2	PCL-2.....	23
3.3.3	PCL-3.....	24
3.3.4	PCL - Další příčiny	24
4	Regenerace olověných akumulátorů.....	25
4.1	Prvotní diagnostika baterie.....	25
4.2	Chemická desulfatace.....	26
4.3	Elektrochemická desulfatace.....	26

4.3.1	Aktivátory	26
4.3.2	Desulfátor dle Alastair Couper	27
4.3.3	Desulfátor Matěje Gáluse	27
4.3.4	Výsledky Matěje Gáluse	28
4.3.5	Rehydratace VRLA a aplikace rekombinačního katalyzátoru	31
5	Praktická část	44
5.1	Zvolené zapojení	44
5.1.1	Konstrukce desulfátoru Matěje Gáluse	44
5.2	Soubor testovaných baterií	46
5.3	Použité přístroje	48
5.4	Fáze 1 – Rozřazení zkoumaných vzorků do skupin	49
5.4.1	Srovnávací metoda	49
5.4.2	Postup	49
5.5	Fáze 2 – První týden desulfatace	50
5.6	Fáze 3 – Kapacitní zkoušky	51
5.7	Fáze 4 – Druhý týden desulfatace	51
5.8	Fáze 5 – Kapacitní zkoušky	51
5.9	Vyhodnocení výsledků	52
6	Závěr	54
7	Použité zdroje	56

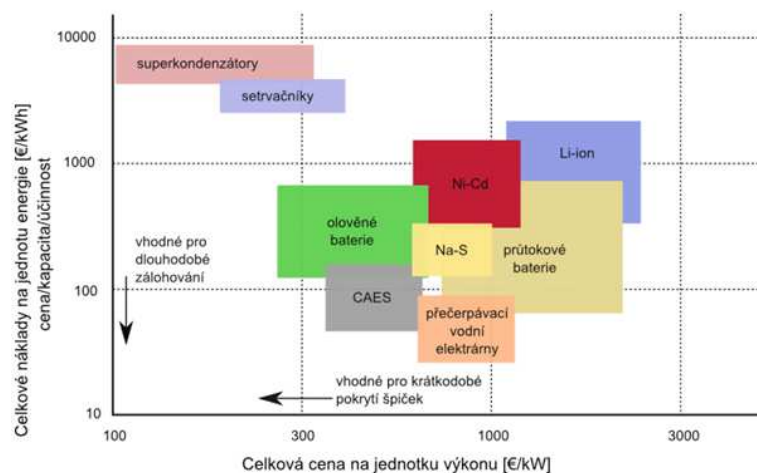
1 Úvodem

V dnešní době existuje celá řada způsobů uskladnění elektrické energie, které se jeví jako atraktivnější než články olověné a převyšují v mnoha ohledech i jejich hlavní parametry. Jako příklad můžeme uvést články na bázi lithia, které nabízejí mnohem větší specifickou hustotu energie, což je zásadní v aplikacích, kde je kladen důraz na nízkou hmotnost článků.



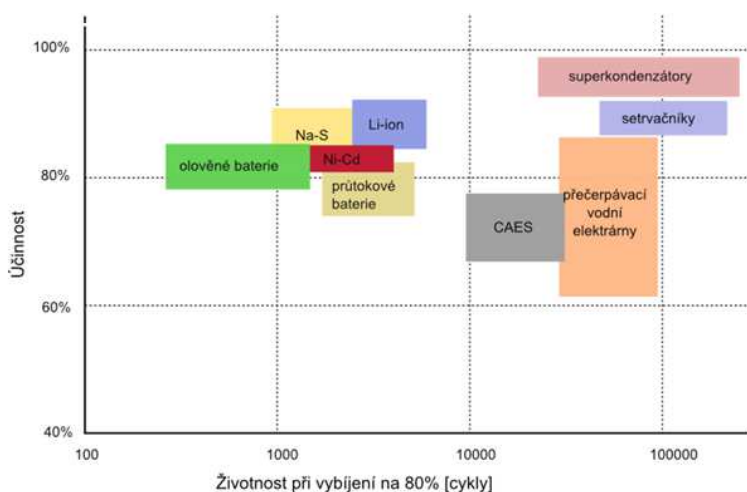
Obr.:1 - Porovnání hustoty energie jednotlivých úložných systémů[2]

Základní princip funkce olověného akumulátoru je znám již přes sto let. Technologický proces výroby olověných akumulátorů je tedy velmi dobře zpracován a v porovnání s mnoha dalšími technologiemi je i cena základních surovin velmi příznivá. Nebude tedy překvapením, že z prostě ekonomického hlediska, tedy hodnocení investice na uloženou kWh elektrické energie se i dnes použití olověných akumulátorů jeví jako velmi výhodné.



Obr.:2 - Porovnání nákladů na zřízení úložiště[2]

Obzvláště u zařízení s nepřetržitým provozem (například letiště), kde je výpadek dodávky elektrické energie nepřijatelný a start záložního zdroje musí být okamžitý, jsme odkázáni na elektrochemické zdroje vhodně doplněné diesel agregáty či na jiné kombinace zdrojů. V mnoha aplikacích si navíc zkrátka nemůžeme dovolit „postavit přečerpávací elektrárnu“ ať již z důvodů fyzikálních, geopolitických, finančních, či jiných. Jeden z limitních faktorů hovořících proti použití olověných akumulátorů jako úložiště elektrické energie je jejich poměrně nízká životnost.



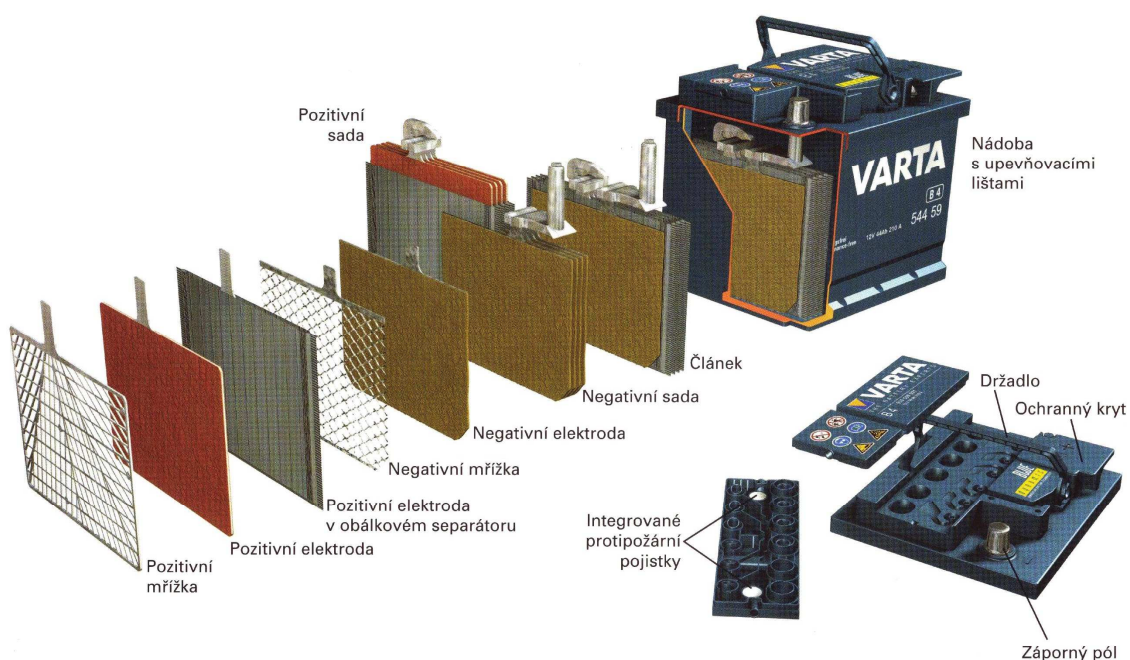
Obr.:3 - Porovnání životnosti jednotlivých typů úložišť[2]

Tato práce má poskytnout přehled o technologii olověných článků, procesech doprovázejících nabíjení a vybití těchto článků, jakož i o jejich degračních procesech. Speciální důraz je kladen na degradaci užité kapacity článku a na možnosti následné regenerace olověných akumulátorů. Na první pohled by se mohlo zdát, že celý význam regenerace olověných akumulátorů je pramalý. To bude platit, například pokud budeme uvažovat jeden startovací akumulátor, který v jednom osobním automobilu vyměníme, řekněme jednou za pět let. Zcela jiný význam ale věc získá při uvažování desítek až stovek identických akumulátorů použitých v ostrovních solárních elektrárnách, či velkých záložních zdrojích, které mimochodem najdeme i ve všech ostatních druzích elektráren. Dle některých odhadů činí například cena použitých článků až 30% celkové pořizovací ceny ostrovních solárních elektráren a jejich předčasné selhání je tedy doprovázeno nemalou investicí. Z výše uvedených důvodů i osobního zájmu jsem si dané téma zvolil jako téma své diplomové práce.

2 Olověný akumulátor se zaplavenými elektrodami

Je mnoho různých konkrétních konstrukcí olověných článků zaměřených na větší specifickou hustotu energie (svinuté elektrody), delší životnost (různé příměsi), či libovolnou pracovní polohu (elektrolyt zahuštěný ve formě gelu, nebo absorbovaný ve skelné textilií). Některými z těchto specifických uspořádání se budeme zabývat v dalších kapitolách této práce. Abychom ale získali komplexní přehled nad danou problematikou, musíme dle doporučení často citovaného akademika postupovat od jednoduchého k složitějšímu. Začneme tedy obecným popisem olověného akumulátoru na nejvíce známém a tedy názorném příkladu, a sice akumulátoru se zaplavenými elektrodami.

2.1 Konstrukce akumulátoru se zaplavenými elektrodami



Obr.:4 - Konstrukce klasického Pb akumulátoru se zaplavenými elektrodami[3]

Olověný akumulátor obsahuje jako jediný akumulátor kyselý elektrolyt, jehož hlavní složky tvoří roztok H_2SO_4 a H_2O o hustotě $1,28/1,24 \text{ g/cm}^3$ (dle využití a klimatických podmínek). Základním stavebním prvkem olověného článku je mřížka elektrody, která je odlitá ze slitiny olova a antimonu. Mřížka slouží jako vodič a nosný prvek, ale při správné funkci článku se dalších procesů neúčastní. Na mřížku je nanesen aktivní materiál ve formě pasty PbO a H_2SO_4 . Vzniklá elektroda ale ještě nemá určenou polaritu. Kladná elektroda vznikne až vystavením polotovaru oxidační atmosféře, kde se její povrch změní z PbO na PbO_2 , povrch elektrody záporné se naopak v redukční atmosféře

redukuje z PbO na Pb. Elektrody je dále třeba od sebe oddělit separátory z elektricky i chemicky neaktivního materiálu aby nedošlo ke zkratu. Pro zvýšení kapacity jsou články spojeny z několika paralelně řazených kladných a záporných elektrod (plocha desek je vždy úměrná kapacitě). Detailní postup dalšího sestavování a primárního nabití pro nás nebude zajímavý, uveďme jen, že baterie je z praktických důvodů složena z několika článků zapojených sériově, její články jsou zaplaveny elektrolytem a nesmějí přijít do kontaktu se vzduchem.

2.2 Nabíjení a vybíjení olověných akumulátorů

2.2.1 Zjednodušené chemické procesy

Pro pochopení funkce olověného akumulátoru je nezbytné uvést zjednodušené chemické procesy alespoň formou finálních produktů hlavních reakcí. Při vybíjení se obě elektrody pokrývají vrstvičkou síranu olovnatého PbSO₄, na což se z elektrolytu spotřebovává H₂SO₄ a elektrolyt snižuje svoji hustotu. Uveďme ještě, že síran olovnatý je poměrně špatný vodič a tak se při vybíjení akumulátoru zvyšuje vnitřní odpor článku.



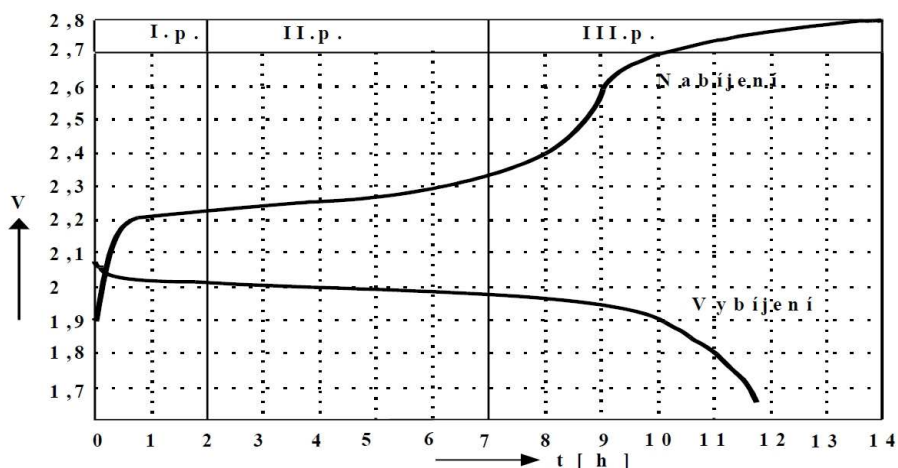
Při nabíjení se na opak na kladné elektrodě vytváří oxid olovičitý, na povrchu záporné elektrody olovo, do elektrolytu se vrací kyselina sírová, elektrolyt tím zvyšuje svoji hustotu a vnitřní odpor článku klesá. Pozorovaný děj se tedy zatím jeví jako plně reverzibilní.



Bližší popis chemických procesů bude popsán v některé z dalších kapitol.

2.2.2 Hustota elektrolytu a napětí článku

Nabíjecí charakteristika olověného článku prochází třemi hlavními pásmy, z nichž každé má svůj význam. Pro další úvahy je podstatné sledovat hustotu elektrolytu a napětí na článku v průběhu nabíjení. Hodnoty hustoty elektrolytu a napětí olověných článků obecně závisí na úrovni nabití článku, konkrétní hodnoty pak především na technologii konkrétního článku a níže uvedené lze tedy brát pouze jako orientační. Důležitější než konkrétní hodnoty jsou však jejich časové změny a rozsah hodnot, který daný článek vykazuje. Z těchto hodnot lze snadno určit v jaké fázi nabíjení / vybíjení se článek nachází a případně vyvodit i další zajímavé závěry o kondici článku či baterie.



Obr.:5 - Průběh napětí na článku při nabíjení a vybití [18]

2.2.3 První pásmo nabíjení

První pásmo je charakteristické prudkým nárůstem napětí, které začíná cca na 1,75V (uvažujeme jako minimální povolené napětí článku) a končí na 2,2V. Pozorovaný jev prudkého zvýšení napětí je vysvětlován opětovným rozkladem síranu olovnatého a tvorbou kyseliny v pórech desek. Ještě zajímavější než napětí pro nás ale bude hustota elektrolytu, která stoupne z $0,95 \text{ g/cm}^3$ na $1,15 \text{ g/cm}^3$ (často nemáme přístup k vývodům jednotlivých článků baterie ale k jejich elektrolytu ano).

2.2.4 Druhé pásmo nabíjení

Druhé pásmo evidentně pokračuje od napětí 2,2 V až do 2,45 V na článek, čemuž přísluší rozsah hustot od $1,15$ do $1,25 \text{ g/cm}^3$. Jedná se o pásmo hlavního nabíjení, ve kterém se přemění většina síranu olovnatého a článek získá cca 80% svého náboje.

2.2.5 Třetí pásmo nabíjení

Třetí pásmo se nazývá pásmo intenzivního plynování. Počíná napětím 2,45V a končí cca 2,7 – 2,8 V na článek. Hustota elektrolytu stoupne dle stáří a typu akumulátoru až na hodnotu $1,28 \text{ g/cm}^3$. Již při napětí 2,45V se kromě rozkladu síranu olovnatého začne elektrolyticky rozkládat i voda na vodík a kyslík, což se projeví intenzivním plynováním. Právě v této fázi ztrácí klasický olovený akumulátor část svého elektrolytu, a proto vyžaduje údržbu v podobě dolévání destilované vody. Nejedná se o závadu, ale o vlastnost konstrukce akumulátoru.

2.3 Degradální procesy olověných akumulátorů se zaplavenými elektrodami

Pro správnou dlouhodobou funkci článku s tekutým elektrolytem je důležité, aby článek alespoň v jednom z několika nabíjecích cyklů dosáhl pokud možno úplného nabití a prošel fází intenzivního plynování. V opačném případě či případě dlouhodobého či úplného vybití nastává degradace článku. Tento jev je ještě umocněn značným samovybitím olověných akumulátorů. Jinak řečeno i nabitý akumulátor je schopen se zcela zničit pokud je ponechán dosti dlouho v nevhodných podmínkách. Pokud je akumulátor s tekutým elektrolytem umístěn v automobilu, z pravidla dosahuje plynovacího napětí alespoň v jednom z několika jízdnicích cyklů a navíc je při jízdě elektrolyt promícháván mechanickými otřesy. Největší ohrožení pro akumulátor v automobilu tedy znamenají vysoké vybíjecí (startovací) proudy za nízkých teplot, ponechání akumulátoru v úplně vybitém stavu, nebo konstantní přebíjení při špatné funkci regulátoru dobíjení. Při použití akumulátorů jako úložiště energie v ostrovních solárních elektrárnách je ale situace zcela jiná.

Při špatně navrženém systému (záměrně předimenzované akumulátorové baterii), který není schopen přivést baterie přes bod plynovacího napětí, nemůžeme počítat ani s promícháním elektrolytu mechanickou cestou a budou tedy dominovat jiné degradační procesy než při mobilním nasazení. Věc nabývá důležitosti, pokud si uvědomíme, že se již nebavíme o jedné baterii, ale o desítkách až stovkách článků (dle aplikace).

2.3.1 Rozpad záporné elektrody

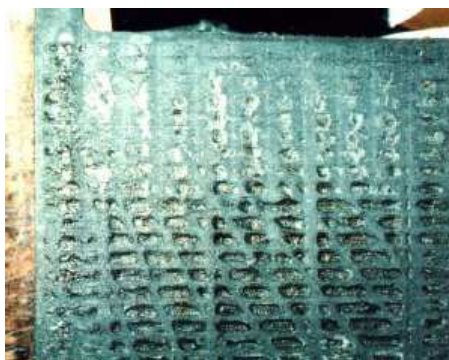


Obr.:6 - Naleptání záporné elektrody [21]

K rozpadu (naleptání) záporné elektrody dochází při dlouhodobém nedosažení plynovacího napětí vlivem vrstvení elektrolytu. Jak jsme již uvedli, fáze intenzivního plynování je důležitá mimo jiné proto, že při ní dochází k promíchání elektrolytu. Pokud článek nikdy nedosáhne fáze intenzivního plynování, ale jinak bude podroben nabíjení a vybíjení, hrozí vrstvení elektrolytu. Při nabíjení stoupá kyselost i hustota elektrolytu. Kyselina vznikající rozkladem PbSO_4 na deskách je těžší než okolní elektrolyt, a tak klesá ke dnu. S počtem nedokončených cyklů se bude situace

zhoršovat, u dna článku bude kyselost růst a u hladiny naopak klesat. Stojí za povšimnutí, že elektroda na obrázku je naleptána pouze zespona.

2.3.2 Plynové kapsy



Obr.:7 - Důsledek nerovnoměrné proudové hustoty [21]

Obzvláště na záporné elektrodě se mohou tvořit plynové kapsy. Vlivem zvýšené proudové hustoty v oblastech bez plynových kapes pak pozorujeme zvýšený úbytek aktivní hmoty z elektrody. Tomuto poškození lze opět předejít kompletním nabíjením článku včetně fáze intenzivního plynování, či vystavením článku mechanickým vibracím.

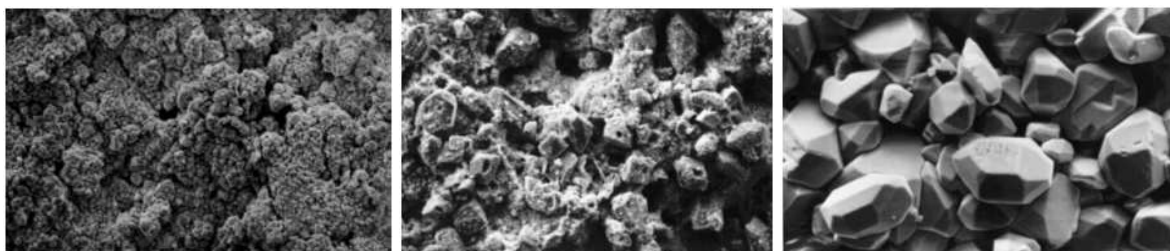
2.3.3 Nadměrná sulfatace



Obr.:8 - Postupný růst sulfatace elektrod [5]

Sulfatace je, jak jsme nastínili v předchozí kapitole, přirozený proces kdy se obě elektrody při vybíjení článku pokrývají vrstvičkou $PbSO_4$ což zvyšuje vnitřní odpor článku a postupně snižuje aktivní plochu elektrod. Děj je při brzkém dobytí článku takřka plně reverzibilní. Problém ale nastává, pokud je článek ponechán ve vybitém stavu po delší dobu, nebo pokud dlouhodobě není dosahováno plného nabití. $PbSO_4$ pak postupně tvrdne a rekrystalizuje (přetváří se do větších krystalů), které je mnohem obtížnější při nabíjení opět rozpustit. Jako důsledek sulfatace pozorujeme sníženou kapacitu článku a pokud máme přístup k elektrolytu, naměříme i při dosažení napětí, které by u nového článku

odpovídalo plnému nabití, sníženou hustotu elektrolytu. Nadměrná sulfatace může být způsobena několika dalšími příčinami, zejména pak, doléváním elektrolytu namísto destilované vody, či provozováním baterie ve velmi vysokých teplotách. Dolévání elektrolytu namísto destilované vody je obzvláště „špatný nápad“, neboť zvýšení koncentrace H_2SO_4 podporuje další sulfataci a zvyšuje pravděpodobnost naleptání elektrod. Jako další z příčin můžeme opět uvést vrstvení elektrolytu, kdy hrozí naleptání, či sulfatace spodní části elektrody.



Obr.:9 - Vlevo elektroda z houbovitého olova, počátek sulfatace, výsledek rekrystalizace $PbSO_4$ [23]



Obr.:10 - Detailní pohled na krystalickou strukturu $PbSO_4$ [9]

2.3.4 Degradace aktivní hmoty pozitivní elektrody

Obzvláště u mřížek s nižším obsahem antimonu (především VRLA – gelové baterie) může dojít ke korozi mřížky a jejímu pokrytí pasivní vrstvou PbO , na kterou se naváže bariélní vrstva $PbSO_4$. Toto má za následek snížení aktivní plochy elektrody. Rozdílné rozpínání a smršťování mřížky a aktivní hmoty vlivem změny teploty pak může zapříčinit fyzické oddělení aktivní hmoty od mřížky a rozpad elektrody. Akumulátory s vysokým obsahem antimonu (5% - klasické provedení se zaplavenými elektrodami) jsou v tomto ohledu více odolné.

2.3.5 Zkratování elektrod

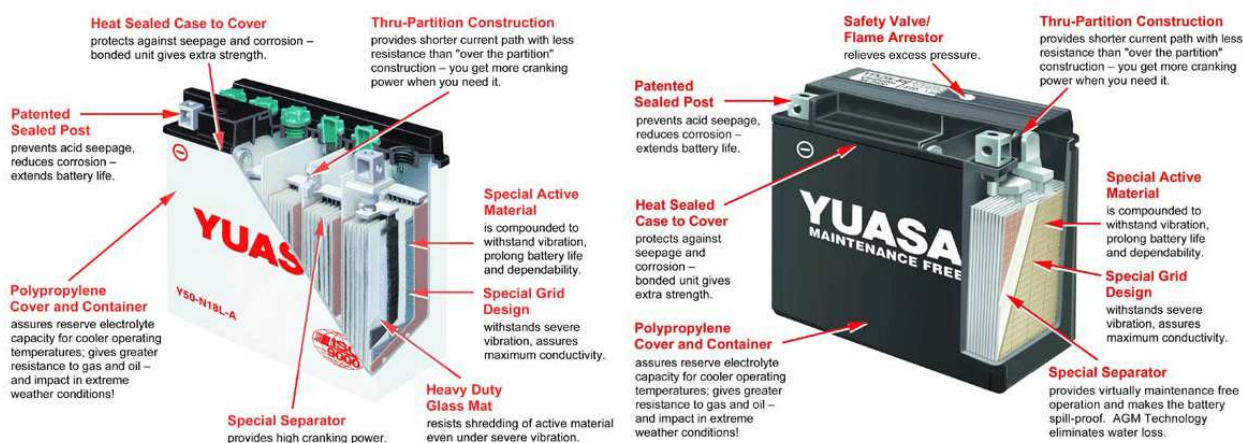
Při vybíjení velmi vysokými proudy, se z desek uvolňují částičky olova, které postupně klesají na dno článku, při částečném rozpadu desek se i aktivní hmota postupně hromadí na dně článku. V momentě, kdy tyto usazeniny dosáhnou spodní hrany desek, nastane částečný zkrat článku. Pokud se jedná pouze o kal s vysokým obsahem olova, zvýší se razantně samovybíjení daného

článku. Pokud je akumulátor celkově vybitý, znamená to jeho konec. Pokud ale nastane plný zkrat článku například fyzickým proražením separátoru při fázi intenzivního plynování, může dojít k vznícení směsi vodíku a kyslíku a roztrhání celého článku. Při práci s olověnými akumulátory tedy musíme dbát zvýšené opatrnosti a dodržovat bezpečnostní předpisy.

3 Bezúdržbové baterie - VRLA

VRLA je akronym převzatý z angličtiny, který ve volném překladu znamená: „ventilem řízené olověné baterie“ (Valve-Regulated Lead-Acid Batteries). V naší zemi je ale spíše rozšířen pojem: „Bezúdržbová baterie“. Oba názvy poukazují na jednu z hlavních předností těchto akumulátorů, a sice že do nich není třeba dolévat destilovanou vodu. Zmíněný ventil má každý z článků baterie a slouží právě pro udržení vyššího tlaku v článku, za účelem zlepšení rekombinace vodíku a kyslíku zpět na vodu.

3.1 Konstrukce VRLA



Obr.:11 - Porovnání baterie se zaplavenými elektrodami a baterie AGM od známého výrobce YUASA[8]

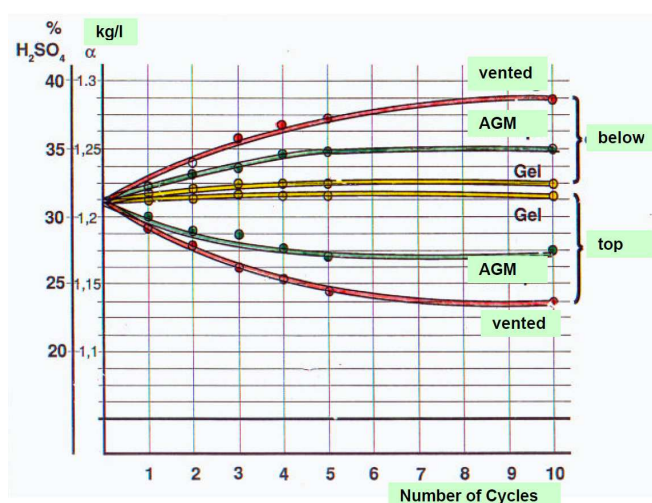
Principiálně je složení článků VRLA obdobné jako složení článků zaplavených. Antimon v mřížkách VRLA byl nahrazen kalcium kvůli omezení plynování a nemáme přístup k elektrolytu. Rozlišujeme dva základní typy bezúdržbových akumulátorů dle principu znehybnění elektrolytu:

Gel-cell (lidově „gelovka“) – Elektrolyt je zahuštěn křemičitým prachem, se kterým tvoří hustý gel, tento typ je vhodný především pro stacionární aplikace, jako jsou záložní zdroje.

AGM (Absorbed Galss Mat) – Elektrolyt je absorbován ve skelné tkanině

3.1.1 Výhody VRLA

S částečnou inhibicí elektrolytu přímo souvisí charakter článků. Jak u AGM, tak u akumulátorů s elektrolytem ve formě gelu můžeme volit libovolnou pracovní polohu, a články jsou „bezpečnější“ neboť i při porušení obalu nedochází k výtoku elektrolytu, tedy kyseliny sírové. Obě uspořádání také nabízejí větší hustotu energie než akumulátory se zaplavenými elektrodami. Další výhodou je pak větší odolnost vůči stratifikaci. Elektrolyt je částečně znehybněn a tak nedochází k jeho vrstvení v takové míře jako u akumulátorů se zaplavenými elektrodami.



Obr.:12 - Porovnání Akumulátorů se zaplavenými elektrodami, AGM a GEL z hlediska stratifikace[15]

3.1.2 Nevýhody VRLA

Naopak nevýhodou přímo plynoucí ze znehybnění elektrolytu je i částečná inhibice – zpomalení chemických reakcí. Jinak řečeno, právě proto se „gelové“ baterie používají spíše pro stacionární účely (například záložní zdroje) a naopak AGM je vhodné i pro aplikace s velkým proudovým zatížením (automobily, motocykly, stop and go, hybridní vozidla). Další problematickou oblastí je nabíjení VRLA. Zatím co pro akumulátory se zaplavenými elektrodami je dosažení fáze intenzivního plynování v alespoň jednom z několika cyklů přímo nezbytné a prospěšné, u VRLA se překročení plynovacího napětí musíme vyvarovat. Z toho vyplývají zvláštní nároky na nabíjení VRLA. Kvůli omezení plynování a tím pádem i ztráty elektrolytu je například maximální napětí 12V baterie omezeno na 13,8V pro stacionární aplikace a 14,4V pro cyklické nasazení (řídíme se vždy doporučením výrobce pro daný typ a model akumulátoru). Ze stejných důvodů je omezen i maximální nabíjecí proud. Obě výše uvedená omezení pak mohou znamenat značné prodloužení doby potřebné

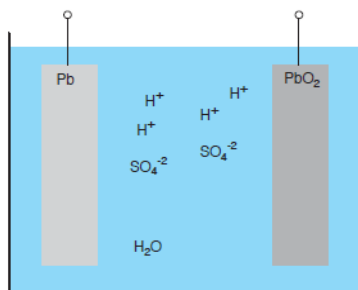
pro plné nabití baterie ve srovnání s nasazením klasického akumulátoru se zaplavenými elektrodami. Naopak nedodržení těchto doporučení má za důsledek velmi výrazné zkrácení životnosti akumulátoru.

3.2 Chemické procesy VRLA

V jedné z úvodních kapitol jsme si již popsali finální produkty chemických procesů olověných akumulátorů, teď se podíváme trochu více do hloubky, abychom lépe pochopili některá specifika akumulátorů VRLA.

Začneme opět s elektrolytem, který tvoří směs kyseliny sírové (H_2SO_4) a vody (H_2O), zápornou elektrodou z olova (Pb) a konečně kladnou elektrodou z oxidu olovičitého (PbO_2).

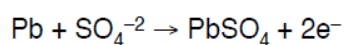
V elektrolytu se vyskytují ionty SO_4^{-2} a H^+ .

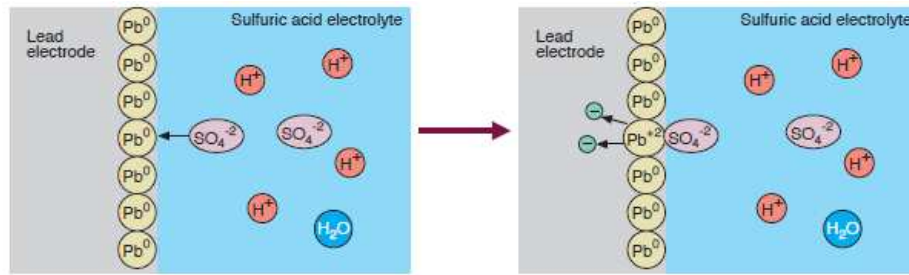


Obr.:13 - Lázeň po vložení elektrod [12]

3.2.1 Záporná elektroda Pb

Olovo musí odevzdat záporné elektrodě dva elektrony, aby se mohlo spojit s SO_4 a vytvořit síran olovnatý PbSO_4 . Tímto způsobem získává elektroda s povrchem z houbovitého Pb záporný náboj.

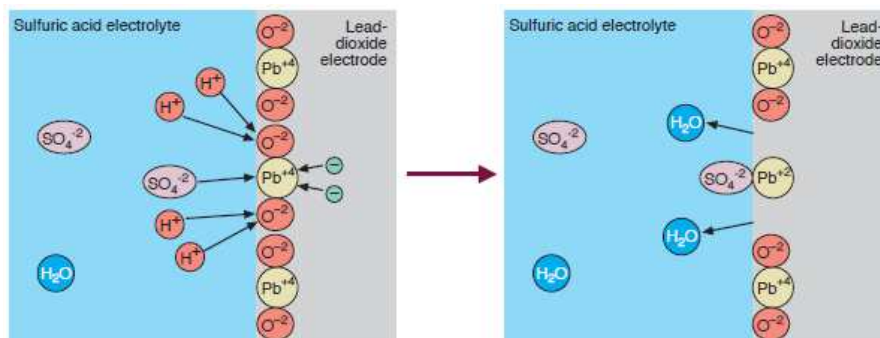
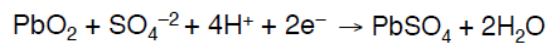




Obr.:14 - Hlavní reakce na záporné elektrodě [12]

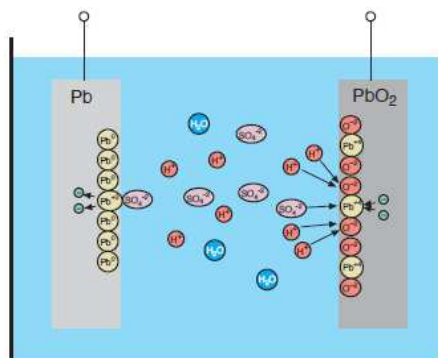
3.2.2 Kladná elektroda PbO₂

Na elektrodě ze síranu olovičitého probíhají v podstatě dvě hlavní reakce. Olovo přijme z elektrody dva elektrony a spojí se s iontem SO₄⁻² aby vytvořilo molekulu PbSO₄ a tím získá elektroda kladný náboj. V elektrolytu zbydou vodíkové ionty, které se spojí s ionty kyslíku a vytvoří molekulu vody.



Obr.:15 - Hlavní reakce na kladné elektrodě [12]

Povšimněme si, že sumární výsledek reakce je tedy již po vložení elektrod do elektrolytu stejný, jako při vybíjení. Bez přítomnosti vnějšího elektrického obvodu se reakce takřka zastaví po plném nabití obou elektrod, čímž je definováno napětí článku.



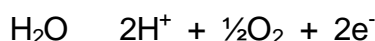
Obr.:16 - Hlavní reakce na obou elektrodách [12]

Naopak, pokud připojíme vnější spotřebič, bude reakce probíhat tak dlouho, dokud bude v elektrolytu dostatek kyseliny sírové (H_2SO_4).

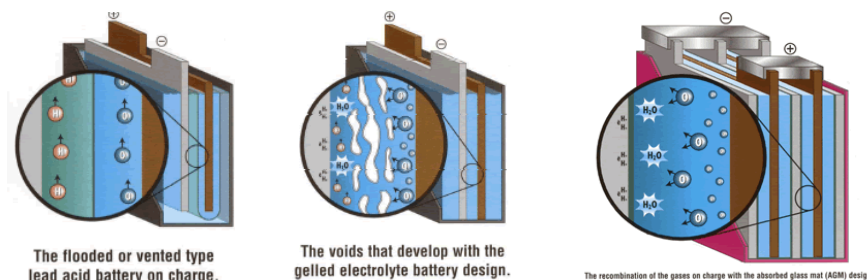
Přiložíme-li na svorky článku zdroj patřičného napětí, bude děj probíhat pozpátku, H_2SO_4 bude vznikat na povrchu obou elektrod, který postupně získá původní složení, tedy Pb na záporné, PbO_2 na kladné elektrodě. Na kladné elektrodě se mimo to bude spotřebovávat voda. Odběr vody i generace H_2SO_4 mají za následek postupné zvyšování hustoty elektrolytu (odebíráme lehčí složku H_2O a dodáváme hmotnější H_2SO_4). Děj se zastaví v bodě, kdy spotřebujeme všechno PbSO_4 z povrchu elektrod, nebo všechnu **vodu** z elektrolytu.

3.2.3 Rekombinace

Výše popsané ale samozřejmě probíhá i u zaplavených článků. Proces, kterým jsou VRLA akumulátory, a jejich chemie výjimečné je rekombinace. Na kladné elektrodě se již v průběhu nabíjení, obzvláště pak v posledních stádiích nabíjení generuje kyslík.



U akumulátoru se zaplavenými elektrodami by kyslík vystoupal vzhůru elektrolytem a unikl do ovzduší, ve VRLA je ale kyslík lapen v pórech separátoru či gelu a putuje směrem k záporné elektrodě.



Obr.:17 - Porovnání proudění plynů v klasickém, Gelovém a AGM akumulátoru [6]

Kyslíkový cyklus vybějí zápornou elektrodu, neboť na jejím povrchu přetváří Pb na PbSO_4 , spotřebovává H_2SO_4 a generuje H_2O .



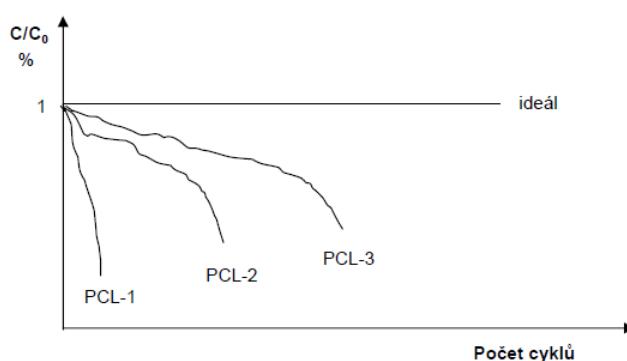
Jelikož se jedná o procesy doprovázející nabíjení, je PbSO_4 vzniklý rekombinací ihned přeměněn zpět na Pb.



Poměrně značná míra dodané energie je tedy v posledních fázích dobíjení přeměněna na teplo. Zvýšená teplota pak podporuje sulfataci záporné elektrody.

3.3 Degradční procesy VRLA - PCL

Často nehovoříme o degradačních procesech jako takových, ale o hlavním příznaku degradace článku, tedy předčasné ztrátě kapacity. V tomto kontextu je zažitá zkratka PCL z anglického „Premature Capacity Loss“, kterou budeme v dalším textu používat. Předčasné selhání je obzvláště při hlubokém cyklování bezúdržbových baterií, tak častý jev, že jsou pro jeho jednotlivé typy přímo stanovené kategorie. Tato problematika je velmi dobře popsána například panem Bačou [4].



Obr.:18 - Charakter jednotlivých forem PCL [4].

3.3.1 PCL-1

Koroze pozitivní mřížky byla u akumulátorů se zaplavenými elektrodami značně omezena zvýšeným obsahem antimonu (5%). Kvůli požadavku na nízkou úroveň plynování byl ale u VRLA nahrazen antimon kalcium. Při hlubokém cyklování takového článku docházelo k velmi brzké ztrátě kapacity, za jejíž příčinu byla označena koroze kladné mřížky, tedy vytvoření vrstvy oxidů s vysokým odporem na rozhraní mřížky a pozitivní aktivní hmoty.

3.3.2 PCL-2

Jako příčina efektu PCL-2 je opět označováno rozhraní pozitivní aktivní hmoty a mřížky, ale tentokrát trochu z jiného pohledu. Během nabíjení a vybíjení článku dochází k rozpínání a opětovnému smršťování pozitivní aktivní hmoty (PAM). Při hlubokém cyklování tedy docházelo k postupnému rozrušování PAM a mechanické ztrátě kontaktu PAM se mřížkou. Tento problém byl značně omezen použitím přítlaku kolmo na plochu elektrod, což bylo obtížné, protože separátory AGM ze skelných vláken jsou silně stlačitelné a tak docházelo k vytlačení elektrolytu místo stlačení elektrod. Bylo tedy potřeba vyvinout zvláštní separátory.

3.3.3 PCL-3

Při specifických nasazení v hybridních vozidlech byl pozorován další jev předčasné ztráty kapacity. V hybridním vozidle pracuje akumulátor v režimu HRPSoC (High Rate Partial State of Charge), tedy akumulátor je zatěžován vysokými proudy, a takřka nikdy není zcela dobit. Nejedná se o klasické cyklování a projevuje se opět zvýšená míra sulfatace článku.

3.3.4 PCL - Další příčiny

Výše popsané příčiny předčasné ztráty kapacity byly specifické tím, že baterie byly provozovány předepsaným způsobem a i tak selhaly předčasně. Mimo ně ale samozřejmě existuje celá řada dalších, asi nejpodstatnější je dehydratace. Bude-li baterie provozována při vyšším napětí než je specifikováno, velmi rychle ztratí vodu z elektrolytu a daný článek prudce zvýší svůj vnitřní odpor, čímž je celá baterie znehodnocena. Mimo to se také často hovoří o depolarizaci záporné elektrody, která má za následek zvýšení udržovacího proudu a zvýšenou korozi mřížky kladné elektrody. Tato problematika bude blíže probrána v kapitole zaměřené na regeneraci.

4 Regenerace olověných akumulátorů

Je hned několik publikovaných postupů k regeneraci olověných akumulátorů, pokusím se zmínit alespoň ty nejzajímavější, které se mi podařilo dohledat. Ne všechny jsou bohužel vhodné pro aplikaci na VRLA bateriích.

4.1 Prvotní diagnostika baterie

Než začneme uvažovat o oživení baterie, která vykazuje sníženou kapacitu, je dobré podniknout její zběžné ohledání a tak určit zdali je vůbec vhodným kandidátem. Pokud má jeden ze článků baterie se zaplavenými elektrodami nápadně nižší hladinu elektrolytu než ostatní, je pravděpodobné, že z článku elektrolyt uniká a můžeme přejít rovnou k ekologické likvidaci dotyčné baterie. Pokud baterii mírně dobijeme a po odstavení naměříme snížené napětí o cca 2 - 2,5V je pravděpodobné, že má baterie jeden vyzkratovaný článek a můžeme opět přejít k likvidaci. Naopak dobrým znamením je, pokud se hustota ani hladina elektrolytu jednotlivých článků příliš neliší a baterie má napětí nad 1,7 V na článek.

Pokud si u baterie se zaplavenými elektrodami chceme ověřit úroveň sulfatace, podrobíme baterii standardnímu nabíjení a po dosažení plného nabití zkontrolujeme hustotu jednotlivých článků. Při velké míře sulfatace se jmenovité hustoty (1,28 dle typu článku) zdaleka nedosahuje ani při úplném nabití. Tento postup sice nelze aplikovat u baterií VRLA, lze ale provést jinou diagnostiku. Baterie s velkou mírou sulfatace začínají plynovat mnohem dříve než při plynovacím napětí. Předčasné plynování můžeme identifikovat poslechem, či zvýšeným zahříváním baterie, či některého z článků. Často se setkáme s tím, že se nadměrně zahřívá právě jeden ze článků baterie, to je způsobeno výrazným zvýšením jeho vnitřního odporu (proud prochází celou baterií, ale napětí se mezi články rozloží dle vnitřních odporů článků a tak se praktický celý dodávaný výkon využije na rozklad vody daného článku, protože napětí na článku bude mnohem vyšší než plynovací napětí).

Mezi profesionální nástroje průběžné diagnostiky VRLA pak patří především měření vnitřního odporu článku. Lze se orientačně řídit hodnotami udávanými výrobcem v katalogových listech, bohužel ale většinou výrobce neudává přesnou metodiku měření a proto je lepší měřit vnitřní odpor meziročně již od nasazení baterie stále stejným přístrojem.

4.2 Chemická desulfatace

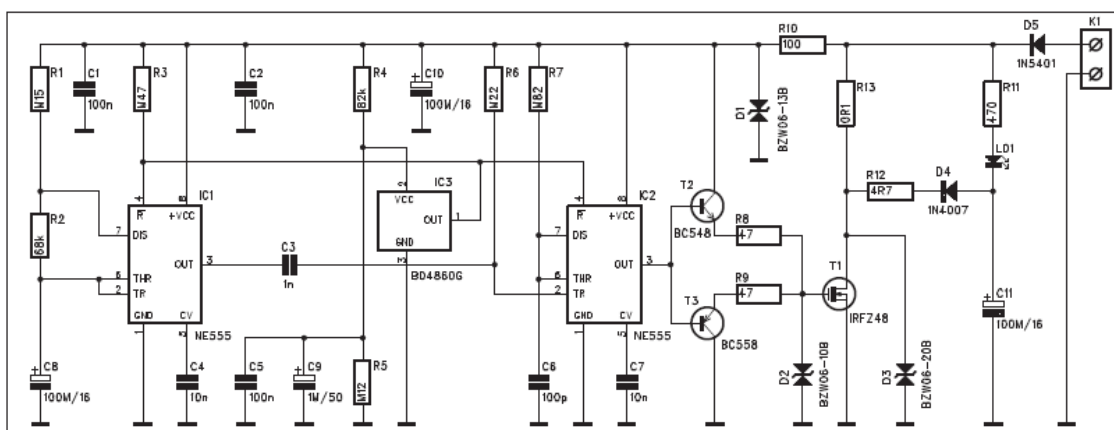
Chemická desulfatace je proces, kdy do elektrolytu baterie přidáme aditivum EDTA, či podobné, které odstraní z elektrod vrstvu $PbSO_4$. Nevýhodou tohoto postupu je, že $PbSO_4$ spolu s částí aktivní hmoty odpadá na dno baterie a neúčastní se už dalších procesů. Výsledkem tedy může být dočasné zvýšení kapacity baterie za cenu snížení její životnosti. Dalším neduhem tohoto postupu je, že elektrolyt zůstane po aplikaci aditiva zředěný (odbourané $PbSO_4$ se nikdy nepřemění zpět na H_2SO_4) a je tedy třeba manuálně upravit koncentraci elektrolytu.

4.3 Elektrochemická desulfatace

Na trhu se vyskytuje celá řada zařízení, která tvrdí, že aktivují, či regenerují olověné baterie. Myšlenka, na které se ale tvůrci shodnou, je použití strmých nabíjecích pulzů střídaných s vybíjecími.

4.3.1 Aktivátory

U levnějších „aktivátorů“ pro použití například přímo ve voze u autobaterie pak jde většinou jen o strmé vybíjecí pulzy. Dobrým příkladem takového aktivátoru je zapojení z časopisu Amatérského Radio z roku 2007.

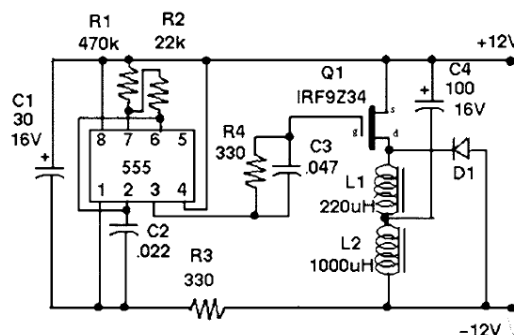


Obr.:19 - Aktivátor olověných akumulátorů[1]

Funkce výše uvedeného aktivátoru je až triviální. IC1 – tedy první časovač NE555 vytváří prodlevu 20s mezi jednotlivými vybíjecími pulzy, jejichž délku ($100\mu s$) určuje IC2 – opět NE555. Jednou za dvacet sekund tedy na $100\mu s$ sepne tranzistor T1 odpor R13 [0.1Ω], na kterém je bez užitku mařena odčerpaná energie. Dle autora dosahují proudové vybíjecí pulzy až 100A. Obvod obsahuje ochranu proti přepólování (D5) a úplnému vybití baterie (IC3).

4.3.2 Desulfátor dle Alastair Couper

Osobou zodpovědnou za rozšíření myšlenky elektrochemické desulfatace mezi technickou veřejnost je Ing. Alastair Couper, který již v roce 2000 poskytl v časopise Homebrew [7] jednoduché zapojení jehož princip dle svých vlastních slov odvodil z patentů IBM a několika dalších komerčních společností. Motivací mu byla stále klesající kapacita baterií v jeho ostrovní solární elektrárně. Uveďme si nyní schéma a funkci tohoto zapojení.



Obr.:20 - Shéma zapojení jednoduchého desulfátoru dle Alastair Couper [7]

Srdcem obvodu je opět až notoricky známý časovač 555, který spíná tranzistor Q1. V době kdy je Q1 uzavřen se pomalu nabíjí kondenzátor C4 přes cívku L2. Tranzistor Q1 je otevřen na cca 50 ms a tím se vytvoří cesta, kterou prochází proud do cívky L1. Po opětovném uzavření Q1 musí cívka L1 předat získanou energii a tak využije cesty přes diodu D1.

Výsledkem jsou dlouhé depolarizační pulzy a velmi strmé a krátké pulzy nabíjecí, které dle autora brání další sulfataci a postupně odbourávají sulfát již vytvořený. Tento obvod je navržen pro nasazení „In-line“ tedy bez odstavování akumulátoru z akumulátorové baterie.

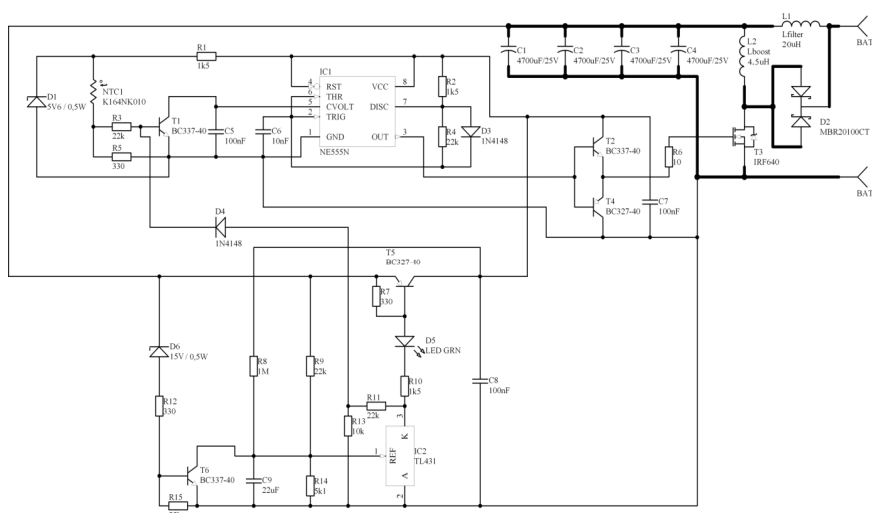
Obvod lze snadno upravit. Pokud bychom chtěli osamocenou baterii v průběhu desulfatace dobýt vypustíme z obvodu rezistor R3 a paralelně k C1 připojíme zdroj pro kondiční dobíjení. Záměnou několika součástek je pak možno obvod upravit pro nasazení na 24V baterii.

Toto zapojení má mimochodem tu výhodu, že energii odčerpávanou z baterie během vybíjecích pulzů vrací s jistou ztrátou zase zpět ve strmých pulzech nabíjecích.

4.3.3 Desulfátor Matěje Gáluse

Ing. Matěj Gálus je autorem dalšího zapojení, které vychází z Couperova návrhu, je možné ho sestavit z běžně dostupných komponent a má být výrazně účinnější. Podobně jako Couperův desulfátor je i tento primárně určen k nasazení „přímo v poli“ tedy k zapojení přímo na svorky baterie

kteřá je součástí záložního systému, či úložiště FVE bez nutnosti jejího odpojení. Navíc má některé ochranné funkce, například, desulfátor se spouští až při napětí 13,3V a vypíná při napětí 12,5V takže nehrozí vybití baterie omylem. Dále pak vzhledem k tomu že autor zamýšlel použití pasivního chladiče na výkonových prvcích, obsahuje zařízení zápornou zpětnou vazbu, která začne omezovat produkované pulzy při dosažení cca 50°C. Dle tvrzení autora mohou krátké a strmé nabíjecí pulzy dosahovat až 30A (špičkově) a na svorkách baterie s velkou mírou sulfatace je prý možno naměřit až 100V, přičemž špičkové napětí má postupně klesat s klesající úrovní sulfatace a tím i vnitřního odporu. Frekvence, na které přístroj pracuje je 6kHz.



Obr.:21 - Vylepšené zapojení desulfátoru dle:[17]

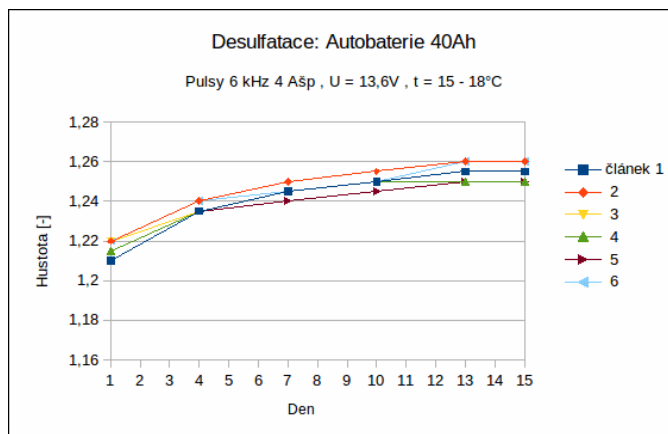
Desulfátor Matěje Gáluse má mimo jiné i tu výhodu, že má velkou uživatelskou základnu. Pan Gálus zapojení i výsledky obnovy kapacity několika akumulátoru publikoval na webu Mypower.cz [16], kde je jeho desulfátoru věnovaná i podstatná část fóra.

4.3.4 Výsledky Matěje Gáluse

Na tomto místě bych rád ve stručnosti uvedl několik výsledků měření Matěje Gáluse.

4.3.4.1 Autobaterie 12V, 40 Ah, stáří několik let

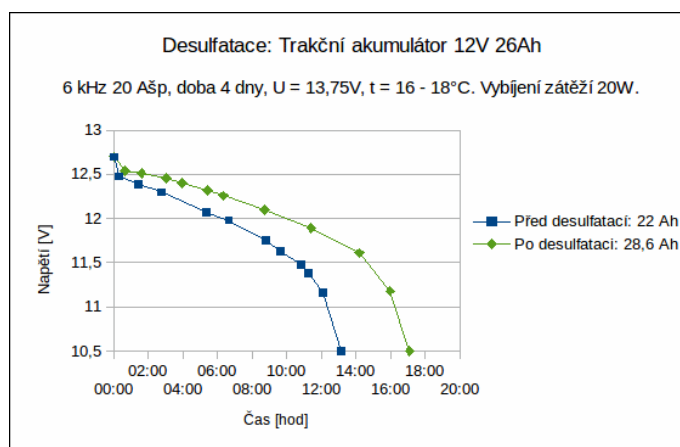
Autobaterie měla i po 24 hodinovém dobití hustotu elektrolytu v rozmezí 1,21 – 1,22 g/cm³ průběh desulfatace vidíme na grafu níže, bohužel nemáme výsledky kapacitních zkoušek před a po desulfataci.



Obr.:22 - Autobaterie 12 V, 40 Ah – Změny hustoty elektrolytu v průběhu desulfatace [16]

4.3.4.2 Trakční VRLA 12V 26Ah, stáří 2 roky

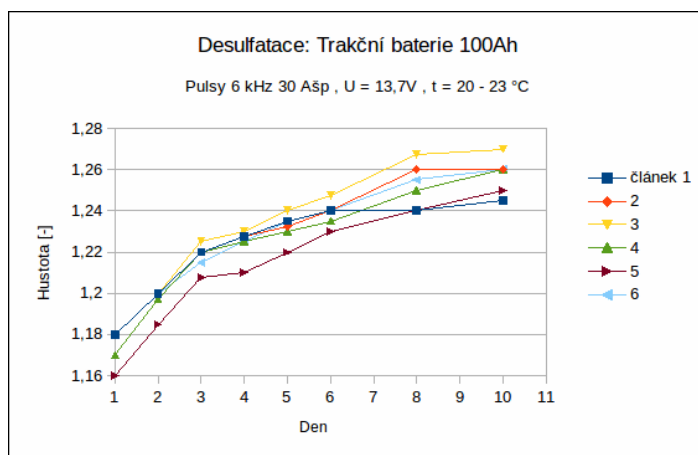
Baterie byla před prvním testem připojena na 24 hodin na stabilizovaný zdroj 13,75V. Výsledky kapacitních zkoušek před a po 4 denní desulfataci vidíme níže.



Obr.:23 - Trakční VRLA 12V 26Ah – Kapacitní zkoušky [16]

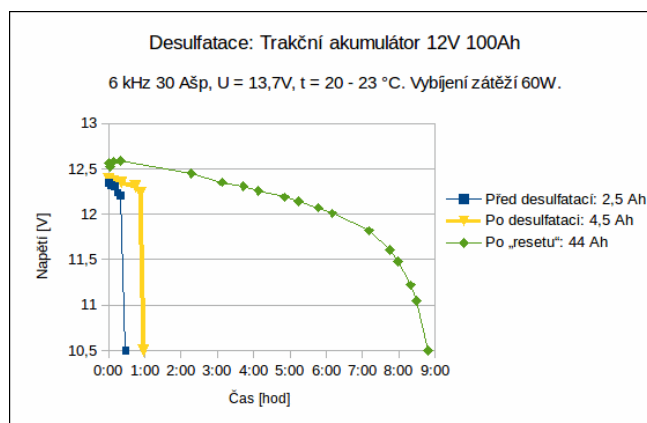
4.3.4.3 Trakční akumulátor 12V 100Ah, stáří 1 rok

Tato baterie měla částečně obnažené desky a v každém z článků chybělo cca 110 ml vody. Průběh desulfatace vidíme níže.



Obr.:24 - Trakční akumulátor 12 V 100 Ah - Změny hustoty elektrolytu v průběhu desulfatace [16]

Ještě zajímavější jsou ale výsledky kapacitních zkoušek. I po té co se hustota elektrolytu vrátila blízko ke své jmenovité hodnotě se kapacita baterie takřka nezměnila. Pan Gálus tedy přikročil k takzvanému „resetu baterie“, tedy postupu kdy celou baterii vybil tak, až byla hustota ve všech článcích nejvýše 1,1 g/cm³. Tento postup se může zdát zvláštní, ale úplného vybití se dříve požívalo při záměrném přepólování baterie. Přepólování baterie se aplikovalo na akumulátorech, které měli výrazně naleptané záporné elektrody. Tím že se role elektrod „vyměnila“ se bývalá záporná elektroda uchránila od dalšího leptání a baterie mohla fungovat dál. Výsledky kapacitního testu před a po „resetu baterie“ můžeme vidět na obrázku níže.

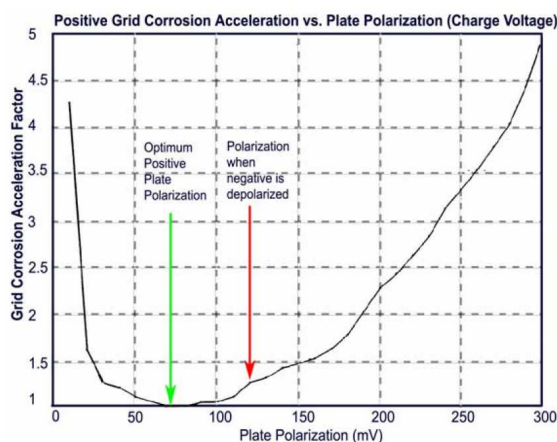


Obr.:25 - Trakční akumulátor 12 V 100 Ah – Kapacitní zkoušky [16]

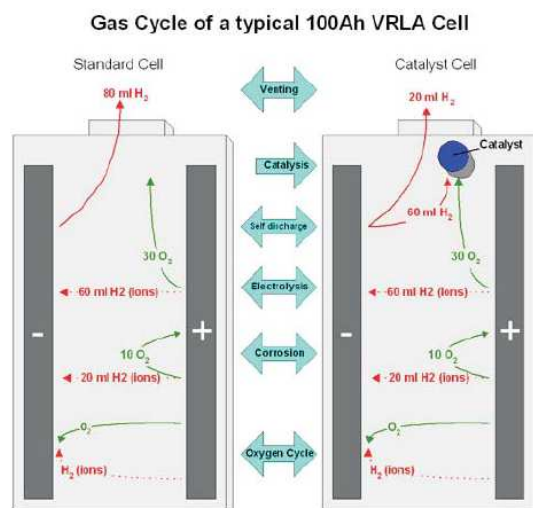
4.3.5 Rehydratace VRLA a aplikace rekombinačního katalyzátoru

V záložních systémech kde jsou nasazeny stovky 2 V článků, které jsou udržovány na tak zvaném „Float Voltage“ se často projevuje depolarizace záporné elektrody a s ní spojená ztráta kapacity celé akumulátorové baterie a její předčasné selhání. V kapitole věnované chemickým procesům VRLA jsme nastínili, že rekombinací kyslíku na záporné elektrodě se elektroda vybíjí (depolarizuje) a navíc se zahřívá. Již jsme si neřekli, že i pouhým vložením olova do H_2SO_4 se generuje malé množství vodíku. Vědce ze společnosti Philladelphia Scientific již v devadesátých letech napadlo, že by bylo dobré, kdyby rekombinace probíhala i mimo plochu záporné elektrody. Toto má dle Philladelphia Scientific několikery efekt. Pokud můžeme rekombinovat přímo v prostoru nad elektrodami, sníží se samovybíjení záporné elektrody, sníží se úbytek vody a objem vodíku opouštějícího bez užitku články, sníží se koroze kladné elektrody a prodlouží se životnost článku.

Během kondičního nabíjení je napětí „Float Voltage“ typicky voleno o 100 mV vyšší, než je napětí plně nabitého článku naprázdno, aby se vynahrádily ztráty článku a článek zůstal plně nabit. Depolarizace záporné elektrody v tomto případě znamená posun o pouhých 30 mV blíže ke kladným hodnotám. Již v tomto bodě se záporná elektroda začne pomalu vybíjet. Na to reaguje řídicí systém, který aplikuje vyšší napětí, neboť článek vykazuje vyšší napětí na prázdno. Výsledkem je příliš velká polarizace kladné elektrody, která podporuje její korozi a generuje ještě více kyslíku, který opět rekombinuje na záporné elektrodě a tu ještě více vybíjí. Samozřejmě se zvyšuje i objem plynů opouštějících články, takže článek ještě rychleji ztrácí vodu, čímž se opět zvyšuje jeho odpor. Touto kladnou zpětnou vazbou.



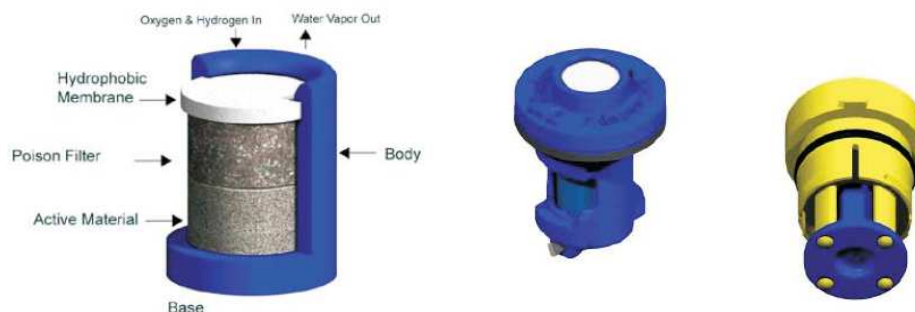
Obr.:26 - Závislost akcelerace koroze mřížky na polarizaci kladné elektrody[19]



Obr.:27 - Plynový cyklus běžného 100Ah článku na kondičním dobíjení a článku s katalyzátorem[25]

4.3.5.1 VRLA katalyzátor Philladelphia Scientific

VRLA katalyzátor představuje tableta ze vzácných kovů, umístěná pod víkem článku, nebo v otvoru pro ventil. Paradoxem je, že již před cca 100 lety představil Tomas Alva Edison svojí verzi olověné baterie, ve které používal ke zvýšení rekombinace plynů právě katalyzátor ze vzácných kovů.



Obr.:28 - Vlevo popis katalyzátoru, vpravo dvě různá provedení ventilu s katalyzátorem[25]

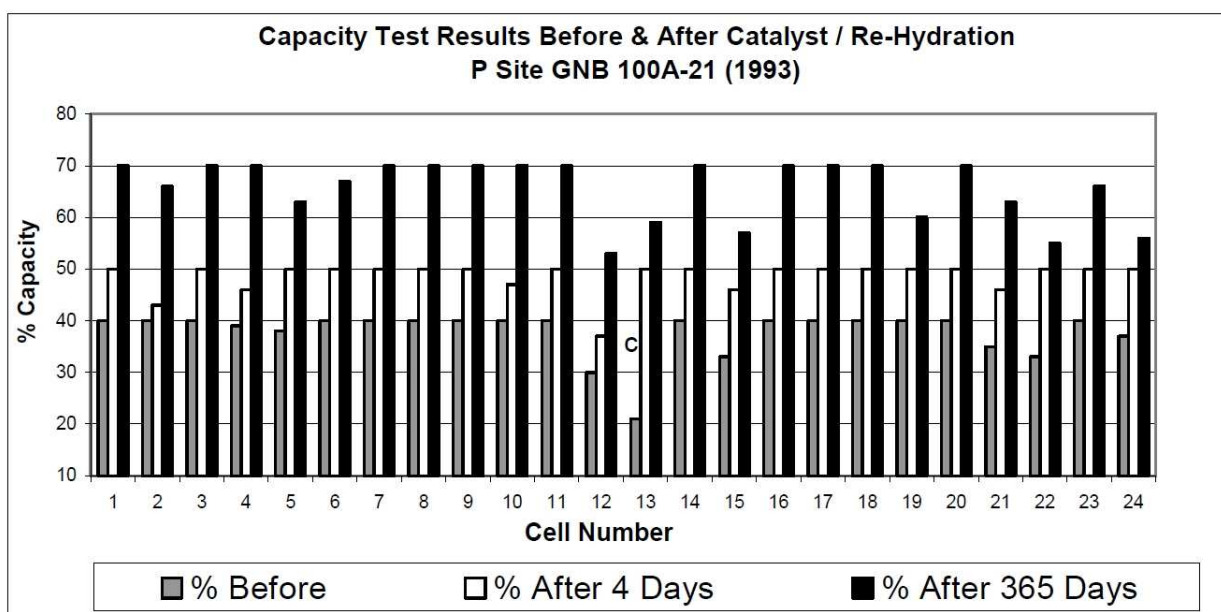
4.3.5.2 Battery Research and Testing, Inc.

Battery Research and Testing je společnost která se dlouhodobě zabývá regenerací akumulátorových baterií a úzce spolupracuje s Philladelphia Scientific. Spoluzakladatel Battery Research and Testing Peter DeMar, publikoval hned několik výsledků aplikací katalyzátorů a rehydratace článků na velkých záložních systémech. Je důležité zdůraznit, že se jedná o stacionární systémy, ve kterých jsou řetězce (stringy) baterií udržovány kondičním dobíjením, nemůžeme tedy

očekávat podobné výsledky u baterií s cyklickým zatěžováním. Nicméně u baterií s cyklickým zatížením je produkce plynů vyšší, je tedy pravděpodobné, že životnost takto zatížených akumulátorů by se také prodloužila. Uvedme si teď několik „field testů“ prezentovaných na konferenci Battcon v roce 2002 a 2008.

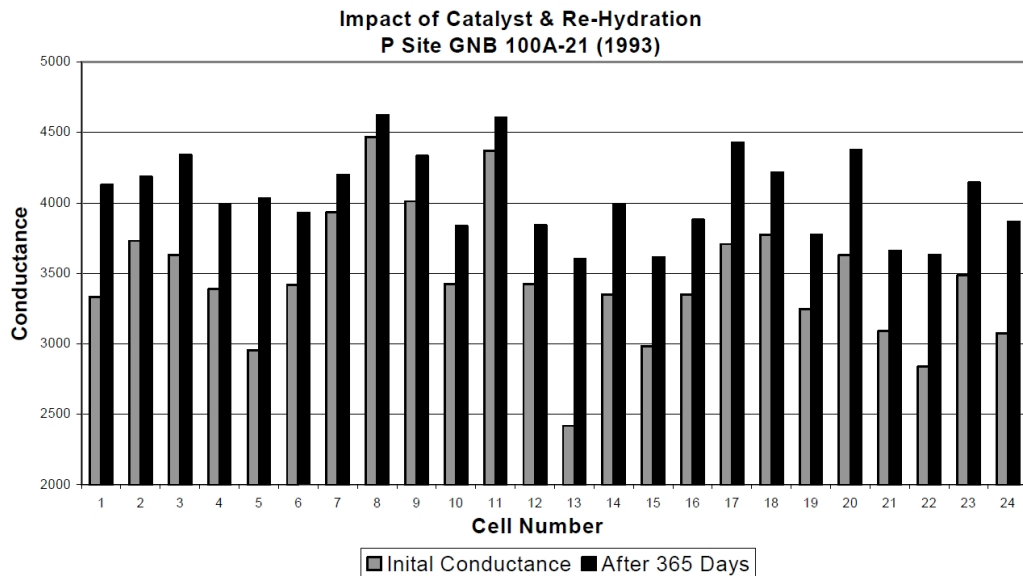
4.3.5.2.1 Site P

Akumulátorová baterie záložního napájení byla roku 1993 složena ze 24 VRLA AGM článků GNB 100A-21 (celkem 30kWh). Při inspekci cca v roce 2000 se zjistilo, že má baterie s dvacetiletou životností už jen 40% kapacity. S akumulátory bylo přitom zacházeno přesně dle pokynů výrobce. Akumulátorovna byla temperována a o baterie se staral automatický systém. Již 4 dny po doplnění chybějící vody a instalaci katalyzátorů se kapacita akumulátorové baterie zvýšila na 50% nominální hodnoty. Při opětovném měření po roce od rehydratace a nasazení rekombinačních katalyzátorů dosáhla kapacita dokonce 70% nominální hodnoty, což naznačuje, že se nejedná o dočasné, ale naopak dlouhodobé zlepšení stavu a zabránění další degradaci.



Obr.:29 - Site P – kapacita před zásahem, čtyři dny po instalaci a po roce [10]

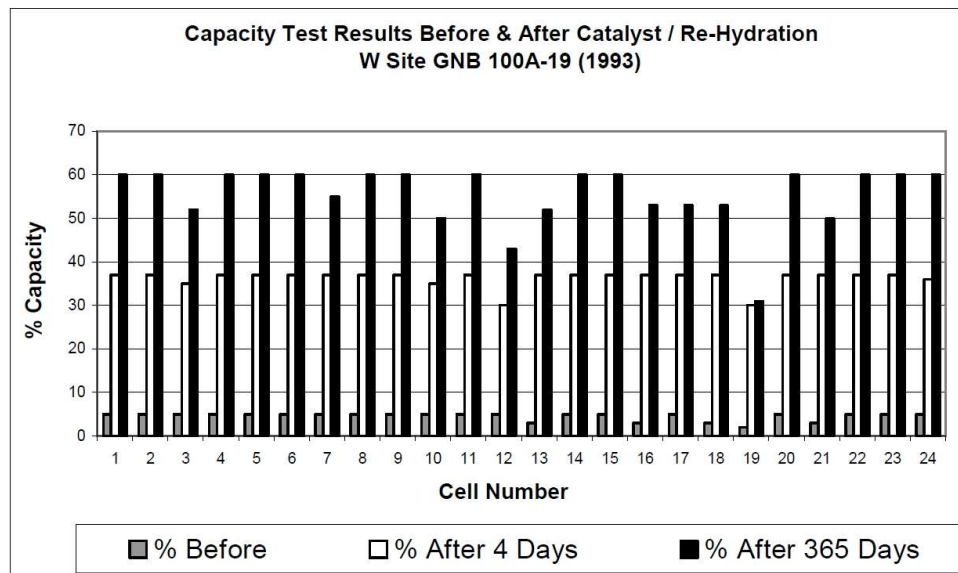
Zajímavá je také změna vnitřního odporu respektive nárůst vodivosti jednotlivých článků. Tento parametr je velmi důležitý, neboť při kondičním dobíjení (Float charge) se napětí na jednotlivých člancích řetězce rozdělí v poměru jejich vnitřního odporu.



Obr.:30 - Site P – vnitřní vodivost článků před zásahem, jeden ro od instalace [10]

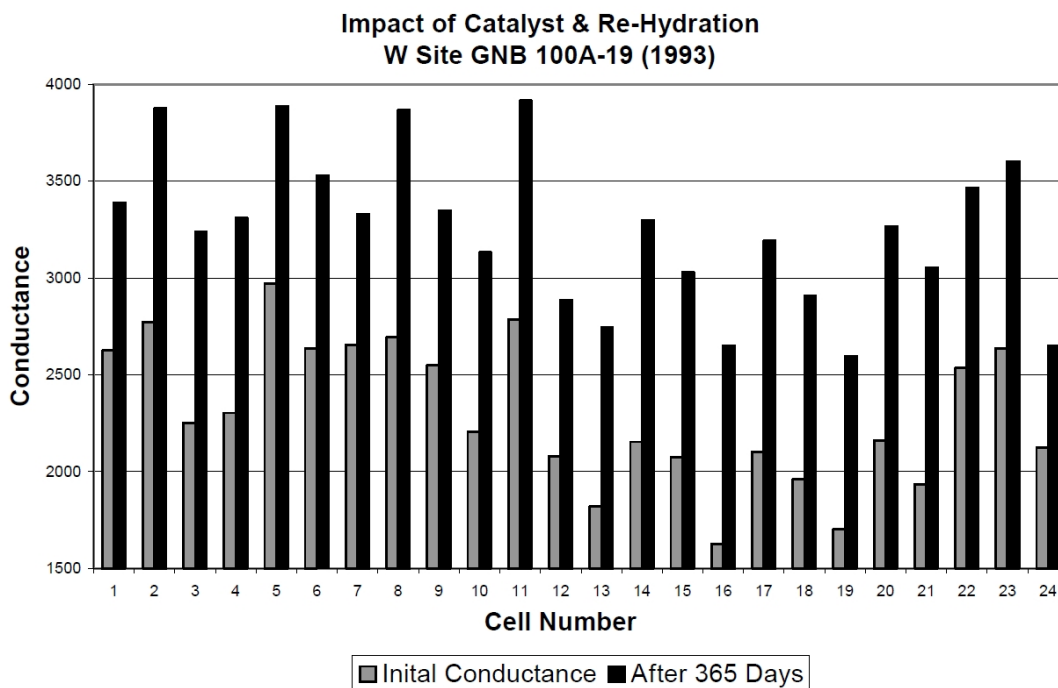
4.3.5.2.2 Site W

Ještě výraznějšího zlepšení dosáhl DeMar na stanovišti W. Složením i umístěním je toto stanoviště podobné stanovišti P. Jedná se o akumulátorovou baterii složenou roku 1993 z 24 kusů 2V článků VRLA AGM GNB 100A-19 (celkem 27kWh). Tato akumulátorová baterie vykazala při kapacitní zkoušce v září 2000 dokonce již jen 5% své nominální kapacity, čtyři dny po proceduře již 37% kapacity a o rok později dokonce 60% původní kapacity.



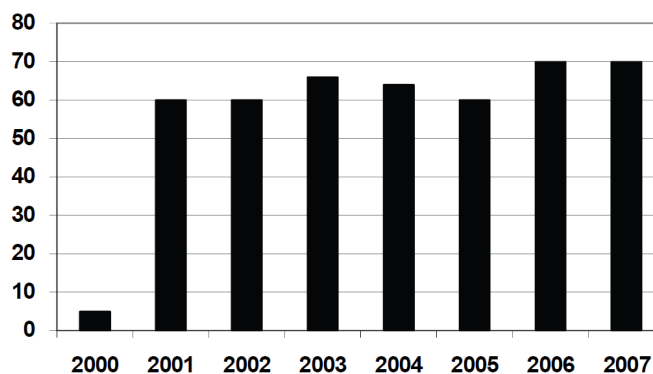
Obr.:31 - Site W - Výsledky kapacitních zkoušek před instalací, 4 dny po zásahu a po roce [10]

Velkého zlepšení dosáhla také vnitřní vodivost článků, což je dobře, neboť se tím snižuje jeho zahřívání při nabíjení a vybíjení.



Obr.:32 - Site P – vnitřní vodivost článků před zásahem, jeden ro od instalace [10]

Baterie byla každý rok znovu podrobena kapacitní zkoušce, což dále dokládá stálost pozitivních efektů procedury. V roce 2005 byla baterie znovu zkontrolována a do všech článků byla doplněna další voda. Proces rehydratace byl při původní akci ještě v plenkách a časem se zjistilo, že vody je potřeba trochu více. Při následující kapacitní zkoušce stoupla kapacita dokonce na 70%.

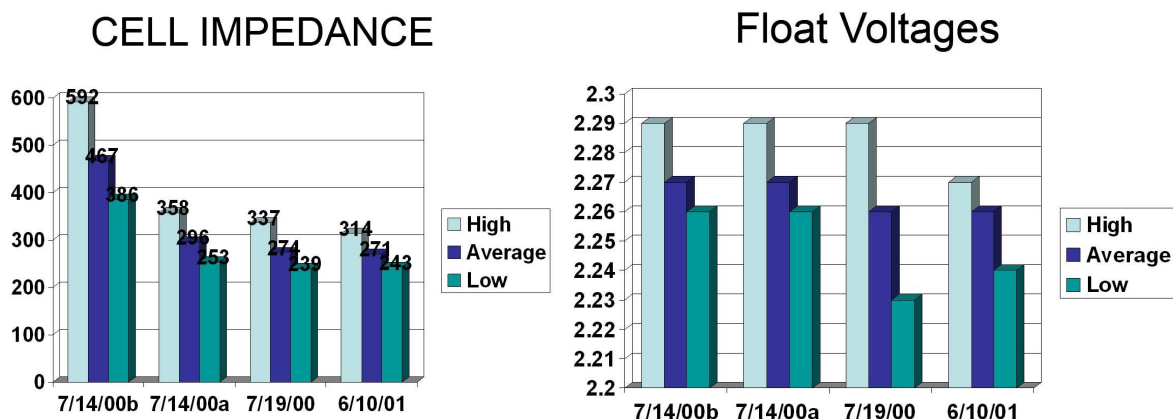


Obr.:33 - Site P - Dlouhodobé výsledky kapacitních zkoušek[9]

4.3.5.2.3 Site I

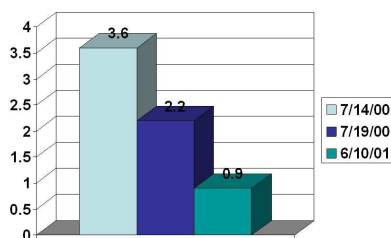
V tomto případě se jedná o akumulátorovou baterii k záložnímu napájení telekomunikační ústředny. Akumulátorovou baterii tvoří 12 kusů 2V článků GNB75-23 (celkem 23,9 kWh). Tentokrát

máme k dispozici průběhy více různých ukazatelů. Můžeme tak pozorovat jak postupně klesá impedance článků, s čímž přímo souvisí i pokles udržovacího napětí a proudu.



Obr.:33 - Pokles impedance článků [$\mu\Omega$], Pokles udržovacího napětí článků [V] [11]

FLOAT CHARGE CURRENT



Obr.:34 - Pokles udržovacího proudu baterie [A] [11]

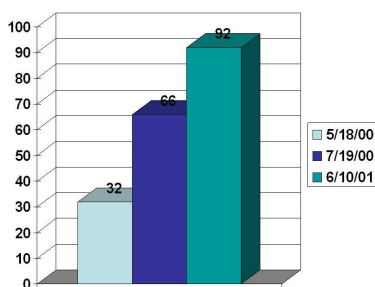
Obzvláště pokles udržovacího proudu je velmi podstatný ukazatel. V režimu „Float charge“ se automatická regulace snaží udržet na každém článku napětí o 100mV vyšší, než je napětí plně nabitého článku naprázdno. Při depolarizaci záporné elektrody se posouvá celé napětí článku k vyšším hodnotám což znamená vyšší napětí na kladné elektrodě a její rychlejší oxidaci. Se zvyšujícím se napětím roste i vývin kyslíku, který rekombinuje na záporné elektrodě, která se tímto ještě více vybíjí, a zahřívá. Samozřejmě současně s těmito ději narůstá i ztráta vody. To že rehydratace článků, a nasazení katalyzátorů opravdu mění polarizaci elektrod, dokládá i další měření.

	July 14, 2000		January 16, 2002	
	Positive	Negative	Positive	Negative
High	+1.3122	-0.9758	+1.284	-0.981
Low	+1.2869	-0.9600	+1.274	-0.971
Average	+1.295	-0.965	+1.278	-0.978

Obr.:35 - Polarizace elektrod před zásahem a s odstupem dvou let [10]

Může se zdát, že rozdíly napětí na jednotlivých elektrodách nejsou velké, připomeňme si ale, že se bavíme o rozložení cca 100mV. Asi nás již nepřekvapí, že po zásahu opět výrazně stoupla kapacita baterie.

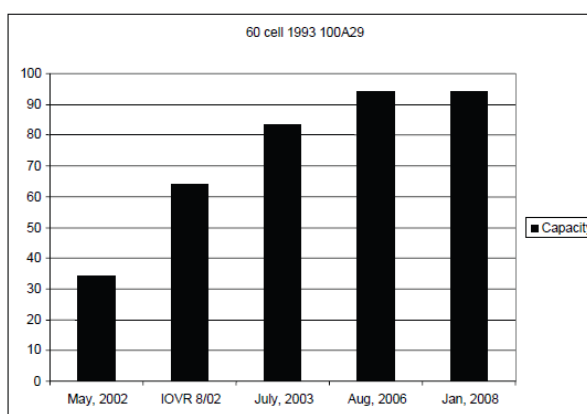
STRING CAPACITY



Obr.:36 - Nárůst kapacity článků [11]

4.3.5.2.4 Další poznatky IVOR+

V roce 2002 se Battery Reserch podařilo získat 60ti článkovou baterii sestavenou v roce 1993, která měla toho času již jen 34% nominální capacity. Po doplnění vody a nasazení katalyzátorů stoupla kapacita na 64%. Další využití baterie bylo pro různé zatěžové testy a pro výukové účely Battery Research. V roce 2003 byla opět provedena další kapacitní zkouška s překvapivým výsledkem 84%, po této zkoušce byla baterie velmi rychle nabita, aby mohla být zapůjčena jako zdroj energie během odstávky jedné elektrárny. V roce 2006 měla být baterie opět zapůjčena a tak byla znovu provedena kapacitní zkouška tentokrát s neuvěřitelným výsledkem 93,9% původní kapacity.

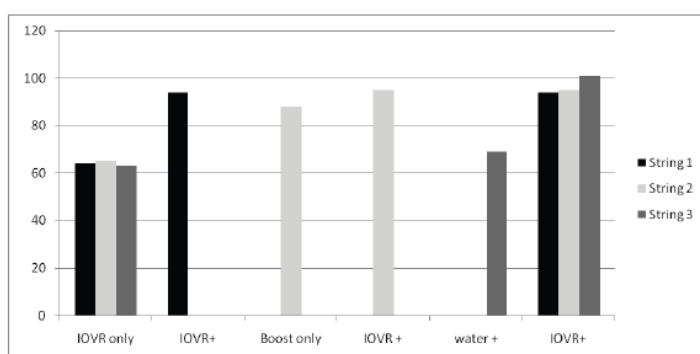


Obr.:37 - Dlohodobý nárůst kapacity testovací baterie [9]

Tímto způsobem se Battery Research podařilo odhalit další důležitou součást postupu pro obnovení kapacity pb akumulátorů a sice rapidní nabití baterie. Battery research nazývá svůj regenerační proces IVOR (Internal Ohnic Value Recovery) a nový postup včetně rapidního dobítí pojmenovali IVOR+. Může se zdát až triviální, že nikoho nenapadlo již dříve baterii rychle dobít, ale

vychází to z aplikace. Float charger pro udržování baterie nebude mít ani kapacitu pro rychlé dobítí, ve stracionárních aplikacích se za normálních okolností vše děje pomalu a s rozvahou (až do výpadku proudu). Navíc se všeobecně má za to, že jak rychlé nabíjení tak bateriím škodí, takže takový efekt nikdo nepředpokládal.

Aby si ověřili zdali je nejvíce důležitým elementem postupu rehydratace, instalace katalyzátoru, či rychlé nabití pořídili si Battery Research další tři baterie z roku 1998 (původně jeden řetězec), na kterých zkoumali efekt každé akce zvlášť.



Obr.:38 - Výsledky jednotlivých částí regenerační procedury [9]

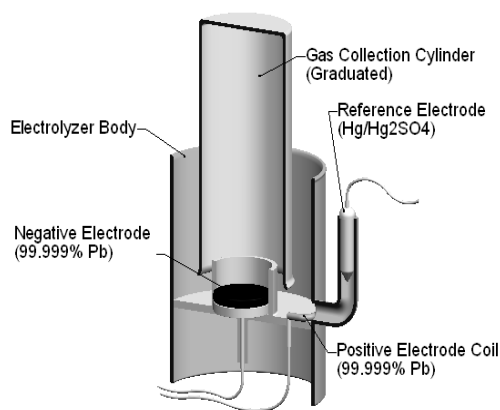
Ve svém příspěvku pro konferenci Battcon 2008 DeMar odhaduje že procesem rehydratace a instalace katalyzátoru bylo oživeno jeho a dalšími společnostmi již asi 80,000 článků.

4.3.5.3 Další výzkum Philladelphia Scientific

Philladelphia Scientific, dále P.S., se problematikou VRLA a vývojem svého katalyzátoru zabývá dlouhodobě a jejich výzkum přinesl několik dalších překvapivých zjištění. U několika článků, které byli opatřeny jejich katalyzátorem se stalo, že katalyzátor neprosto přestal fungovat, i když má mít teoreticky z pohledu rekombinační funkce takřka neomezenou životnost. Postupným zkoumáním bylo zjištěno, že ve článku se vyvíjí sirovodík H_2S .

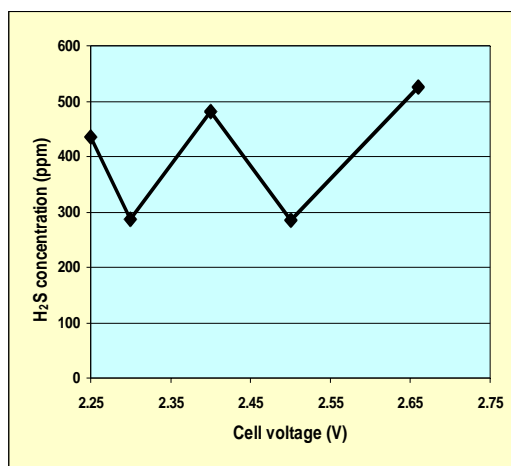
4.3.5.3.1 Výskyt sirovodíku ve VRLA

Nález stop sirovodíku v nefunkčním katalyzátoru byl velkým překvapením. Sirovodík má charakteristický zápach zkažených vajec, a kdyby běžně z akumulátorů unikal, musel by tento zápach provázet všechny akumulátorovny po celém světě. K ověření vývinu sirovodíku ve VRLA člancích byl tedy sestaven jednoduchý přístroj z elektrodami z čistého olova připojený na zdroj stejnosměrného proudu. Mezi elektrody byla nalita čistá H_2SO_4 .



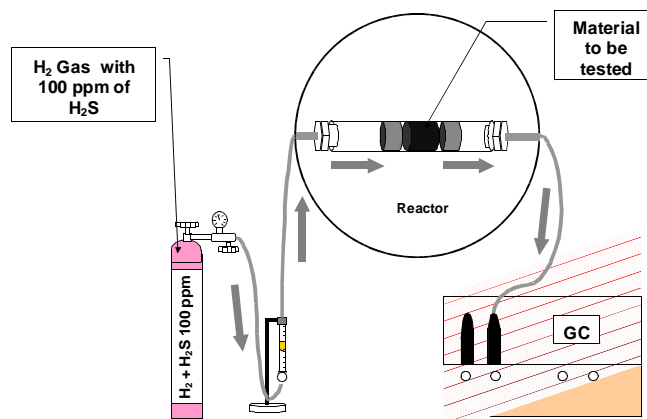
Obr.:39 - Přístroj pro ověření generace sirovodíku v olověných akumulátorech [27]

Nejen že bylo ověřeno, že je na záporné elektrodě vyvíjen Sirovodík, ale navíc bylo zjištěno, že rychlost generace sirovodíku takřka není závislá na přiloženém napětí.



Obr.:40 - Závislost generace sirovodíku na napětí článku [27]

Vzhledem k tomu, že byla potvrzena generace sirovodíku ale zároveň fakt, že sirovodík z článků neuniká, bylo pojata podezření, že sirovodík v baterii opět zaniká. Za účelem ověření této hypotézy bal postaven další aparát, ve kterém byla ověřena absorpční schopnost PbO a PbO₂. Do proudu plynu byl vložen průchozí reaktor, do kterého byl instalován zkoumaný materiál a sledoval se čas potřebný k překonání tohoto materiálu. Tedy za jak dlouho bude sirovodík detekován v plynech opouštějící konec aparatury.



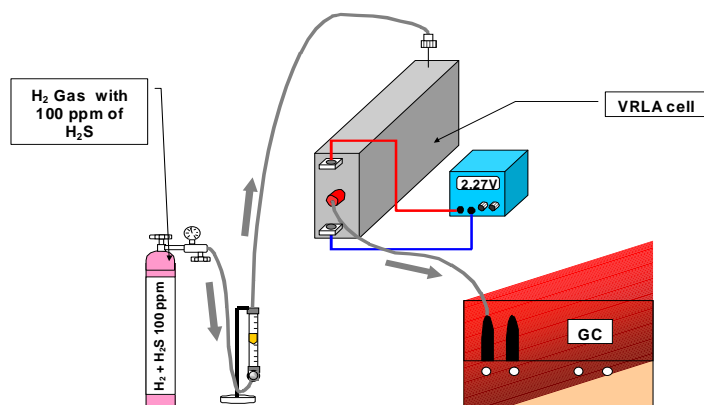
Obr.:41 - Testovací aparatura [27]

Test potvrdil velmi velkou absorpční schopnost PbO_2 i PbO . Výsledky testu jsou uvedeny v následující tabulce:

Test Material	Amount (grams)	Breakthrough Time (minutes)
Empty	0.0	0.01
PbO	2.2	120
PbO_2	2.0	360

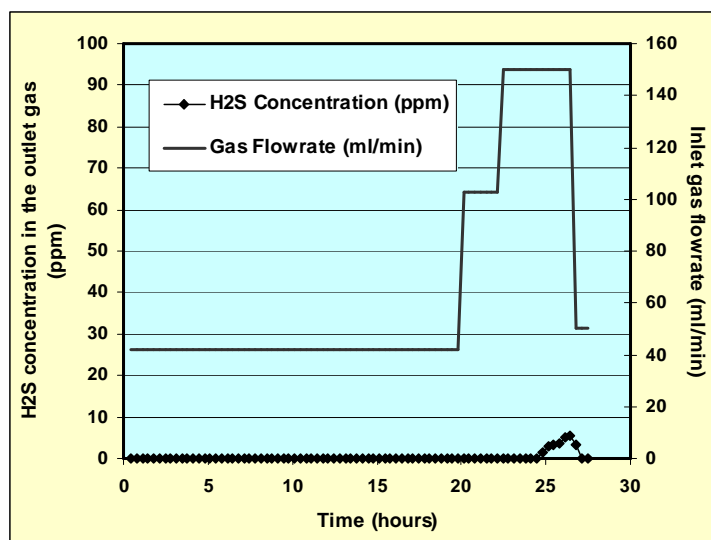
Tabulka 1 – Absorpční schopnost PbO a PbO_2 [27]

Zbývalo ještě ověřit a kvantifikovat absorpční schopnost běžného článku. Za tímto účelem byla pouze mírně upravena testovací aparatura a místo reaktoru byl umístěn skutečný VRLA článek.



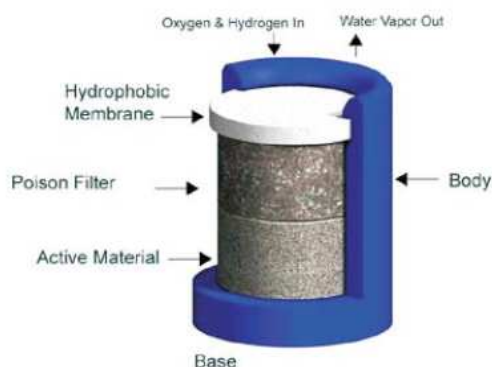
Obr.:42 - Testovací aparatura s použitím reálného článku [27]

Ukázalo se, že absorpční schopnost článku je tak velká, že se sirovodík objevil na výstupu článku až po celých hodinách proudění rychlostí 150 ml/min a i při těchto rychlostech proudění které cca 1000 převyšují rychlost generace sirovodíku v reálném článku, byl jeho obsah ve výstupní proudu plynů jen asi 10 %.



Obr.:43 - Absorpční schopnost reálného článku [27]

Právě kvůli přítomnosti sirovodíku má katalyzátor Microcat® hydrfóní membránu (omezení objemu vstupujícího plynu) a filtr.



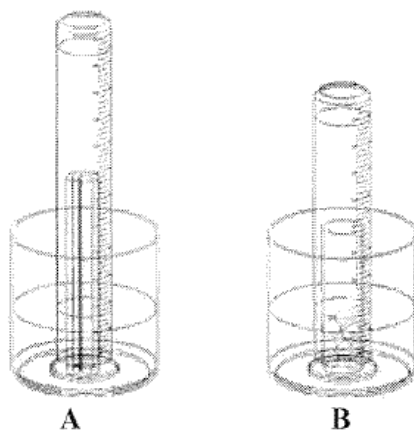
Obr.:44 - Konstrukce katalyzátoru s filtrem [25]

Zajímavou otázkou je: “proč není nasazení rekombinačních katalyzátorů více běžné?”. Philladelphia Scientific poprvé publikovala výsledky nasazení katalyzátorů již na konferenci INTELEC 1996. Odpověď asi není zcela jednoznačná, jedním z důvodů může být, že si P.S. nechala použití katalyzátoru ve VRLA akumulátorech patentovat prakticky na celém světě a sama o sobě tvrdí, že je jediným výrobcem. Brání tak tedy částečně rozvoji této technologie. Jediná společnost, kterou jsem našel a která nabízí baterie opatřené katalyzátorem od Philladelphia Scientific je SEC Baltic.

4.3.5.3.2 Čistota olova pro zápornou elektrodu

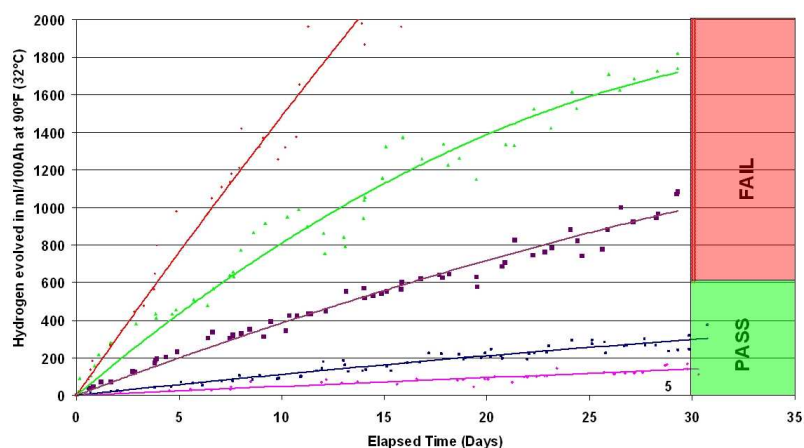
Ve svém příspěvku na konferenci Battcon 2010 poukazuje Philladelphia Scientific na důležitost čistoty olova použitého pro aktivní hmotu záporné elektrody. Jednoduchým testem, který vyvinul Dr. Brian Culpin ověřila P.S. přímou souvislost mezi úrovní generace vodíku na záporné elektrodě a čistotou použitého olova.

Testovaná záporná elektroda se plně nabije mezi dvěma kladnými a po té se umístí do odměrného válce. Odměrný válec se naplní elektrolytem, zakryje hloubkou miskou a vhodným způsobem se vše obrátí „vzhůru nohama“ tak, aby ve válci nebyl žádný vzduch, jen elektroda a elektrolyt. Pak již stačí pozorovat jak se vrchní část válce plní vodíkem a z časového záznamu a kumulativního generovaného objemu určit rychlost generace.



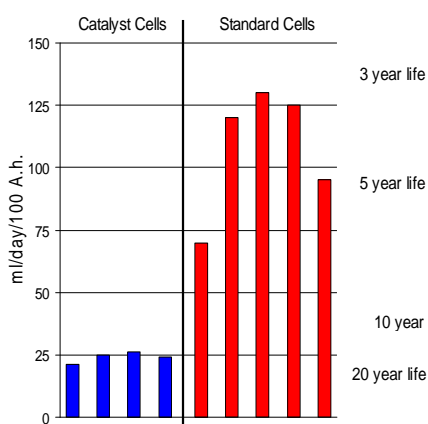
Obr.:45 - Jednoduchá aparatura pro měření množství generovaného vodíku [28]

Bylo otestováno pět záporných elektrod od různých renomovaných výrobců. Výsledky prokázaly, že pouze u dvou z pěti vzorků byla úroveň generace vodíku tak nízká, že by článek mohl dosáhnout své deklarované životnosti. U ostatních byla naopak generace vodíku tak intenzivní, že by způsobila selhání článku vlivem dehydratace (ztráty vody důsledkem generace vodíku) a depolarizace záporné elektrody dávno před dosažením deklarované životnosti.



Obr.:46 - Kumulativní objem plynu generovaný jednotlivými elektrodami [28]

Philladelphia Scientific nabízí tři řešení. Použití primárního olova o čistotě 99,999%, použití extrémě čistého sekundárního olova o stejné čistotě, nebo nasazení jejich katalyzátorů. P.S.dále poukazuje na to, že v dnešní době může být dostupnost primárního olova a velmi čistého sekundárního olova značně problematická z důvodů částečného vyčerpání olověných dolů a environmentálního tlaku a nasazení svých katalyzátorů předkládá jako nejvýhodnější řešení.



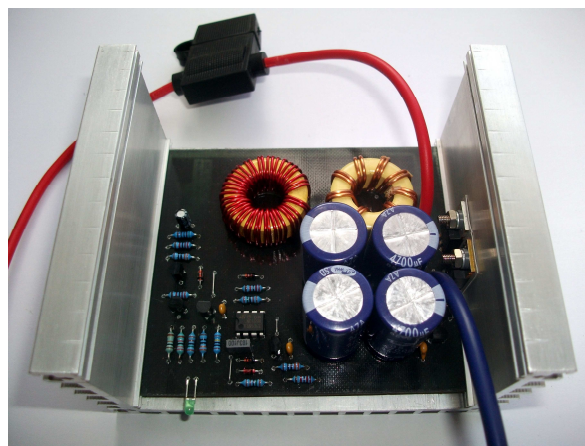
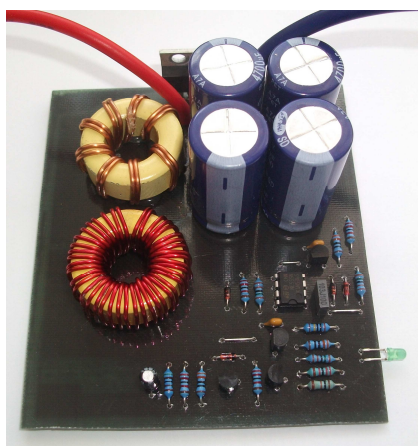
Obr.:47 - Objem plynů opouštějící 100Ah článek připojený na kondiční dobíjení a předpokládaná životnost článků s katalyzátorem a bez katalyzátoru [28]

5 Praktická část

Rozhodl jsem se prověřit metodu elektrochemické desulfatace. Na vědecké úrovni se mi o procesech popisovaných výše nepodařilo mnoho dohledat. Malých recenzí a soukromých výsledků „neobjektivních“ testů je ale na internetu celá hromada. Většina se shoduje na tom, že při dodržení jistých podmínek byli recenzenti schopni „oživit“ baterie, které byly dlouhou dobu odstaveny na 50 – 80% původní kapacity. Bude tedy zajímavé podrobit ucelený soubor baterií serióznímu testování s jedním z oblíbených zapojení.

5.1 Zvolené zapojení

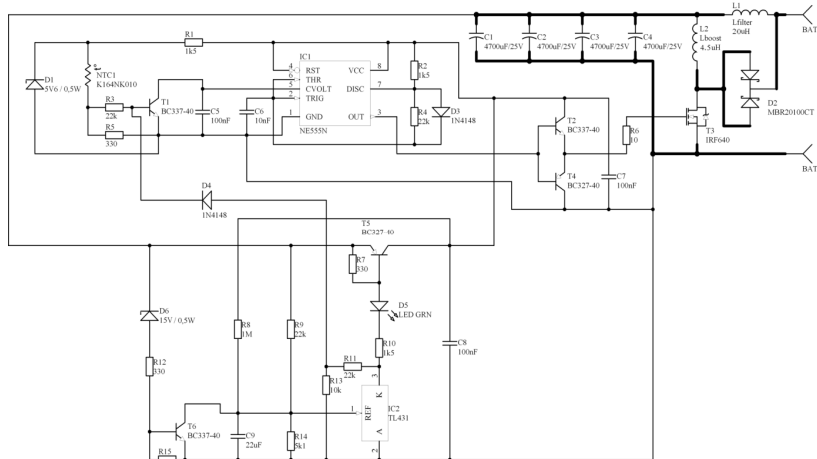
Po důkladném prozkoumání publikovaných zapojení a postupů pro regeneraci olověných akumulátorů jsem se rozhodl ustoupit od návrhu vlastního zapojení a rozhodl jsem se sestrojít zapojení již prověřené mnoha uživateli, s dlouhodobou podporou jeho autora. Z uvedených zapojení jsem si pro testování vybral desulfátor ing. Matěje Gáluse. O desulfátoru bylo pojednáno již v kapitole 4.3.3 a o výsledcích kterých pan Gálus dosáhl v kapitole 4.3.4.



Obr.:48 - Plně osazená deska desulfátoru [17] Obr.:49 - Hotový přístroj i s pasivním chladičem [17]

5.1.1 Konstrukce desulfátoru Matěje Gáluse

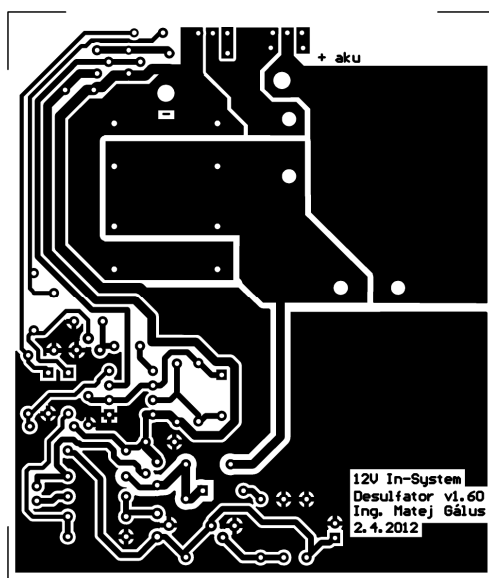
Pan Gálus nabízí na webu Mypower.cz [17] kompletní návod a postup jak vyrobit jeho přístroj krok za krokem, včetně důkladné fotodokumentace, schéma zapojení, seznamu použitých součástek, obrázce pro tvorbu DPS a osazovacího diagramu.



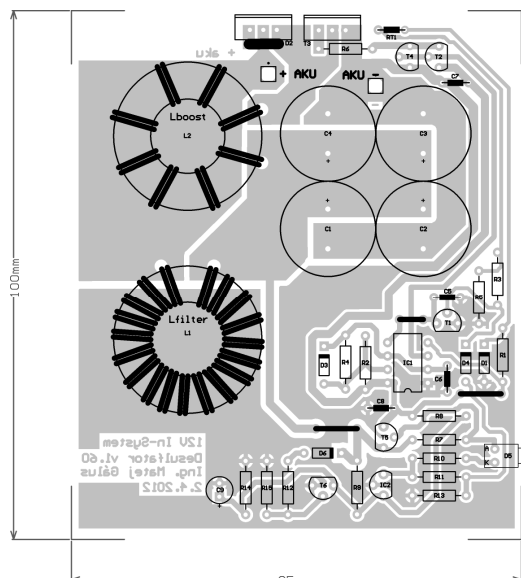
Obr.:50 - Schéma zapojení [17]

Součástka	Typ / hodnota	Množství
C1, C2, C3, C4	4700uF/25V	4
C5, C7, C8	100nF	3
C6	10nF	1
C9	22uF	1
L1	20uH	1
L2	4,5uH	1
R1, R2, R10	1k5	3
R3, R4, R9, R11, R15	22k	5
R5, R7, R12	330	3
R6	10	1
R8	1M	1
R13	10k	1
R14	5k1	1
D1	Zener 5V6 / 0,5W	1
D2	MBR20100CT	1
D3, D4	1N4148	2
D5	LED zelená	1
D6	Zener 15V / 0,5W	1
IC1	NE555N	1
IC2	TL431	1
NTC1	K164NK010	1
T1, T2, T6	BC337-40	3
T3	IRF640N	1
T4, T5	BC327-40	2

Obr.:51 - Seznam součástek [17]



Obr.:52 - Obrazec DPS [17]



Obr.:53 - Osazovací diagram [17]

Potřebné součástky jsem nakoupil v obchodech GES Electronics a GM Elektronik za cca 150Kč. Cívky L1 a L2 se ale bohužel musí navinout ručně. Nejdříve bylo třeba zajistit 2 železoprachová jádra T106-26 o vnějším průměru 27 mm. Ty se dle Matějovi rady vyskytují v 90% PC AT/ATX zdrojů. V každém zdroji je, však toto jádro jen jedno, potřebujeme tedy minimálně dva nefunkční PC zdroje. Po získání jader již stačilo navinout patřičné počty závitů a cívky byly hotové. Na tomto místě bych rád poznamenal, že takřka všechny důležité součástky Matějova návrhu se dají najít v nefunkčním AT/ATX zdroji, což může být velmi příjemné pro řady kutilů.

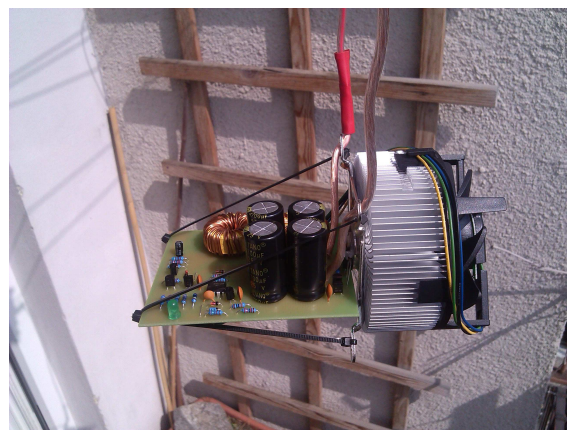
DPS jsem nakonec koupil již hotovou za velmi příjemnou cenu přímo od pana Gáluse. Osazování probíhalo dle standartních postupů, od pasivní součástek k aktivním a od nižších součástek k vyšším. Protože Matějem používaný pasivní chladič je vyráběn na objednávku, rozhodl jsem se

místo něj použít chladič aktivní, původně určený pro PC procesor Intel, Socket 775, kterých jsem měl několik skladem.

Výsledný vzhled mojí implementace sice není tak profesionální, robustní, ale pro testovací účely bohatě vystačí. V případě potřeby by se samorřejmě dal přístroj uzavřít do vhodného obalu.



Obr.:54 - Hotový desulfátor



Obr.:55 - Hotový desulfátor

Výhodou použití aktivního chladiče je, že můžeme chladit nejen výkonové prvky, ale i cívky, které se při chodu přístroje také zahřívají. Po konzultaci s panem Gálusem byl ventilátor chladiče zapojen tak, že se spouští až současně s desulfátorem.

5.2 Soubor testovaných baterií



Obr.:56 - Typický představitel testovaného souboru baterií [20]

Podařilo se mi nashromáždit 16 kusů VRLA baterií podobných vlastností (12V 7-9Ah) a stejných rozměrů s různým stádiem degradace, které jsem se rozhodl podrobit testování. 12 V AGM akumulátory těchto rozměrů (Š x V x H [mm] = 151 x 94 x 65) s konektory Faston F2 představují jeden z nejběžnější typů akumulátorů používaných v osobních záložních zdrojích pro kancelářskou techniku. Níže uvedená tabulka zachycuje stav vzorků před započítím testování.

Číslo vzorku	Výrobce	Model	C20 [Ah]	U [V]	Nasazení	Uskladnění	Datum výroby	Země původu	Příznaky dehydratace a masivní sulfatace
01	Exide Industries Limited	EP 1234W	9	2,32	Ups 2005-2012	volně	2003	Indie	mírně nafouklá
02				8,38	Ups 2005-2012	volně	08-2004	Indie	chrastí, nafouklá, mírně popraskaný plast
03				2,33	Ups 2005-2012	volně	08-2004	Indie	mírně nafouklá, mírně popraskaný plast
04				15,62	Ups 2005-2012	ups trickle	08-2004	Indie	nic
05				15,37	Ups 2005-2012	ups trickle	08-2004	Indie	nic
06				7,65	Ups 2005-2012	volně	08-2004	Indie	málo nafouklá, málo popraskaný plast
07				1,25	Ups 2005-2012	volně	12-2005	Indie	málo nafouklá, málo popraskaný plast
08				14,08	Ups 2005-2012	ups trickle	08-2004	Indie	chrastí
09	CSB	HR 1234W F2	9	14,44	Ups 2006-2012	ups trickle	12-2005	Taiwan	nic
10				12,38	Ups 2006-2012	volně	12-2005	Taiwan	nic
11		GP 1272 F2	7,2	4,58	Ups 2009-2013	volně	01-2008	Vietnam	chrastí, nafouklá, mírně popraskaný plast
12		GP 1270 F2	7	0,15	Ups 2004-2010	volně	2003	Čína	mírně nafouklá, mírně popraskaný plast
13				0,17	Ups 2004-2010	volně	2003	Čína	málo nafouklá, málo popraskaný plast
14	Shimastu	NP 7-12	7	2,64	Ups 2004-2010	volně	2003	Čína	chrastí
15	Exide Industries Limited	EP 1229W	7,5	8,05	UPS	volně	05-2003	Indie	málo nafouklá, málo popraskaný plast
16	CSB	GP 1270	7	0,02	UPS	volně	2003	Taiwan	nic

Tabulka 2 - Stav vzorků před započítáním testů

Stojí za povšimnutí, že napětí vzorků, které byly před zařazení do souboru připojené k UPS v režimu kondičního dobíjení, činilo až 15,6 V což je daleko mimo přípustné udržovací napětí v režimu stacionárního použití (13,8V) i v režimu cyklického nasazení (dle typu maximálně 14,4 V výjimečně 15V). Je tedy evidentní, že daná UPS baterie přebíjela.

5.3 Použité přístroje

Pro kapacitní zkoušky a prvotní diagnostiku baterií byl použit přístroj **Volcraft ALC 8500 Expert**. Tímto přístrojem byly také zaznamenávány průběhy napětí, proudu a získané či vybité kapacity.



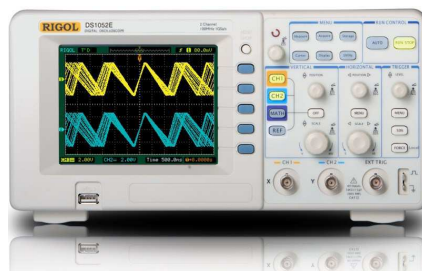
Obr.:57 - Volcraft ALC 8500 Expert [29]

Stabilizovaným zdrojem **Statron 2229** bylo prováděno udržovací dobíjení zkoumaných vzorků, tento zdroj disponuje dvěma nezávislými výstupy (2 x 0 – 45 V, 0 - 2,5 A).



Obr.:58 - Statron 2229 [22]

Digitální osciloskop **Rigol DS1052E** byl používán k pozorování generovaných průběhů a další vizualizaci.



Obr.:59 - Digitální osciloskop Rigol DS1052E [14]

5.4 Fáze 1 – Rozřazení zkoumaných vzorků do skupin

5.4.1 Srovnávací metoda

Rozhodli jsme se použít srovnávací metodu, tedy rozřadit vzorky do dvou skupin, přičemž jedna skupina bude po sléze připojena na desulfátor, druhá bude pouze připojena na stabilizovaný zdroj napětí.

5.4.2 Postup

Nejdříve byly vzorky postupně připojeny na stanici ACL Expert v režimu automatického dobíjení na 14,16 V. Nabíjecí proud byl zvolen na 700mA, tedy C10 vzorku s nejmenší kapacitou. Vzorky, které stanice vyhodnotila, jako funkční byly následně podrobeny kapacitní zkoušce s konečným napětím 10,5 V. Vzorky, které stanice odmítla dobít a označila za vadné, byly po té připojeny na 24 hodin na stabilizovaný zdroj 14,4V za účelem ekvalizace. Následně byly všechny vzorky ponechány odpojené na 24h a znovu bylo změřeno jejich napětí. Konečné rozřazení do skupin pak probíhalo s přihlédnutím k naměřené kapacitě, napětí a vizuálním příznakům masivní sulfatace. Tímto způsobem byly vytvořeny dvě skupiny podobných parametrů. Celkový počet dále zkoumaných vzorků byl omezen na 12, tedy dvě skupiny po šesti kusech.

Číslo vzorku	U[V] po připojení na ACL	Kanál ACL	Zakončení nabíjení	U[V] po equalizaci ACL	Kapacitní zkouška [mAh / Ne]	U[V] po ustálení	Zařazení do skupiny
1	1,67	1	Chyba – U	1,84	Ne	8,06	B
2	6,82	2	Chyba – U	6,12	Ne	4,49	A
3	1,80	3	Chyba – U	2,29	Ne	2,48	Ne
4	13,09	4	T	13,35	3204	13,44	A
5	13,09	1	T	13,14	1077	13,22	A
6	5,90	2	Chyba – U	6,82	Ne	6,81	A
7	0,80	3	Chyba – U	1,09	Ne	1,96	A
8	12,15	4	T	12,83	2696	12,77	B
9	12,49	1	T	13,37	3960	13,25	A
10	10,68	2	T	13,05	3398	12,99	B
11	3,60	3	Chyba – U	3,96	Ne	6,47	B
12	5,56	4	T	0,29	Ne	0,54	Ne
13	10,58	1	T	0,31	Ne	0,4	Ne
14	6,25	2	Chyba – U	2,34	Ne	1,85	B
15	8,51	3	Chyba – U	0,08	Ne	0,01	Ne
16	0,02	4	Chyba – U	2,66	Ne	1,98	B

Tabulka 3 - Rozřazení vzorků do skupin

5.5 Fáze 2 – První týden desulfatace

Po rozřazení vzorků do skupin jsme přikročili k samotnému testování. Dle pana Gáluse trvá desulfatace běžně 7 až 14 dní, dle stavu akumulátoru, naplánovali jsme tedy kapacitní zkoušky po týdnu a po 14 dnech.

Obě skupiny byly připojeny na stabilizovaný zdroj 14,4V, skupina A (připojena na desulfátor) byla navíc od zdroje oddělena diodou, tlumivkou, kondenzátorovou baterií a dlouhými vodiči, aby strmé napěťové pulzy nepronikaly zpět do zdroje.

Po necelé hodině provozu se ukázalo, že použitý laboratorní zdroj nestačí dodat patřičný proud na to, aby skupina A udržela napětí nad 13,6V (dle pana Gáluse probíhá desulfatace až od toho napětí). Při bližším zkoumání bylo zjištěno že některé baterie ze skupiny A odebírají velké množství proudu, značně se zahřívají a vzorky 2, 6 a 7 byly tedy ze skupiny odebrány. Ve skupině A tedy zbyly jen vzorky 4, 5 a 9. Z podobných důvodů byl ze skupiny B odebrán vzorek 16, tělo baterie bylo chladné, ale jeden z jejích terminálů produkoval velké množství tepla.

Dále se ukázalo, že úbytek napětí na ochraně zdroje (dioda, tlumivka, kondenzátorová baterie a dlouhé vodiče) bohužel není konstantní, ale mění se s odebíraným proudem. To bohužel znamenalo, že jsme již zdroj v daném zapojení nemohli považovat za stabilizovaný a napětí na bateriích skupiny A se tedy muselo velmi často kontrolovat a patřičně regulovat.



Obr.:60 - Počátek Fáze 2 – desulfatace

Po týdnu desulfatace přišel konečně čas na opětovné kapacitní zkoušky.

5.6 Fáze 3 – Kapacitní zkoušky

Při kapacitních zkouškách jsme bohužel zjistili, že vzorek číslo 5 ze skupiny A výrazně zhoršil svoje vlastnosti. Jeden z jeho článků zjevně vypověděl službu a tak byl opět vyřazen z testovaného souboru.

Vyřazovalo se ale i ve skupině B. Vzorky 1 a 14 nedosáhly ani po týdnu připojení na stabilizovaném zdroji 14,4V takového zlepšení, aby se na nich dala provést kapacitní zkouška (napětí vyšší než 10,5 V). Zkoumání tak velkého počtu vzorků s jakým jsme začali je velmi časově náročné a tak jsme se rozhodli vzorky 1 a 14 taktéž vyřadit.

Z původního souboru šestnácti vzorků nám tedy zbyly už jen vzorky číslo:

4 a 9 – skupina A

8 a 10 – skupina B

5.7 Fáze 4 – Druhý týden desulfatace

Druhý týden desulfatace probíhal dle očekávání. Napětí na obou skupinách vzorků bylo občas potřeba doregulovat na 14,4 V. Žádná z baterií se nezahřívala.

5.8 Fáze 5 – Kapacitní zkoušky

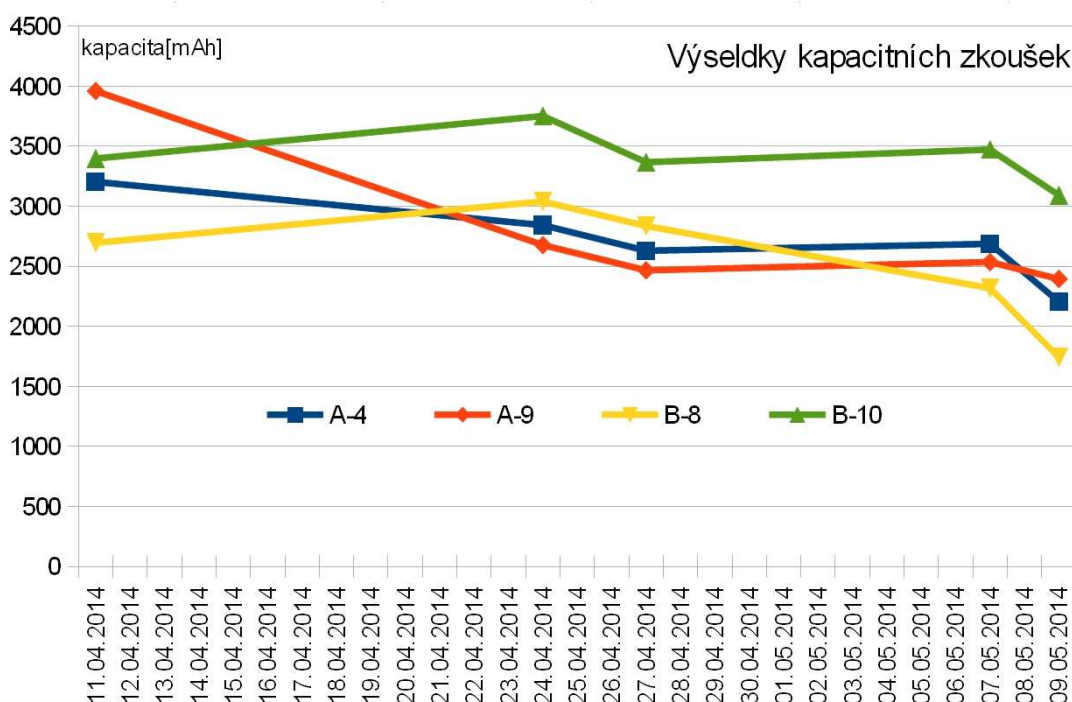
Postup kontrolních kapacitních zkoušek byl volen vždy tak, že se baterie nejdříve dobily na 14,16 V a poté vybily na 10,5 V. Pro korektnost se vyjma prvního měření vždy měřilo dvakrát, tedy jedna kapacitní zkouška obsahovala explicitně tyto kroky: nabít na 14,16 V, vybití na 10,6 V, nabít na 14,16 V, vybití na 10,5 V.

5.9 Vyhodnocení výsledků

Výsledky našeho testování bohužel neprokázaly kladné působení daného zařízení na kapacitu zkoumaných vzorků. Souhrnné výsledky měření kapacity daných vzorků naleznete v tabulce a grafu níže.

Výsledky kapacitních zkoušek				
Skupina-Vzorek	A-4	A-9	B-8	B-10
Datum zkoušky	Kapacita [mAh]	Kapacita [mAh]	Kapacita [mAh]	Kapacita [mAh]
11.04.2014	3204	3960	2696	3398
24.04.2014	2843	2677	3040	3752
27.04.2014	2630	2467	2836	3367
07.05.2014	2687	2535	2318	3473
09.05.2014	2205	2394	1743	3092

Tabulka 4 – Souhrnné výsledky



Obr.:61 - Souhrnné výsledky kapacitních zkoušek

Na grafu je dobře patrná zkouška kalibrační (vždy první) a po té zkouška průkazná. Příčin proč jsme nedosáhli žádného zlepšení a naopak se v podstatě vzorky obou skupin zhoršily může být celá řada. Baterie jsou již velmi staré, může se tedy jednat čistě o dosažení životnosti. Pokud se podíváme hlouběji, samozřejmě se může jednat i o korozi kladné elektrody. Ale vůbec nejvíce

pravděpodobná příčina našeho neúspěchu je dehydratace baterií. Jak jsme si uvedli v kapitole 3.2, zabývající se chemickými procesy bezúdržbových akumulátorů VRLA, je proces nabíjení kladné elektrody závislý na dostatečném množství vody v elektrolytu. Tuto domněnku jen podporuje fakt, že výsledek druhé kapacitní zkoušky byl vždy horší, než výsledek zkoušky první, neboť během cyklování je úbytek vody znatelně větší. Dále pak skutečnost, že všechny baterie, které nakonec zbyly z původních šestnácti kusů, byly původně připojeny na UPS, která je dle naměřených napětí výrazně přebíjela, neboť úbytek vody je pak opět větší.

Nabízí se samozřejmě možnost doplnit do baterií chybějící vodu, opět baterie připojit do testovacího zapojení a měření opakovat, což hodlám udělat jako první věc po odevzdání této práce. Sejmout krytky ventilů a získat tak přístup do útrob článků není nic těžkého. Zvažoval jsem tuto možnost již po vyhodnocení průběžných výsledků první kapacitní zkoušky. Silně by to však ovlivnilo průběh měření, a abych dodržel daná doporučení, musel jsem baterie nechat zapojené na desulfátoru alespoň 14 dní bez větších zásahů. Měření by jinak v případě pozitivního výsledku bylo neprůkazné. Stejně tak jsem zvažoval „reset“ baterie, který může v případech, kdy není co ztratit představovat minimálně zajímavý pokus. Z obdobných důvodů jako rehydrataci jsem ho ale nemohl provést.

6 Závěr

Na příkladu olověného akumulátoru se zaplavenými elektrodami jsme popsali základní princip funkce a složení olověného akumulátoru a jeho význam pro dnešní energetiku. Déle jsme probrali nejčastější mechanizmy a příčiny předčasného selhání těchto akumulátorů. Blíže jsme popsali specifické vlastnosti bezúdržbových článků VRLA, jakož i jejich chemické procesy. V dalších kapitolách jsme probrali nejčastější příčiny předčasné ztráty kapacity PCL u článků VRLA. Kapitola Regenerace olověných akumulátorů pak poměrně do hloubky probírá publikované postupy a zapojení pro elektrochemickou desulfataci a nabízí i přehled výsledků publikovaných autorem jednoho z oblíbených zapojení. Jako další metoda specificky vhodná pro regeneraci VRLA je probírán postup rehydratace a instalace rekombinačního katalyzátoru firmy Philadelphia Scientific. Jsou k dispozici i dlouhodobá hodnocení instalací těchto katalyzátorů prováděných firmou Battery Research and Testing, Inc.

Sekce: „Praktická část“ je pak věnována ověření funkce elektrochemického desulfátoru. Je zde popsáno sestavení souboru 16 testovaných vzorků akumulátorů VRLA a jeho rozřazení do skupin pro použití srovnávací metody, tedy dvou skupin akumulátorů s podobnými parametry. Samozřejmě tato kapitola popisuje i postup při konstrukci desulfátoru a odůvodnění, proč jsem se místo návrhu vlastního zapojení rozhodl sestavit zapojení dle návrhu Ing. Matěje Gáluse. Dále je nastíněn průběh měření a souhrnné výsledky. V závěru kapitoly je pak navrženo několik možných důvodů, proč se nám nepodařilo prokázat kladné působení desulfátoru na kapacitu testovaných baterií.

Asi nejpravděpodobnější příčinou neúspěchu našeho testování je jednoduše stárání a především dehydratace námi testovaných baterií. V podstatě se zhoršily všechny vzorky jak skupiny A připojené k desulfátoru tak skupiny B připojené pouze ke stabilizovanému zdroji 14,4 V. Je škoda, že jsme z důvodu dostupnosti a časové náročnosti kapacitních zkoušek neměli možnost otestovat akumulátory se zaplavenými elektrodami, neboť při jejich desulfataci by byla k dispozici rychlá zpětná vazba v podobě průběžného měření hustoty elektrolytu jednotlivých článků.

Pokud bych něco mohl udělat jinak, pak je to definitivně časový plán. Bláhově jsem si myslel, že pokud má desulfatace trvat 10 – 14 dnů, musí se celé testování do pěti týdnů hravě stihnout. Špatně jsem bohužel odhadl časové nároky kapacitních zkoušek. Jen úvodní ekvalizace a zpracování vzorků pro zjištění vstupních parametrů před testováním a rozřazení akumulátorů do skupin trvalo skoro deset dnů.

Nicméně, práce má definitivně i tak velké množství kladných výstupů. Hodlám se problematikou olověných akumulátorů z osobního zájmu i nadále zabývat. Po odevzdání této práce bude následovat rehydratace posledních 4 vzorků a další kapacitní zkoušky. Dále jsem napsal několika firmám, které pracují s olověnými VRLA akumulátory a požádal je o další vzorky. Kladně zareagovala firma Battery Import, které tímto děkuji za vstřícný postoj a možnost budoucí spolupráce.

Oslovil jsem i firmu Philadelphia Scientific s dotazem, na dostupnost jejich VRLA katalyzátorů. Velmi mne překvapilo, že firma zareagovala takřka okamžitě. Bohužel po té, co jsem naznačil, že nereprezentuji komerční společnost v oboru, ale že mám čistě výzkumné záměry komunikace ze strany P.S. naprosto zanikla. Nechci nikoho soudit, ale asi to částečně vysvětluje, proč jejich jistě výjimečný produkt není zas tolik rozšířen, nebo znám.

7 Použité zdroje

- [1] Aktivátor olověných akumulátorů. *Praktická elektronika - Amatérské Radio*. 2007, č. 3.
- [2] Akumulace elektriny: Ing. Petr Dvořák, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, doc. Ing. Petr Bača, Ph.D., Ing. David Pléha. *TZB-info* [online]. 2011 [cit. 2014-01-14]. Dostupné z: <http://oze.tzb-info.cz/7435-akumulace-elektriny>
- [3] Akumulátory s elektrodami tvaru desek. GYMNÁZIUM OLOMOUC-HEJČÍN. *Projekty SIPVZ: Kde se používá fyzika a chemie* [online]. 2007 [cit. 2014-01-07]. Dostupné z: <http://projektysipvz.gytool.cz/ProjektySIPVZ/Default.aspx?uid=845>
- [4] BAČA, Petr. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA* [online]. Brno, 2007 [cit. 2014-05-09]. ISBN 978-80-214-3519-3. Dostupné z: <http://www.vutium.vutbr.cz/tituly/pdf/ukazka/978-80-214-3519-3.pdf>. Zkrácená verze habilitační práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [5] BARAK, M. *Electrochemical power sources: primary and secondary batteries*. Stevenage [Eng.]: P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers, c1980, xiv, 498 p. ISBN 09-060-4826-5.
- [6] Battery Types and Comparisons - VRLA vs GEL vs AGM. BD BATTERIES. *BD Batteries* [online]. [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: <http://www.bdbatteries.com/batterycomparison.php>
- [7] COUPER, Alastair. Lead-Acid Battery Desulfator. *Home Power #77* [online]. 2000, roč. 2000, č. 77 [cit. 2014-01-07]. Dostupné z: http://www.homepower.com/view/?file=HP77_pg84_Couper
- [8] Cutaways with Features & Benefits: Yuasa Conventional Battery. YUASA BATTERY, Inc. *YUASA* [online]. 2014 [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: <http://www.yuasabatteries.com/cutaways.php?action=cutaway&id=3>
- [9] DEMAR, Pete. BATTERY RESEARCH AND TESTING, Inc. *Report on the long term results of battery capacity recovery processes for VRLA cells*. Konference Battcon 2008, 2008. Dostupné z: http://www.battcon.com/PapersFinal2008/DeMarPaper2008PROOF_7.pdf
- [10] DEMAR, Peter. BATTERY RESEARCH AND TESTING, Inc. *Restoring capacity and extending useful life in VRLA AGM batteries through the process of rehydration and*

- catalyst installation*. Konference Battcon 2002, 2002. Dostupné z:
<http://www.battcon.com/PapersFinal2002/DeMarPaper2002.pdf>
- [11] DEMAR, Peter. BATTERY RESEARCH AND TESTING, Inc. *RESTORING CAPACITY TO A VRLA AGM BATTERY by addition of Water and Catalysts*. PES/SCC-29 meeting, 2001. Dostupné z: <http://www.batteryresearch.com/recycling.html#rejuvenation>
- [12] DEPARTMENT OF ELECTRICAL, Computer, and Energy Engineering at the University of Colorado at Boulder. *Lecture: Lead-acid batteries* [online]. 2014 [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: <http://ecee.colorado.edu/~ecen4517/materials/Battery.pdf>
- [13] Desulfator Equalizer: Battery desulfation procedure. *CLEAN ENERGY BRANDS* [online]. 2014 [cit. 2014-01-07]. Dostupné z:
<http://www.cleanenergybrands.com/shoppingcart/categories/Batteries-Deep-Cycle-/%252d-Maintenance-%26-Accessories/-%252d-Desulfator-Equalizer/>
- [14] DS1052E: 50 MHz Digital Oscilloscope. RIGOL TECHNOLOGIES INC. *Rigol: Beyond Measure* [online]. 2014 [cit. 2014-05-12]. Dostupné z:
<http://www.rigolna.com/products/digital-oscilloscopes/ds1000e/ds1052e/>
- [15] EXIDE TECHNOLOGIES. *Handbook for Gel-VRLA-Batteries: Part 1: Basic Principles, Design, Features* [online]. 2003. Dostupné z:
<http://www.sonnenschein.org/PDF%20files/GelHandbookPart1.pdf>
- [16] GÁLUS, Matěj. Desulfatace: obnova kapacity Pb aku aneb Nehaž olovo do žita !. *Wiki.MyPower.CZ* [online]. 2012 [cit. 2014-01-07]. Dostupné z:
<http://wiki.mypower.cz/desulfatace>
- [17] GÁLUS, Matěj. Desulfátor aneb zařízení pro obnovení kapacity olověných baterií. *Wiki.MyPower.CZ* [online]. 2012 [cit. 2014-01-07]. Dostupné z:
<http://wiki.mypower.cz/desulfator>
- [18] HAMMERBAUER, Jiří. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA FEL PLZEŇ. *Učební text 6. Olověné akumulátory*. Dostupné z:
<http://www.renerga.cz/content/file/AKUMUL%C3%81TORY%20TEORIE%202.PDF>
- [19] HAROLD A. VANASSE a DANIEL JONES. PHILADELPHIA SCIENTIFIC. *MONOBLOC BATTERIES: HIGH TEMPERATURES, LIFE AND CATALYSTS*. Konference Battcon 2006, 2006. Dostupné z:
<http://www.battcon.com/PapersFinal2006/VanassePaper2006.pdf>

- [20] HR1234WF2FR. CSB BATTERY CANADA. *CSB Battery Canada* [online]. 2014 [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: <http://csb-battery-canada.myshopify.com/products/hr1234wf2fr>
- [21] HUND, Tom. Capacity Loss in PV Batteries and Recovery Procedures. In: PHOTO-VOLTAIC SYSTEM APPLICATIONS DEPARTMENT SANDIA NATIONAL LABORATORIES*, Albuquerque, NM 87185-0753. [online]. [cit. 2014-01-07]. Dostupné z: <http://web.archive.org/web/20070207030629/http://www.sandia.gov/pv/docs/PDF/caploss.pdf>
- [22] Laboratorní stabilizované zdroje stolní STATRON řada 222x (75-200W): STATRON – laboratorní stolní stabilizované napájecí zdroje. LABINA SPOL. S R.O. *Labina* [online]. 2004 [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: http://www.labina.cz/HTM/3/36_S222X.HTM
- [23] MARCONI. K1400. *Skoro vše o akumulátorech a nabíjení: aneb letem světem startovacích olověných akumulátorů*[online]. 2008. Dostupné z: http://www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni_clanky/akumulatory.pdf
- [24] PAVLOV, Detchko. *Lead-acid batteries: science and technology: a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product*. Amsterdam: Elsevier, 2011, x, 643 s. ISBN 978-0-444-52882-7.
- [25] SEC Baltic. *VRLA Catalyst Document: What is a Catalyst?* [online]. 2004-10 [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: [http://www.fuelcellmarkets.com/content/images/articles/VRLA%20Catalyst%20Document\(1\).pdf](http://www.fuelcellmarkets.com/content/images/articles/VRLA%20Catalyst%20Document(1).pdf)
- [26] Technical info - Sulfation: Sulfation. *HEFRA: Europe's largest independent importer of secondary batteries* [online]. 2014 [cit. 2014-01-07]. Dostupné z: <http://www.hefra.nl/docs/webshop.asp?act=doc&id=4790&lang=EN&change=1>
- [27] VANASSE, Harold a Robert ANDERSON. PHILADELPHIA SCIENTIFIC. *Advances in the Design and Application of Catalysts for VRLA Batteries*. INFOBATT 2003, 2003. Dostupné z: <http://www.phlsci.com/support/CatPPInfo2003.ppt>
- [28] VANASSE, Harold, Dan JONES a Will JONES. PHILADELPHIA SCIENTIFIC. *Lead Purity: The Mother of all VRLA Problems*. konference Battcon 2010, 2010. Dostupné z: <http://www.phlsci.com/support/CatPPBatCon2010.ppt>
- [29] Voltcraft ALC 8500 Expert. NASPERS OCS CZECH REPUBLIC, s.r.o. *Heureka* [online]. 2014 [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: <http://nabijecky-a-startovaci-boxy.heureka.cz/voltcraft-alc-8500-expert/galerie/>