

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

49748

Patent dodatko-  
wy do patentu: \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 27. VII. 1963 (P 102 248)

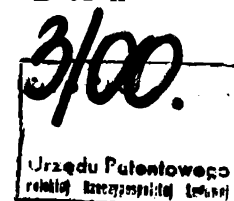
Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 29. X. 1965.

Kl. 12h, 1

MKP B 01 k

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr Marian Paszkiewicz, dr Kazimierz Appelt,  
mgr Zbigniew Dominiczak, Stanisław Stopiak  
Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw,  
Poznań (Polska)

## Sposób elektrolitycznego otrzymywania proszku niklowego dla elektrod porowatych i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób elektrolitycznego otrzymywania proszku niklowego do elektrod porowatych oraz urządzenie do stosowania tego sposobu. Tego typu elektrody porowate mają zastosowanie w ogniach paliwowych, w akumulatorach kadmowo-niklowych z płytami spiekanymi, oraz w różnych procesach elektrochemicznych, w których wymagana jest duża powierzchnia właściwa elektrod.

Proszek niklowy, nadający się do wyrobu elektrod porowatych winien mieć następujące cechy:

- wielkość ziarna od 3 do 15 mikronów,
- powierzchnia właściwa od 3 do 8 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>,
- ciężar nasypowy od 0,6 do 1,0 G/cm<sup>3</sup>,
- postać pierzasta, nieregularna.

Proszek niklowy o podanych powyżej własnościach otrzymywany jest metodą karbonylkową, polegającą na uzyskiwaniu karbonyliku niklu i jego termicznym rozkładzie na nikiel metaliczny. Ze względu na toksyczność samego karbonyliku niklu oraz surowców potrzebnych do jego otrzymywania, metoda ta nie znalazła szerszego zastosowania.

Metodą łatwiejszą do opanowania i bezpieczniejszą jest metoda elektrolityczna. Proszek niklowy elektrolityczny otrzymywany jest znanymi metodami opisanymi przez M. Brafmana i innych („Hutnik” nr 11/1956, str. 418), oraz przez W. Tabora („Chemische Technik” nr 9/1957, str. 645), lub przez C. D. Mantell'a (J. Elektrochemical Society,

nr 106/1959, str. 70). Istota znanych sposobów polega na elektrolitycznym otrzymywaniu proszku niklowego przez anodowe rozpuszczanie niklu, oraz katodowe jego wydzielanie w postaci proszku lub gąbki metalicznej, przy zastosowaniu elektrod niechłodzonych. Zespoły anod i katod umieszczone są naprzemian w elektrolicie nieprzepływającym przez elektrolizer.

Zastosowanie tego typu elektrod zanurzonych w elektrolicie bez przepływu, w znanych sposobach elektrolitycznego otrzymywania proszku niklowego o drobnym ziarnie i dużej powierzchni właściwej, powoduje w miarę przebiegu elektrolizy:

- wzrost stężenia jonów niklowych spowodowany dużą różnicą szybkości rozpuszczania się niklu na anodach i wydzielania go na katodach,
- zmniejszanie się kwasowości elektrolitu spowodowane dużą różnicą szybkości wydzielania się wodoru na katodach (czemu towarzyszy wzrost pH w przestrzeni katodowej) a wydzielaniem się tlenu, lub nawet brakiem wydzielania się go na anodach,
- wzrost temperatury w przestrzeni katodowej i w konsekwencji w całym elektrolicie, spowodowany koniecznością stosowania dużej gęstości prądu katodowego.

Wymienione zjawiska są przyczyną wydzielania się w miarę przebiegu elektrolizy, proszku niklowego o coraz grubszym ziarnie z powodu wzrostu

temperatury i stężenia jonów niklowych w elektrolicie, który to proszek w coraz większym stopniu zanieczyszczony zostaje wydzielającym się wodorotlenkiem niklu z powodu wzrostu pH.

Proszek niklowy otrzymywany powyższymi metodami, w celu usunięcia zanieczyszczeń wodorotlenkami niklu musi być zredukowany w atmosferze wodoru w temperaturze od 700° do 800°C, co pogarsza elektrochemiczne właściwości proszku niklowego w wyniku zwiększenia jego ziarn i zmian w strukturze krystalitów.

W konsekwencji, według znanych metod, konieczne jest prowadzenie elektrolizy w sposób periodyczny, w celu dokonywania regeneracji elektrolitu: przez wytrącanie nadmiaru niklu rozpuszczonego w elektrolicie, przez skorygowanie jego kwasowości i przez ochłodzenie. Regeneracja ta w zależności od stosowanych metod, trwa od 2-ch do kilku godzin.

Pomimo stosowanej periodycznej regeneracji elektrolitu otrzymywany znanymi metodami proszek niklowy cechuje się znaczną zawartością frakcji gruboziarnistej (ziarna powyżej 15  $\mu$  średnicy).

Stąd szczególnie, jak również z powodu konieczności prowadzenia w mało ekonomiczny periodyczny sposób elektroliz, proszek niklowy otrzymywany znanymi metodami nie znalazł zastosowania do wytwarzania elektrod porowatych.

Istota sposobu elektrolitycznego otrzymywania proszku niklowego według wynalazku polega na jednoczesnym przepływie elektrolitu w obiegu zamkniętym od katody do anody z regulowaną szybkością, na regulowaniu rozpuszczania się niklu w anodzie i na chłodzeniu wewnętrznym katody w czasie jej pracy.

Osiągnięto to w sposób według wynalazku przez jednoczesne zastosowanie wymuszonego obiegu elektrolitu pomiędzy elektrodami, przez przepompowywanie go z regulowaną szybkością po przesłaniu, z przestrzeni anodowej do przestrzeni katodowej, dalej przez zastosowanie w sposób regulowany częściowo rozpuszczalnych anod grafitowo-niklowych, oraz przez zastosowanie katod wykonanych z rur stalowych chłodzonych przez przepływającą wewnątrz nich wodę. Wprowadzone zmiany w stosunku do znanych metod do sposobu według wynalazku powodują, że w ciągu trwania procesu możliwe jest utrzymanie następujących warunków:

- stężenie jonów niklu pozostaje stałe, i wynosi 3,8—4,0 g/l, gdyż ta sama masa niklu osadza się na katodzie, która rozpuszcza się na anodzie,
- kwasowość elektrolitu pozostaje stała, i wynosi 5,5—6,0 jednostek pH, gdyż nieznaczne zalkalizowanie się kąpieli w przestrzeni katodowej w wyniku wydzielania się wodoru na katodzie jest kompensowane natychmiast przez nieznaczny wzrost kwasowości w przestrzeni anodowej w wyniku wydzielania się tlenu na anodzie (na jej części grafitowej) na skutek wydzielania się ich w stosunku stoechiometrycznym równym stosunkowi występującemu w wodzie i na skutek szybkiego regulowanego obiegu elektrolitu,

— temperatura elektrolitu pozostaje stała i wynosi 35—45°C, gdyż wydzielające się w procesie ciepło odprowadzane jest z elektrolitu przez wodę chłodzącą katodę.

5 Zasadniczą częścią urządzenia do stosowania sposobu według wynalazku jest elektrolizer stanowiący naczynie winidurowe zawierające:

- katodę umieszczoną w pośrodku naczynia chłodzoną wewnątrz,
- 10 — anodę grafitową otaczającą równomiernie katodę, z wykonanymi w niej otworami pionowymi do umieszczania w nich niklu metalicznego, oraz otworami poziomymi do przepływu elektrolitu przez nią, oraz przez nikiel w niej umieszczony,
- 15 — przeponę oddzielającą część anodową od katodowej z umieszczonym pod nią zasobnikiem na proszek niklowy.

Urządzenie według wynalazku prócz elektrolizera musi mieć zbiornik dolny elektrolitu wypływającego z elektrolizera wraz z filtrem i pompą doprowadzającą elektrolit z powrotem do elektrolizera.

25 Przykład urządzenia do stosowania sposobu według wynalazku podano na rysunku (fig. 1 w przekroju pionowym, oraz fig. 2 w widoku z góry), przy czym oznaczenia części składowych zgodne są dla fig. 1 i fig. 2.

Katoda 1 wykonana jest z zwiniętej w kształcie pierścienia rury stalowej i jej zasadniczą 30 część chłodzona wodą umieszczona jest pośrodku elektrolizera. Anoda grafitowa 2 wykonana jest w kształcie walca z wywierconymi otworami pionowymi 4 w pobocznicy, w których umieszcza się nikiel w postaci granulek, oraz otworami poziomymi 5, przez które przepływa elektrolit. Przestrzeń anodową od katodowej oddziela przepona 3 z umieszczonym pod nią zasobnikiem na proszek 35 niklowy, wytwarzany i opadający z katody 40 1.

Do elektrolizera przymocowany jest z boku syfon umożliwiający w wyniku przesuwania rury 7 regulowanie poziomu elektrolitu w elektrolizerze.

45 Elektrolit doprowadzony jest do syfonu przez otwór 6. Urządzenie według wynalazku działa w sposób następujący. W toku elektrolizy przebiegającej w sposób ciągły świeży elektrolit doprowadzany jest przewodem 8 do przestrzeni katodowej. 50

Na katodzie wydziela się proszek niklowy, który opada do zasobnika. Elektrolit w wyniku wydzielania się obok niklu wodoru na katodzie ulega nieznacznemu zalkalizowaniu. Poprzez przeponę 3 elektrolit przechodzi do przestrzeni anodowej, gdzie w wyniku wydzielającego się tlenu kwasowość jego powraca do wyjściowej wartości pH. Elektrolit przepływając przez otwory 5 w anodzie unosi ze sobą jony rozpuszczonego niklu 60 umieszczonego w otworach 4.

Przez otwór 6 elektrolit wpływa do syfonu, z którego przez rurę 7 spływa do zbiornika umieszczonego pod elektrolizerem, gdzie po przesłaniu doprowadzony jest pompą do rury 8.

65 Oczywiście urządzenie według wynalazku nie

ogranicza się do przedstawionego na fig. 1 i fig. 2 przykładu urządzenia do stosowania sposobu. Tak więc, na przykład zamiast katody w kształcie pierścienia z rury można zastosować katodę o dowolnie innej budowie z zachowaniem istotnych cech dotyczących konstrukcji.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób elektrolitycznego otrzymywania proszku niklowego dla elektrod porowatych przy użyciu elektrolitu kwasowego, **znamienny tym**, że stosuje się o regulowanej szybkości zamknięty obieg elektrolitu pomiędzy katodą i anodą, reguluje się rozpuszczanie niklu w anodzie grafitowo-niklowej, oraz chłodzi katodę, przy zachowaniu praktycznie stałego stężenia jonów niklu w elektrolicie wynoszącego od 3,8 do 4,0 g/litr, przy praktycznie stałej kwasowości elektrolitu wynoszącej od 5,5 do 6,0 jednostek pH oraz przy praktycz-

nie stałej temperaturze elektrolitu wynoszącej od 35° do 45°C.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1 składające się z katody i anody rozdzielonych przeponą i zanurzonych w elektrolicie kwasowym, **znamiennie tym**, że składa się z katody chłodzonej wewnątrznie, umieszczonej pośrodku urządzenia, z anody grafitowej otaczającej katodę, posiadającej otwory pionowe do umieszczania w nich niklu metalicznego, i otwory poziome do przepływu elektrolitu oraz przeponę oddzielającą część anodową od katodowej z umieszczonym pod przeponą zasobnikiem na proszek niklowy.
3. Urządzenie według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że jest zaopatrzone w anodę grafitową (2) w kształcie walca, w którego ścianach nawiercone są otwory pionowe (4), katodę (1) wykonaną z rury stalowej w kształcie pierścienia, umieszczonego poziomo w elektrolicie, oraz przeponę z tkaniny filtracyjnej (3).

