



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47030

 Kl. 21 b, 15/01
 Kl. internat. H 01 m, 35/18

Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw*)

Poznań, Polska

Sposób wyrobu płyt akumulatorów ołowiowych pastowanych

Patent trwa od dnia 15 sierpnia 1962 r.

Przedmiotem patentu jest sposób prowadzący do zwiększenia pojemności elektrycznej akumulatorów kwasowych ołowiowych z płytami pastowanymi w stosunku do zużytych surowców.

Droga wiodąca do wynalazku wynika ze znanych teoretycznych podstaw działania ogniwa z płytami pastowanymi. Jak wiadomo, elektrody w tych ogniwach stanowią płyty w postaci kratek ze stopów ołowiu, wypełnionych pomiędzy żeberkami pastą z zasiarzczanionych tlenków ołowiu. Pastę otrzymuje się przez zmieszanie tlenków z wodnym roztworem kwasu siarkowego. Kwas siarkowy łączy się podczas mieszania z tlenkami na siarczan ołowiu ($PbSO_4$). Wypastowane płyty zawieszają się w naczyniach z elektrolitem, stanowiącym wodny roztwór kwasu siarkowego, tak, że pomiędzy płyty o charakterze dodatnim wkłada się płyty o cha-

rakterze ujemnym i łączy osobno płyty dodatnie jako jeden i osobno płyty ujemne jako drugi biegun i przeprowadza prąd stały tak długo, aż nastąpi znana przemiana siarczanu ołowiu w płytach dodatnich na dwutlenek ołowiu, a w płytach ujemnych na gąbkę ołowiu. Wielkość owej przemiany decyduje o pojemności elektrycznej ogniwa. Zasadniczo pojemność płyt jest zależna od ilości znajdujących się w elektrodach siarczanów.

Dotychczas w oparciu o tradycyjne wzory wprowadza się do mas dodatnich tylko pewną ilość kwasu siarkowego, która nie wystarcza do optymalnego zasiarzczania tlenków, tak, że część tlenków pozostaje nie wykorzystana (martwa) a zarazem za mało porowata. Mniejsza porowatość tłumaczy się tym, że objętościowo $PbSO_4$ zajmuje w płycie więcej miejsca niż PbO lub PbO_2 . — Wynalazek odbiega od tradycyjnego sposobu, dążąc do jak największego optymalnego zasiarzczania i porowatości, tak, aby jak największa ilość tlenków była aktywna. Korzyści stąd wynikające polegają na zuży-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Czesław Gottschalk, mgr Lucyna Tobiasz i Włodzimierz Mrówczyński.

ciui mniejszej ilości surowców, głównie tlenków ołowiu i stopów Pb Sb. Na przykład popularny akumulator 6-cio ogniowy o pojemności 50 Ah posiada trzy płyty dodatnie w ogniwie o wymiarach 143 mm × 135 mm o grubości 3 — 3,3 mm i zawiera około 3 × 190 g masy tlenków ołowiu, czyli że na jedną amperogodzinę zawiera około 11 g tlenków. Natomiast ogniwa próbne wykonane sposobem według wynalazku posiadają również trzy dodatnie płyty tych samych wymiarów, lecz cieńsze (grubość: 1,9 do 2,2 mm), a wymagają przy tej samej pojemności elektrycznej tylko około 7 g tlenków na 1 Ah. Spodziewać się można dalszego obniżenia zużycia tlenków po wykonaniu prób w skali technicznej, ponieważ były przypadki, że przy tlenkach o optymalnych właściwościach zużyto nawet tylko 6 g tlenków na 1 Ah w płycie dodatniej.

Zasiarczanie pierwotne ma swoje granice. Po przekroczeniu pewnego stosunku wprowadzonego kwasu siarkowego do tlenków następuje zasiarczanie nieodwracalne lub postępujące podczas eksploatacji, co w następstwie powoduje spadek pojemności elektrycznej.

Na odwracalność zasiarczania ma wielki wpływ stężenie elektrolitu przy pierwotnym ładowaniu, czyli przy tak zwanej formacji. Jako dalszą nowość stosuje się według wynalazku elektrolit o stężeniu jak najmniejszym (ciężar właściwy około 1,035) odbiegając od tradycyjnie używanych stężeń (ciężar właściwy 1,08 do 1,10). Elektrolit o słabym stężeniu ma nie tylko wpływ na odsiarczanie masy dodatniej, lecz zarazem zwiększa dyfuzję z płyty ujemnej, a więc przeciwdziała zasadowemu zasiarczaniu płyty ujemnej, skąd wynikają dalsze korzyści wynalazku.

Pojemność elektryczna mas aktywnych oraz ich optymalna granica zasiarczania są także zależne od rodzaju stosowanych tlenków. Na przykład przy akumulatorach próbnych, powyżej wymienionych, o wydajności 1 Ah na około 7 g tlenków w płycie dodatniej, zastosowano proszek ołowiu o 75 procentowym utlenieniu i około 50 g H_2SO_4 na 1 kg tlenków.

Przy wprowadzaniu dużych ilości H_2SO_4 do tlenków zachodzi obawa powstawania grudek. Chcąc uniknąć grudek i uzyskać dobrze plastyczną masę aktywną korzystnym jest, dodając do suchych tlenków najpierw wodę, a dopiero później odpowiednio stężony kwas lub stosując sposób przygotowania masy podany poniżej.

1 kg tlenków zalać 1 litrem wodnego roztworu kwasu siarkowego o ciężarze właściwym około

1,04, mieszać około 15 minut, dosypać dalszy 1 kg proszku i zalać 1 l wody destylowanej i mieszać dalsze 15 minut. Następnie odsączyć tak długo aż ciężar właściwy masy osiągnie wartość 4,15 do 4,20 względnie taką, jaka jest wskazana, zależnie od przeznaczenia produkowanych płyt.

Często się zdarza, że z płyt dodatnich zwłaszcza cienkich masa aktywna wypada, gromadząc się jako szlam u dołu ogniwa i niekiedy tworząc zwarcia pomiędzy płytami dodatnimi i ujemnymi. Jest to objaw bardzo szkodliwy ponieważ akumulator taki traci przedwcześnie swą pojemność elektryczną lub staje się niezdadny do dalszego użytku. Chcąc temu zapobiec przy równoczesnym zwiększeniu pojemności elektrycznej akumulatorów przewiduje się jako dalszą nowość, zmianę rodzaju obecnie stosowanej separacji względnie izolacji pomiędzy płytami dodatnimi i ujemnymi. Dotychczas kładzie się pomiędzy płyty separatory w postaci folii mikroporowatej, wykonanej z drzewa, kauczuku lub tworzyw sztucznych, na przykład z polichlorku winylu. Separatory stanowią pewnego rodzaju izolację pomiędzy płytami, lecz nie zapobiegają wypadaniu masy z płyt dodatnich, co jest szczególnie niepożądane przy stosowaniu cienkich płyt. Wypadanie masy można ograniczyć względnie opóźnić przez dodatkowe nałożenie z obydwóch stron płyty dodatniej tkaniny (waty) z włókien izolacyjnych, zwłaszcza z włókien szklanych. Tkanina taka, przylegająca do płyty dodatniej, nasiąknięta elektrolitem jak gąbka, nie tylko hamuje wypadanie masy, lecz zarazem kapilarnie doprowadza elektrolit do płyt. Cieńszy niż dotychczas stosowany mikroporowaty separator przylegający do tkaniny z jednej strony, a do płyty ujemnej z drugiej strony zapewnia względnie uzupełnia izolację płyt.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyrobu płyt akumulatorów ołowio-
wych pastowanych tlenkami ołowiu, znamien-
ny tym, że do mas aktywnych dodaje się
zwiększoną ilość kwasu siarkowego, wyno-
szącą optymalnie 31 do 50 g H_2SO_4 na 1 kg
tlenków, zależnie od rodzaju stosowanych
tlenków, przez co powstaje większa ilość
siarczanu ołowiu o większej porowatości,
który podczas formowania powoduje wytwor-
zenie się odpowiednio większej ilości aktyw-
nego dwutlenku ołowiu, decydującej o po-
jemności ogniwa.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że formowanie odbywa się w elektrolizie, którym jest roztwór kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,03 do 1,04.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że podczas mieszania masy dodaje się wpierw wodę a dopiero po wchłonięciu wody przez tlenki dodaje się kwas siarkowy.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przygotowując masę aktywną zalewa się 1 kg

tlenków ołowiu 1 litrem roztworu kwasu siarkowego o ciężarze właściwym około 1,04, miesza około 15 minut, dosypuje dalszy 1 kg tlenków i 1 litr wody destylowanej, znów miesza około 15 minut i następnie odsącza aż do technologicznie wymaganego ciężaru właściwego masy.

Centralne Laboratorium
Akumulatorów i Ogniw