



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41747

Kl. 21 b, 16

Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw *)

Poznań, Polska

Sposób formowania i utrwalania płyt akumulatorowych kwasowych zwłaszcza wielkopowierzchniowych

Patent trwa od dnia 7 sierpnia 1958 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób formowania i utrwalania płyt zwłaszcza o wielkiej powierzchni w celu osiągnięcia ich większej wytrzymałości. Podczas formowania metale lub ich tlenki przemieniają się na elektrody dodatnie lub ujemne.

Wynalazek odnosi się do ołowianych płyt dodatnich o wielkiej powierzchni.

Odlewy płyt o wielkiej powierzchni zanurza się w wodnym roztworze nadchloranu potasu z kwasem siarkowym łącząc je na przemian w zespoły doprowadzone osobno do bieguna dodatniego i osobno do bieguna ujemnego źródła prądu stałego. Pod wpływem prądu tworzy się na powierzchni płyt połączonych z dodatnim biegunem warstwa dwutlenku ołowiu. Zmieniając kierunek prądu redukuje się dwutlenek ołowiu na ołów w postaci gąbki ołowianej, a na płytach poprzednio połączonych z biegunem

ujemnym tworzy się teraz dwutlenek ołowiu. Redukcja dwutlenku jest potrzebna dla katodowego wydalania nadchloranu z warstwy dwutlenku ołowiu. Zredukowane płyty wyjmują się, wypłukuje i suszy, a na ich miejsce zawiesza się nowe odlewy pomiędzy pozostałe w ogniwach formowanych uprzednio utlenione płyty zmieniając znów kierunek prądu i tak dalej.

Wytrzymałość płyt na ilość wyładowań jest różna, zależnie od ich pochodzenia i sposobu produkcji a zwłaszcza sposobu formowania. Na ogół płyty o wielkiej powierzchni wytrzymują 1000 do 1500 wyładowań.

Istniejąca literatura nie podaje niestety ścisłych danych technologicznych dla uzyskania długiej żywotności płyt. Z długoletnich doświadczeń wynika, że wytrzymałość płyt jest zależna: od optymalnego natężenia prądu na jednostkę powierzchni, od właściwego stosunku nadchloranu — do kwasu siarkowego w elektrolicie i starości elektrolitu oraz od równości warstwy dwutlenku ołowiu na powierzchni płyty.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest inż. Czesław Gottschalk.

Ścisłe dane co do optymalnego natężenia prądu formowania nie są producentom wiadome. Stwierdza się, że optymalna wartość prądu wynosi 0,075 A na dcm². Po zesterzeniu elektrolitu stosować można większe natężenia nawet do 0,14 A/dcm², lecz tylko dla płyt małych.

Równość warstwy dwutlenku jest zależna, przy zastosowaniu optymalnego prądu i temperatury (17°C), od stosunku nadchloranu do kwasu siarkowego i od równomiernego stężenia elektrolitu w całym ogniwie formacyjnym. Stwierdzono ponadto, że równomierny elektrolit oraz lepsze utlenienie można uzyskać przez wdmuchiwanie powietrza na dno naczynia formacyjnego (podobnie jak w akwarium). Pęcherzyki powietrza powodują cyrkulację elektrolitu, a zatem równą temperaturę i równe stężenie na powierzchni i na dnie. Wpuszczanie powietrza nie tylko poprawia cyrkulację i wyrównuje stężenie i temperaturę elektrolitu, lecz zarazem wzmacnia utlenienie powierzchni płyt.

Podczas formowania płyty często się krzywią. Krzywe płyty w formacji krzywią się po wyprostowaniu powtórnie, później podczas eksploatacji i powodują zwarcia. Płyty lepiej formują się, gdy elektrolit się zesterzeje, to znaczy gdy przepracował wielką liczbę cykli formowania, stwierdzono, że im starszy jest elektrolit, tym równiejsze jest utlenianie i płyty mniej się krzywią. Według wynalazku przyczyną tego jest obecność ciężkiej wody, powstającej i gromadzącej się przez wciąż powtarzającą się elektrolizę. Według wynalazku zaleca się zatem przygotowywać elektrolit używając do tego celu zesterzającego elektrolitu, np. zużytego w elektrowniach, co przyspiesza starzenie się elektrolitu formacyjnego lub też dodawanie roztworu ciężkiej wody w stężeniach od śladowych do oznaczalnych analitycznie.

Sposób według wynalazku odnosi się także do samego sposobu stosowania odpowiedniego elektrolitu formacyjnego w celu osiągnięcia większej wytrzymałości płyt. Płyty formuje się przeważnie w roztworze wodnym kwasu siarkowego i nadchloranu potasu. Stwierdzono, że właściwości nadchloranu potasu różnego pochodzenia są odmienne. Dotychczas stosuje się stosunek 6—10 g KClO_4 na 120—160 g H_2SO_4 . Stosowaniem z góry określonych ilości nadchloranu i kwasu można osiągnąć na pozór dobre utlenienie płyt, lecz wielką żywotność płyt uzyska się dopiero przez zastosowanie dokładnie zrównoważonego elektrolitu, to znaczy takiego, w którym zmiana stosunku nadchloranu i kwasu jest najmniejsza podczas samych cykli

formowania. Zaobserwować bowiem można, że ilość nadchloranu potasu spada, jeżeli jest za wiele kwasu siarkowego, a ilość kwasu spada, jeżeli jest za wiele nadchloranu. Stan równowagi nastąpi przez odpowiednią korektę elektrolitu pomiędzy cyklami formacyjnymi. Utrzymanie równowagi jest tym łatwiejsze, im więcej cykli dany elektrolit przepracował, najprawdopodobniej na skutek wpływu ciężkiej wody, nagromadzonej przez elektrolizę. Stosując sposób według wynalazku osiągnięto 2000 do 2500 wyładowań, zależnie od warunków, w których płyty pracują. Płyty o wielkiej powierzchni na przykład dla oświetlenia wagonów wytrzymują przeciętnie od 3 do 4 lat, natomiast płyty formowane według wynalazku mogą pracować od 8 do 10 lat.

Inną cechą sposobu według wynalazku jest utrwalanie uformowanych płyt, zwłaszcza wyżej podanym sposobem formowania. Dotychczas płyty uformowane i wymoczone suszy się na powietrzu. Gąbczasty ołów, stanowiący masę aktywną płyty, kurczy się i przeważnie się spala. Płyty tracą przez to część swej pojemności i trwałości zwłaszcza podczas długiego magazynowania. Próbowano już utrwalac uformowane płyty przez stosowanie roztworów wodnych kwasu siarkowego, w których rozpuszczano cynk. Sposób ten okazał się wadliwy i szkodliwy dla płyt, zwłaszcza przy ich magazynowaniu, ponieważ w takim roztworze powstały siarczan cynku zawiera zaabsorbowany kwas siarkowy, szkodliwy po takim utrwaleniu dla płyty przy ich przechowywaniu.

Według wynalazku stwierdzono również, że można utrwalac płyty siarczanem cynku, jeżeli do utrwalania uformowanych płyt stosuje się czysty siarczan cynku najlepiej rozpuszczony w wodzie destylowanej. Stwierdzono, że płyty tak spreparowane można przechowywać lata, przy czym znoszą one transport do krajów zamorskich zachowując pełną uformowaną pojemność przy pierwszym eksploatacyjnym wyładowaniu.

Stosując sposób według wynalazku spala się tylko część gąbczastego ołowiu, a resztę chroni przed korozją osadzając się w gąbce siarczan ołowiu z wodorotlenkiem cynku według równania:

$\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{ZnSO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{Zn}(\text{OH})_2$
Wodorotlenek ołowiu utworzy się z części utlenionej gąbki podczas zanurzania w roztworze ZnSO_4 . Płyty uformowane suszy się po wypłukaniu 1 do 2 godzin na powietrzu w pokojowej temperaturze, następnie zanurza przez go-

dzinę w około 33¹/₂% roztworze $ZnSO_4$ w destylowanej wodzie i suszy jak zwykle na powietrzu lub w suszarni. Sposób według wynalazku, jest prostszy od dotąd znanych sposobów utrwalania ze względu na łatwe dozowanie oraz pewniejszy z uwagi na uniknięcie szkodliwego wpływu kwasu siarkowego. Przy tym zużycie siarczanu cynku jest minimalne i praktycznie wynosi tylko około 0,8 g $ZnSO_4$ na dm^2 powierzchni.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób formowania i utrwalania płyt akumulatorowych kwasowych zwłaszcza wielkopowierzchniowych, znamieny tym, że do formowania stosuje się zużyty elektrolit, zawierający ciężką wodę, przy czym w elektrolicie tym stosuje się zrównoważony stosunek nadchloranu potasu do kwasu siarkowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do elektrolitu stosowanego do formowania płyt dodaje się ciężkiej wody.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że podczas formowania wdmuchuje się do ogniw powietrze.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że jako optymalne natężenie stosuje się około 0,075 A na dm^2 rozwiniętej powierzchni.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że do utrwalania płyt stosuje się roztwór czystego siarczanu cynku w wodzie destylowanej.

Centralne Laboratorium
Akumulatorów i Ogniw

Zastępca: dr Andrzej Au, rzecznik patentowy