



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.07.74 (P. 172569)

Pierwszeństwo: 09.07.73 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1982

Int. Cl.²

H01M 10/06

H01M 10/42

CZYIELNIA

Urzędu Patentowego
Publikacji i Rezerwy

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: GOULD INC., Chicago (Stany Zjednoczone
Ameryki)

**Ołowiowo-kwasowa bateria akumulatorowa
oraz sposób wytwarzania ołowiowo-kwasowej baterii
akumulatorowej**

1

Przedmiotem wynalazku jest ołowiowo-kwasowa bateria akumulatorowa oraz sposób wytwarzania ołowiowo-kwasowej baterii, którą po okresie składowania aktywuje się przez dodanie elektrolitu do samej baterii i do odpowiednich ogniw baterii.

Znana jest bateria ładowana na sucho, która zawiera pojemnik z wieloma komorami ogniowymi oraz wiele elementów baterii w postaci płyt dodatnich i ujemnych z separatorami pomiędzy nimi, umieszczonych w komorach ogniowych. Baterię tego typu formuje się, usuwa elektrolit formowania, elementy baterii myje się dla usunięcia resztek elektrolitu, suszy się, a następnie przechowuje się. Jest ona gotowa do użytku po wypełnieniu elektrolitem. Korzyści są liczne, koszt dostawy takich baterii jest mniejszy od mokrych baterii, w których elektrolit powoduje znaczny wzrost ciężaru baterii. Także dopuszczalny okres przechowywania jest stosunkowo długi i odpowiednio ułatwione jest regulowanie zasobów.

Jednakże pełne korzyści płynące z zastosowania baterii ładowanej na sucho, nie zostały w pełni wykorzystane, ze względu na trudności i koszty towarzyszące suszeniu elementów baterii dla usunięcia elektrolitu zastosowanego przy formowaniu elementów. Jeżeli nie jest to właściwie wykonane, wówczas mogą nastąpić chemiczne i elektromechaniczne reakcje, które wpływają niekorzystnie na początkowe właściwości baterii. Tak więc na przykład utlenianie ujemnej płyty może spowodować

2

chemiczne wyładowanie płyty i przez to niekorzystnie wpływa na początkowe właściwości baterii.

Dotychczas usuwanie elektrolitu formowania odbywało się poprzez dokładne mycie i suszenie baterijnego elementu po formowaniu lub ładowaniu tak, żeby zabezpieczyć baterię przed stratą jej ładunku podczas przechowywania. Na przykład w opisie patentowym USA nr 2 880 520 zastosowano strumień powietrza o dużej prędkości. Po wysuszeniu, baterijne elementy instalowane są w bateryjnych pojemnikach, wprowadza się połączenia elektryczne oraz nakłada się pokrywę na pojemnik. W opisie patentowym USA nr 3 314 158 opisano instalowanie bateryjnych elementów w baterijnym pojemniku oraz wykonanie elektrycznych połączeń przed dormowaniem, myciem wodą i suszeniem. Po formowaniu na baterijne elementy od góry kieruje się strumień podgrzanego nieutleniającego gazu.

W opisie patentowym USA nr 3 652 341 przedstawiono montowanie bateryjnych elementów w pojemniku oraz wykonywanie elektrycznych połączeń, napełnianie bateryjnych ogniw elektrolitem formowania i następnie ładowanie bateryjnych elementów. Wówczas usuwa się około 70 do 97% wagowych kwasu formowania przez zastosowanie w stosunku do baterii siły przyspieszenia, takiej jak np. siła odśrodkowa.

Stosowanie znanych sposobów zwiększa koszty wytwarzania baterii i zmniejsza ekonomiczne ko-

rzyści wypływające ze stosowania baterii ładowanych na sucho. Także sposoby te nie zawsze są skuteczne dla zbudowania baterii ładowanej na sucho, która po dłuższym okresie składowania wykazywałaby zadowalające własności po aktywowaniu przez dodanie elektrolitu. Dodatkowo skomplikowanie tych sposobów może powodować problemy związane z kontrolą jakości.

Główną cechą tych znanych rozwiązań jest to, że albo tlen nie powinien być w kontakcie z uformowanymi płytami, lub gdy jest on zastosowany, to płyty powinny być suszone. Istotnym jest również, że tak zwane baterie ładowane na sucho powinny być całkowicie uszczelnione.

Jednakże, gdy w uszczelnionej baterii zostaje znaczna ilość resztkowego elektrolitu, wówczas wewnątrz baterii wytwarza się pewna niewielka ilość gazu, np. wodoru, na skutek samowyladowywania ujemnych aktywnych materiałów podczas dłuższego okresu składowania, szczególnie wówczas, gdy składowanie odbywa się w podwyższonej temperaturze. Tworzenie się gazu może powodować niewielkie pęcznienie pojemników, zwłaszcza wówczas, gdy ścianki baterii są cienkie, przy czym w pojemnikach z tworzyw sztucznych i w innych przypadkach może nastąpić wyrzucenie powietrznych uszczelek.

Dla zabezpieczenia przed tym niepożądanym wzrostem ciśnienia gazu zaproponowano wprowadzenie kontrolowanej ilości tlenu do odpowietrzających otworów baterii, przed składowaniem. Następnie na baterijnym pojemniku umieszcza się elementy uszczelniające, które przeciwdziałają dalszemu wpływowi powietrza do komór ogniowych. Powietrze wprowadza się albo przez umożliwienie dyfuzji otaczającego powietrza do ogniwa, albo proces ten przyspiesza się wtłaczając powietrze do komór ogniowych, albo dmucha się powietrze, albo stosuje się sprężone powietrze.

Stwierdzono, że wprowadzenie powietrza przeciwdziała niepożądanemu wzrostowi ciśnienia, spowodowanemu przez tworzenie się wodoru, dzięki dodaniu dostatecznej ilości tlenu dla spowodowania pewnych reakcji na ujemnej płycie, które neutralizują ograniczoną ilość kwasu siarkowego w takim stopniu, że ograniczona zostaje reakcja ołowiu i kwasu siarkowego, w wyniku której powstaje wodór.

Celem wynalazku jest opracowanie baterii akumulatorowej, która po długim przechowywaniu i aktywacji przez dodanie elektrolitu nie wykazuje pomiędzy baterijnymi płytami zwarć, które mogą powodować nieodwracalne pogorszenie własności baterii.

Ponadto celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania baterii akumulatorowej ładowanej na sucho, którą można przechowywać w ciągu długiego okresu czasu, a następnie aktywuje się tylko przez dodanie elektrolitu.

Ołowiowo-kwasowa bateria akumulatorowa, zawierająca pojemnik z wieloma komorami ogniowymi oraz wiele elementów baterii w postaci wielu płyt dodatnich i ujemnych z umieszczonymi pomiędzy nimi separatorami, usytuowanych w komorach ogniowych, przy czym bateria taka jest

aktywowana przez dodanie do niej elektrolitu, według wynalazku charakteryzuje się tym, że bateria posiada uszczelnienie chroniące ją przed bezpośrednim dostępem powietrza i jest pozbawiona elektrolitu, przy czym zawiera kondycjonujący rozpuszczalny siarczan metalu w ilości wystarczającej dla przeciwdziałania wzrostowi kryształów pomiędzy sąsiednimi dodatnimi i ujemnymi płytami. Korzystnie siarczanem metalu jest siarczan sodu.

Komory ogniowe są zamknięte za wyjątkiem cylindrycznego kołnierza i zawierają korek wentylacyjny zamykający kołnierz przed wyciekami elektrolitu tak, jednak, aby umożliwić przepływ gazu, oraz uszczelkę zawierającą człon kubkowy, przy czym człon ten ma wargę otaczającą korpus i stykającą się z górną stroną kołnierza, kiedy korpus jest wciśnięty szczelnie w kołnierz, a wargę ma na swej stronie przeciwległej do korpusu części tworzące powierzchnię ustalającą z takimi samymi wymiarami wewnętrznymi jak kołnierz, przy czym korek wentylacyjny jest wpasowany i przytrzymywany przez ustalającą powierzchnię w końcowym położeniu roboczym korka, a wymieniony człon ma elementy łączące z atmosferą, o wymiarach pozwalających po niewielkim wzroście ciśnienia na uchodzenie gazu z baterii oraz przenikanie niewielkich ilości tlenu do wnętrza baterii, wystarczających dla zmniejszenia samowyladowania płyt dodatnich przez spowodowanie zwiększonego samowyladowania na płytach ujemnych z kontrolowaną prędkością, dając odpowiednie początkowe parametry baterii na skutek aktywacji po okresie składowania.

Element łączący z atmosferą ma korzystnie postać kołowego otworu o średnicy 0,013—0,132 mm.

W odmiennym rozwiązaniu element łączący z atmosferą ma postać rowka w stożkowym korpusie i rowka w wardze członu kubkowego.

Komory ogniowe są zamknięte za wyjątkiem cylindrycznego kołnierza i zawierają uszczelnienia umożliwiające uchodzenie gazów z wnętrza przy wzroście ciśnienia, tak jednak, że materiały czynne są zabezpieczone przed istotnym utlenianiem, przy czym uszczelnienie takie zawiera kubkowy człon ze stożkowym korpusem klinowanym szczelnie w kołnierzu, a człon ten ma wargę otaczającą jego korpus i stykającą się z wierzchem kołnierza, kiedy korpus jest szczelnie wciśnięty w ten kołnierz, przy czym wymieniony człon ma niewielki otwór, który hamuje przepływ gazu, lecz po niewielkim wzroście ciśnienia umożliwia odprowadzanie gazu na zewnątrz ogniwa. Korzystnie otwór ten ma kształt kołowy i średnicę 0,013—0,132 mm.

Sposób wytwarzania ołowiowo-kwasowej baterii akumulatorowej zawierającej pojemnik z wieloma komorami ogniowymi oraz wiele elementów baterii w postaci płyt dodatnich i ujemnych z umieszczonymi pomiędzy nimi separatorami, usytuowanych w komorach ogniowych, przy czym elementy baterii formuje się przez napełnienie komór ogniowych elektrolitem formującym i doprowadzenie prądu elektrycznego, następnie usuwa się elektrolit formujący z komór ogniowych, ewentualnie wypełnia się komory ogniowe roztworem wodnym i następnie usuwa się ten roztwór wodny z komór

ogniowych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w etapie formowania i/lub napełniania komór roztworem wodnym dodaje się środek obróbczy w ilości wystarczającej do kondycjonowania elementów baterii, przy czym jeżeli środek obróbczy dodaje się przy formowaniu, wówczas etapy napełniania komór roztworem wodnym i usuwania tego roztworu ewentualnie eliminuje się, przy czym dodając środek obróbczy dostarcza się do baterii siarczan metalu, a następnie uszczelnia się baterię aby chronić ją przed bezpośrednim dostępem powietrza z atmosfery.

Korzystnie do komór ogniowych, po usunięciu elektrolitu formującego dodaje się elektrolit płuczający, a następnie usuwa się ten elektrolit płuczający. Jako środek obróbczy stosuje się siarczan sodu. Środek obróbczy dodaje się do elektrolitu formującego w ilości nie większej niż 2,0%/wagowo.

Korzystnie środek obróbczy dodaje się do elektrolitu płuczającego oraz eliminuje się czynności związane z napełnianiem komór ogniowych roztworem wodnym i usuwaniem tego roztworu. Siarczan metalu dodaje się w ilości 0,5—5,0%/wagowo. Elementy baterii w postaci płyt umieszcza się w pojemniku baterii i łączy się je elektrycznie przed etapem formowania.

W etapie formowania i doprowadzania prądu elektrycznego płyty baterii doprowadza się do styku z roztworem obróbczym dostarczającym w warunkach styku rozpuszczalny siarczan metalu w ilości wystarczającej do kondycjonowania płyt, po czym usuwa się roztwór obróbczy z płyt i ewentualnie po zamontowaniu baterii uszczelnia się baterię z elementami baterijnymi umieszczonymi w niej, aby chronić ją przed bezpośrednim dostępem powietrza z atmosfery. Korzystnie siarczanem metalu jest siarczan sodu.

Przedmiot wynalazku został objaśniony w przykładach wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia poszczególne etapy sposobu wytwarzania kwasowo-ołowiowej baterii akumulatorowej, którą można magazynować w ciągu długiego okresu czasu, a następnie aktywować przez dodanie elektrolitu, fig. 2 — wykres zależności rozpuszczalności ołowiu w roztworze kwasu siarkowego od koncentracji jonów wodorowych pH w roztworze przy temperaturze 25°C, który ukazuje wpływ dodawania zmiennych ilości środka obróbczego na rozpuszczalność ołowiu, fig. 3 — wykres taki jak na fig. 2, lecz przy temperaturze około 71°C, fig. 4 — baterię z uszczelką w widoku perspektywicznym, fig. 5 — powiększony częściowy przekrój fragmentu baterii z fig. 4 z odpowietrzającą uszczelką, fig. 6 — uszczelkę z fig. 5 w widoku z góry, fig. 7 — dalszy przykład wykonania odpowietrzającej uszczelki w widoku perspektywicznym, fig. 8 — przekrój wzdłuż linii 8—8 z fig. 7, a fig. 9 przedstawia przekrój wzdłuż linii 9—9 z fig. 7.

Przedstawiona na fig. 1 bateria kwasowo-ołowiowa jest najpierw konwencjonalnie zmontowana. Jak pokazano w pozycji 10, baterijne elementy stanowiące wiele dodatnich i ujemnych płyt wraz z przegrodami usytuowanymi pomiędzy nimi, zo-

stały wstawione do komór ogniowych oraz zostały wykonane zaciski elektryczne. Nie uformowana lecz w pełni zmontowana bateria jest następnie formowana, to znaczy ładowana. Do baterii dodaje się elektrolit formowania oraz podłącza się do niej prąd jak pokazano w pozycji 12.

Stężenie kwasu formowania, zazwyczaj roztworu kwasu siarkowego o masie właściwej w granicach od 1,020 do 1,100 oraz konkretne parametry prądu zmieniają się, zależnie od zastosowanej metody formowania oraz typu baterii. Następnie usuwa się elektrolit formowania, zazwyczaj przez wylanie, a następnie dodaje się roztwór myjący zawierający wodę. Mycie w wodzie odbywa się aż do momentu, gdy większa część resztkowego kwasu formowania z płyt i przegród zostanie rozcieńczona w wodzie. Po wylaniu elektrolitu myjącego usuwa się całość resztkowego roztworu płuczającego.

Po usunięciu elektrolitu formowania z komór ogniowych jak pokazano na fig. 1 w pozycji 14, baterijne płyty poddawane są działaniu elektrolitu płuczającego, który ustala masę właściwą kwasu siarkowego pozostającego wokół elementów baterii po jego odlaniu. Jeśli tak skompletowana bateria zostanie zaktywowana po uprzednim składowaniu, wówczas elektrolit zastosowany do aktywacji może mieć masę właściwą identyczną do masy właściwej elektrolitu zastosowanego w konwencjonalnej baterii ładowanej na sucho i przyjętą ogólnie przez przemysł, a więc równą wartości 1,265 przy pełnym załadowaniu. Tak więc baterijne płyty zanurza się w płuczającym roztworze kwasu siarkowego o masie właściwej wystarczająco wyższej od masy właściwej elektrolitu formowania, dla podniesienia do wymaganego poziomu masy właściwej pozostałego roztworu kwasu siarkowego pozostającego na bateryjnych płytach po wylaniu roztworu płuczającego.

Zwykle roztwór płuczający ma masę właściwą od około 1,200 do 1,400, zaś konkretna wartość zależy w zasadzie od rozmiarów i wydajności baterii. Jak pokazano na fig. 1 czynność płukania jest realizowana przez napełnienie pojemnika (położenie 16) roztworem płuczającym poprzez odpowietrzające otwory. Dostateczne odprowadzenie nadmiaru roztworu płuczającego odbywa się przez wylanie go z baterii po odwróceniu pojemnika jak pokazano w pozycji 18.

Czynność płukania zapewnia określoną korzyść pozwalając na zastosowanie identycznego elektrolitu, który stosowany jest do aktywacji konwencjonalnych baterii ładowanych na sucho. Jednak nie jest ona niezbędna i w razie potrzeby może być wyeliminowana. Jednakże wyeliminowanie to pociąga za sobą konieczność zastosowania elektrolitu aktywującego o różnej masie właściwej w stosunku do konwencjonalnych baterii ładowanych na sucho zwykle większej, jeżeli ma się uzyskać korzyści z zastosowania konwencjonalnego elektrolitu aktywującego.

Według korzystnego przykładu wykonania operacja obróbki lub kondycjonowania może być korzystnie wykonywana przez wprowadzenie środka obróbczego lub kondycjonującego do roztworu płuczającego. Środek obróbczy korzystnie bezwodny

siarczan metalu powinien być dodany w ilości od około 0,05 do około 5% w stosunku do masy roztworu płuczącego.

Kondycjonujące środki według wynalazku obejmują siarczan metalu lub inne związki metali, które wydzielają siarczan w wodnym roztworze kwasu siarkowego i które to siarczany metali lub inne związki są wystarczająco rozpuszczalne w wodnych roztworach kwasu siarkowego dla wydzielania potrzebnych kondycjonujących ilości siarczanu metalu, a ponadto nie są szkodliwe ani dla baterijnych elementów, ani dla parametrów baterii podczas jej stosowania, to jest nie powodują korozji elementów, którą powoduje octan sodu, powstawania gazów lub szkodliwych efektów siarczanów żelaza, niklu, manganu, bizmutu, platyny, rtęci lub chromu oraz nie dopuszczają możliwości wytwarzania soli ołowiu, która wytrącałaby się w ilościach wystarczających do znacznego zmniejszenia porowatości baterijnych płyt. Korzystnie stosuje się siarczany następujących metali: sodu (także dwusiarczany), potasu, litu, magnezu, kadmu, cynku i glinu.

Każdy z tych materiałów okazał się odpowiedni do kondycjonowania baterii według wynalazku, to jednak korzyści płynące z ich zastosowania mogą się zmieniać, gdy w pewnej mierze zależą od rodzaju i ilości zastosowanego materiału.

Z ekonomicznego punktu widzenia korzystne są siarczany sodu i siarczany cynku. Inne możliwe do zastosowania siarczany obejmują siarczany srebra i kobaltu. Jeszcze innymi siarczanami, które mogą być zastosowane są BeSO_4 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, Sb_2SO_4 , Ti_2SO_4 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ i Rb_2SO_4 .

Odpowiednimi związkami metali, które tworzą siarczany metali w wodnym roztworze kwasu siarkowego oraz spełniają poprzednio podane kryteria, są odpowiednie wodorotlenki i tlenki. Na przykład dodatek wodorotlenku sodu, wodorotlenku potasu i tlenku cynku dla utworzenia czynnika obróbczego w postaci siarczanu metalu okazał się efektywny dla przeciwdziałania powstawaniu wewnętrznych spięć w obrębie elementów baterii.

Korzystne jest stosowanie odpowiednich siarczanów, ponieważ okazuje się, że prędkości samowyladowywania obrabianych płyt za pomocą tego typu wodorotlenku i tlenków lekko się różnią. Dodatkowo do tych innych związków metali mogą być także korzystnie zastosowane uwodnione siarczany, to jest zawierające wodę krystalizowania. Jednakże w każdym przykładzie ilość materiału użytego jako czynnika obróbczego powinna być dopasowana do tego, aby uzyskać ilość odpowiadającą ilości wymaganej do uformowania w roztworze płuczącym ilości metalu, która to ilość odpowiada zastosowaniu od około 0,05 do około 5% wagowych bezwodnego siarczanu metalu.

Dla osiągnięcia optymalnych wyników roztwór płuczący zawierający środek obróbczy powinien kondycjonować baterijne płyty tak, żeby następowała dyfuzja do płyt i przegród mokrej baterii. To kondycjonowanie może się odbywać na przykład tylko przez dopuszczenie roztworu płuczącego do zetknięcia z płytami przez okres około 10 minut lub nawet dłużej. Umożliwia to dyfuzję roztworu

środku obróbczego oraz zmieszanie z resztkowym elektrolitem formowania w płytach.

Alternatywnie kondycjonowanie może być przeprowadzone przez mechaniczne mieszanie roztworu płuczącego, podczas gdy jest on w kontakcie z baterijnymi płytami. Do tego celu mogą być zastosowane dowolne konwencjonalne mechaniczne elementy mieszające.

Zakończenie procesu obejmuje następnie uszczelnienie baterii aby zabezpieczyć ją przed bezpośrednim dostępem powietrza.

Jak pokazano na fig. 1 może to być wykonane przez uszczelnienie odpowietrzających otworów pokrywy za pomocą odpowiednich korków wentylacyjnych. Uszczelniona bateria jest pokazana w pozycji 20 i w takiej postaci może być przechowywana przez dłuższy okres czasu. Korzystnie bateria jest uszczelniona tylko w ten sposób, żeby zabezpieczyć ją przed bezpośrednim dopływem powietrza.

Ze względu na pozostałości resztkowego elektrolitu, w suchej baterii następuje wewnętrzne wydzielanie pewnej ilości gazu takiego jak wodór, co powodowane jest przez samowyladowywanie ujemnych płyt podczas przedłużonego przechowywania baterii.

Jeżeli bateria jest całkowicie uszczelniona dla przeciwdziałania utlenianiu, może wówczas nastąpić pewne wybrzuszenie pojemników jako wynik wzrostu ciśnienia wodoru lub innego gazu. Ten wzrost ciśnienia może powodować wyrzucanie odpowietrzających pokryw i wówczas następuje samowyladowanie ujemnych płyt, czyniąc baterię bezużyteczną. Dlatego też korzystne jest uszczelnianie baterii w taki sposób, żeby uniemożliwić dopływ powietrza pozwalając przy tym na uchodzenie na zewnątrz gazu powstałego w baterii po lekkim wzroście jego ciśnienia.

W rozwiązaniu według wynalazku przedstawionym na fig. 4—9 pokazano szczególnie pożądane elementy do zrealizowania takiego uszczelnienia. Na fig. 4 pokazana jest bateria 30 mająca wiele odpowietrzających uszczelki 31. Bateria 30 posiada pojemnik 32 uszczelniony pokrywą 33, która ma wiele cylindrycznych kołnierzy 34 zawierających odpowiednio otwory do każdego ogniwa.

W czasie stosowania baterii kołnierze 34 są zamknięte za pomocą odpowietrzających korków, które w pokazanym przypadku stanowi para zespolonych odpowietrzających korków 35, z których każdy zamyka trzy kołnierze i ogniwa sześciopłytowej baterii 30. Każdy odpowietrzający korek 35 ma główny korpus 36 oraz wiele baryłkowych części 37 o wymiarach pozwalających na suwliwe pasowanie wewnątrz kołnierzy 34. Korek wentylacyjny 35 jest uformowany z wewnętrznymi labiryntowymi przewodami tak, żeby umożliwić oddychanie ogniwa, z przepływem gazu poprzez kołnierze 34, podczas gdy uniemożliwione jest rozpryskiwanie się elektrolitu.

W nowoczesnych znajdujących się w handlu bateriach gazowe przewody przechodzące poprzez korki usytuowane są tak, żeby szerokość odpowietrzających korków 35 była rzędu od 3,2 do 10,2 mm,

Uszczelki 31 są uformowane ze stożkowym korpusem 38, przystosowanym do szczelnego wciśnięcia w kołnierz 34, otaczającą wargę 39, która zachodzi na górną część kołnierza 34 gdy korpus zostaje wciśnięty oraz z małą szczeliną 40 biegnącą poprzez uszczelkę 31 dla hamowania przepływu gazu. Jednak przy lekkim wzroście wewnętrznego ciśnienia gazu odprowadzony on zostaje z ogniwa. Dla ułatwienia usuwania uszczelek 31, gdy nadchodzi czas zastosowania baterii 30, wargi 39 mają uformowane przeciwległe wypusty 41 umożliwiające wygodne uchwycenie uszczelki, wyciągnięcia jej z kołnierza i otworzenie leżącego pod spodem ogniwa dla dodania elektrolitu.

Wewnętrzne ciśnienie powodowane przez tworzenie się gazów takich jak wodór także przeszkadza wpływowi powietrza poprzez małe otwory 40, tak że tylko mała ilość tlenu wchodzi do baterii podczas jej przechowywania w stanie wysuszonym. Jednakże wewnątrz baterii utrzymuje się ciśnienie nieco niższe, co nie powoduje stałego odkształcenia powłoki, aby nie dopuścić do wybrzuszenia lub wyrzucenia odpowietrzających korków przez wodór lub inne gazy wypychane poprzez otwory 40.

Pomimo małych wymiarów otworów 40 następuje jednak niewielki przepływ powietrza i stąd także tlenu do ogniów baterii 30, szczególnie podczas długotrwałego przechowywania baterii, ponieważ powstawanie gazu wewnątrz baterii zmniejsza się z czasem ze względu na zużycie resztkowego kwasu siarkowego w baterii. Ten dopływ tlenu nie jest szkodliwy, a przeciwnie, stwierdzono, że ten kontrolowany dopływ tlenu do ogniów poprzez otwory 40 powoduje korzystne efekty.

Przyjmuje się tezę, że w całkowicie uszczelnionej ładowanej na sucho baterii zasiarczenie ujemnych płyt, to jest samowyladowywanie zmniejsza się, gdy zostanie zużyta całość dostępnego wewnątrz baterii tlenu. Powoduje to powstanie większej ilości kwasu siarkowego dopływającego do dodatnich płyt, na skutek czego następuje ich samowyladowywanie. Dodatnie płyty zazwyczaj w znacznie większym stopniu ulegają samowyladowaniu, niż ujemne płyty.

Po aktywacji początkowe parametry baterii są poważnie ograniczone przez wyladowane w dużym stopniu dodatnie płyty. Jednakże w rozwiązaniu według wynalazku dopływ tlenu powoduje zwiększanie procesu zasiarczania ujemnych płyt tak, że powoduje ograniczenie początkowych parametrów baterii poniżej parametrów dodatnich płyt.

Wymiary otworu w każdej odpowietrzającej uszczelce powinny co najmniej być takie, żeby umożliwiać zredukowanie wewnętrznego wzrostu ciśnienia gazu bez wybrzuszenia się pojemników, co wywołałoby stałe odkształcenie baterijnych pojemników lub wyrzucenie odpowietrzających uszczelek. Dla baterii w zakresie wydajności od około 40 Agodz do około 220 Agodz stwierdzono, że kołowe otwory o średnicy około 0,025 mm zapewniają odpowiedni przekrój dla przepływu gazu. Mogą być także zastosowane otwory o średnicach 0,013 mm lub mniejsze, jednakże wykonywanie w praktyce otworów o takich małych średnicach

jest bardzo trudne przy zastosowaniu dostępnych technicznych środków.

Stosowanie otworów o większych wymiarach, powyżej 0,15 mm powoduje znaczne zmniejszanie się użytecznej żywotności baterii. Podczas gdy dopływ tlenu powoduje wyrównywanie wielkości zasiarczania i wyladowywania, to jednak umożliwienie dopływu zwiększonych ilości tlenu do baterii, które powodowałoby zrównanie tych wielkości, jest niepożądane. Wówczas początkowe parametry baterii uległyby niekorzystnej zmianie ze względu na rozmiar samowyladowywania ujemnych płyt.

W rozwiązaniu według wynalazku przewiduje się dodawanie tlenu, co powoduje ograniczenie początkowych parametrów baterii poniżej parametrów dodatnich płyt, jednakże nie zwiększa samowyladowywania na ujemnych płytach do poziomu, który wpływałby niekorzystnie na początkowe parametry baterii lub znacznie zmniejszałoby żywotność baterii podczas składowania.

Bateria podczas składowania ma wygląd gotowej do zastosowania zamontowania. Wentylacyjne korki 35 są zamontowane w swym ostatecznym położeniu, przez wpasowanie baryłkowych części do ustalających powierzchni 26 utworzonych przez części 43 korpusu 38, które wystają z wargi 39 po przeciwległych stronach korpusów 38 uszczelki. Powierzchnie ustalające 42 pokrywają i podwajają wewnętrzne wymiary kołnierzy 34 tak, że baryłkowe części 37 wentylacyjnego korka są wpasowane suwliwie. Ponieważ wentylacyjne korki mają znane odpowietrzające kanały, więc otwory 40 oraz uszczelki 31 kontynuują kontrolowanie przepływu gazu z ogniów zaopatrzonych w wentylacyjne korki 35.

Uszczelki 31 mogą być łatwo i ekonomicznie odlane z dowolnego materiału, który jest elastyczny, odporny na działanie kwasów i zapewnia właściwe fizyczne właściwości dla jego stosowania. Otwory 40 mogą być także łatwo uzyskane.

Gdy bateria 30 ma wentylacyjne korki 35 w ich właściwych położeniach, wówczas stanowi ona wykończony produkt, przy czym zmniejsza się do minimum możliwość zagubienia lub uszkodzenia wentylacyjnych korków, co mogłoby się zdarzyć, jeżeli byłyby one osobno pakowane.

Odmienny przykład wykonania uszczelek pokazano na fig. 7—9. W tym przykładzie wykonania uszczelka 50 pod względem ogólnej konstrukcji jest taka sama jak uszczelka 31 z poprzedniego przykładu. Tak więc uszczelka 50 ma stożkowy korpus 51 przystosowany do szczelnego wkliniowania w kołnierz oraz otaczającą wargę 52, która zaczepiona jest na górnej części kołnierza, gdy korpus jest wciśnięty. Według wynalazku kontrolowaną wentylację uzyskuje się przez kanał lub rowek 53 o odpowiednich wymiarach, który wykonany jest w bocznej ścianie stożkowego korpusu 51 i łączy się z atmosferą poprzez zwięzający się kanał lub rowek 54 wykonany w wardze 52 uszczelki.

W każdym z przedstawionych przykładów wykonania kontrolowaną wentylację uzyskuje się przez dodanie pojedynczego otworu lub rowka. Chociaż ułatwia to nieco wytwarzanie wentyla-

cyjnych uszczeltek, to jednak nie jest potrzebne do uzyskania funkcjonalnych korzyści płynących z zastosowania wynalazku. Tak więc na przykład więcej niż jeden otwór lub rowek mogą być podobnie zastosowane przez odpowiedni dobór wymiarów wielu otworów lub tej samej powierzchni i stąd takiego samego dopływu i wypływu gazu, jak w przypadku zastosowania pojedynczego otworu lub rowka.

Niezależnie od geometrycznego kształtu otworu lub rowka, wentylacyjna uszczelka powinna być tak ukształtowana, aby umożliwić wystarczający wypływ gazu i krzystny dopływ powietrza, to jest aby umożliwić wypływ gazu dla zabezpieczenia przed wybrzuszeniem stanowiącym trwale odkształcenie pojemnika baterii lub wypchnięcia wentylacyjnych korków albo pokrywki, a korzystnie aby umożliwić niewielki dopływ tlenu dla częściowego zmniejszenia zjawiska zasiarczania dodatknych płyt.

Zgodnie z rozwiązaniem według wynalazku kondycjonujący środek może być zastosowany podczas etapu formowania. Tak więc jak pokazano na fig. 1 kondycjonujący lub obróbczy środek jest dodany do kwasu formowania w pozycji 12. W tym przykładzie wykonania okazało się korzystne dodawanie go do kwasu formowania w ilości nie przekraczającej 2% wagowych. Dalsza obróbka obejmująca wylanie kwasu formowania i w razie potrzeby płukanie z dodatkiem lub bez dodatku obróbczego środka oraz następnie odprowadzanie roztworu płuczącego i uszczelnienie baterii wykonano jak poprzednio.

Jeszcze inny przykład wykonania przewiduje zastosowanie kondycjonującego środka w oddzielnym etapie albo po odprowadzeniu kwasu formowania lub w przypadku użycia roztworu płuczącego, który to sposób pokazany jest w pozycji 22 na fig. 1. Roztwór zawierający kondycjonujący środek jest następnie usuwany i bateria zostaje uszczelniana jak uprzednio.

Kondycjonujący środek może być odpowiednio dodawany do rozpuszczalnika, na przykład wody w ilości umożliwiającej powstawanie od około 0,05 do około 5,0% bezwodnego siarczanu sodu w przeliczeniu na masę rozpuszczalnika. Kondycjonujący środek może być także dodany do wodnego roztworu kwasu siarkowego, korzystnie mającego tę samą masę właściwą co kwas płuczący tak, żeby uniknąć zmniejszania się masy właściwej resztkowego elektrolitu w baterijnych płytach.

Gdy kondycjonujący środek dodawany jest albo do elektrolitu formowania albo do rozpuszczalnika w oddzielnym etapie, wówczas obróbczy środek może składać się z siarczanów metali lub innych związków opisanych w przykładzie zastosowania kwasu płuczącego, o ile podane kryteria są zachowane. Także jak w przypadku zastosowania kwasu płuczącego optymalne wyniki uzyskuje się przez umożliwienie odpowiedniego kondycjonowania płyt.

Niezależnie od etapu procesu, w którym dodaje się obróbczy kwas, ważną sprawą jest to, żeby ilość jego była wystarczająca do zapewnienia minimalnego wymaganego kondycjonowania, to znaczy żeby ilość ta wystarczała do przeciwdziałania

nia wewnętrznym spięciom pomiędzy baterijnymi płytami, co powoduje nieodwracalne pogorszenie właściwości baterii. Ilość potrzebna do uzyskania tego efektu zależy od etapu, w którym obróbczy środek dodaje się oraz ilości rozcieńczalnika, która wynika z dodawania kwasu płuczącego lub innych roztworów. Niezależnie od tego kiedy dodaje się obróbczy środek, jego ilość jest tak długo odpowiednia, jak długo zawartość resztkowego środka obróbczego w gotowej baterii po przechowywaniu wynosi co najmniej 0,02% w stosunku do całkowitej masy resztkowego elektrolitu w baterii. Dokładna ilość może zmieniać się, gdyż zależy ona od zastosowania konkretnego obróbczego środka. Na przykład, w przypadku dodania do kwasu płuczącego siarczanu glinu, powinien on znajdować się w ilości co najmniej około 0,1% wagowych kwasu płuczącego.

Zwiększone ilości obróbczego środka dużo powyżej minimum, to jest aż około 5% wagowych roztworu, mogą być odpowiednio zastosowane. Jednakże zastosowana ilość nie powinna tak wzrosnąć, żeby wpłynęła w zasadniczy sposób niekorzystnie na właściwości baterii. Rezerwowa wydajność baterii oraz odpowiednie właściwości przy niskich temperaturach mogą być uzyskane przez dodanie większych ilości obróbczego środka. Ponadto, gdy obróbczy środek jest dodawany do kwasu formowania, wówczas jego nadmierne ilości mogą osłabić zdolność osiągnięcia wymaganego napięcia po naładowaniu. Maksymalna tolerowana jego ilość zmienia się nieco w zależności od zastosowania konkretnego obróbczego środka. Sposób wytwarzania baterii objaśniono w szeregu przykładach.

Przykład I. Uformowano baterię grupy 24 czyli o wydajności 53 Agodz, a następnie zastosowano kondycjonujący środek w różnych ilościach procentowych dodając go albo do płuczącego kwasu albo w oddzielnej fazie po usunięciu z baterii kwasu formowania przez odwrócenie jej i wylanie. Mechaniczne mieszanie zastosowano we wszystkich przypadkach. Po kondycjonowaniu wentylacyjne otwory pokrywki zostały uszczelnione, a baterie były przechowywane w temperaturze 71°C w ciągu 35 dni. Po tym okresie składowania wentylacyjne otwory zostały odkryte, dodano elektrolitu, doładowano baterię i oceniono jej właściwości. Uzyskane wyniki pokazano w tablicy 1.

Przykład II. Przykład I został powtórzony z tym wyjątkiem, że etap doładowywania został zmieniony, a uformowane baterie przechowywano w temperaturze 52°C w ciągu 61 dni. Wyniki podane są w tablicy 2.

Przykład III. Uformowano plastikowe baterie z grupy 24 czyli o wydajności 62 Agodz, za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego, następnie dodano kondycjonującego środka albo do kwasu formowania albo do kwasu płuczącego. We wszystkich przypadkach po odwróceniu baterii i wylaniu kwasu płuczącego wentylacyjne otwory pokrywki zostały uszczelnione, a następnie baterie były przechowywane w temperaturze 52°C w ciągu 21 dni. Po otworzeniu wentylacyjnych otworów dodano elektrolitu oraz poddano ocenie baterie. Wyniki podano w tablicy 3.

Tablica 1

Numer baterii i obróbka	Podnoszenie napięcia prądem 5 A po aktywacji kwasem o masie właściwej 1,300		20 godz. wydajności w godz. Liczby w nawiasach oznaczają wewn. oporność w mΩ			Właściwości początkowe baterii w — 18°C	
	czas podnoszenia napięcia w min	koniec ładowania napięcie w A	1 cykl	2 cykl	3 cykl	napięcie wyładowywania przy 312 A i w ciągu 5 sek.	czas do 7,2 V sekundy
1. 2,0% Na ₂ SO ₄ w wodzie	221	16,72	22,05 (10,8 mΩ)	21,6 (10,8 mΩ)	20,4 (10,8 mΩ)	7,73	61,7
2. 2,0% Na ₂ SO ₄ w płuczającym kwasie	300	16,05	21,45 (11,5 mΩ)	21,5 (11,42 mΩ)	20,8 (11,3 mΩ)	7,63	68,1
3. 10,0% Na ₂ SO ₄ w wodzie	221	16,68	22,60 (10,8 mΩ)	21,9 (10,8 mΩ)	20,77 (10,75 mΩ)	7,74	60,9
4. 10,0% Na ₂ SO ₄ w płuczającym kwasie	300	15,76	22,00 (11,3 mΩ)	31,6 (11,15 mΩ)	20,30 (11,1 mΩ)	7,63	53,3

Tablica 2

Numer baterii i obróbka	Podnoszenie napięcia prądem 5 A po aktywacji kwasem o masie właściwej 1,300		20 godz. wydajności w godz. Liczby w nawiasach oznaczają wewn. oporność w mΩ			Właściwości początkowe baterii w — 18°C	
	czas podnoszenia napięcia w min	koniec ładowania napięcie w A	1 cykl	2 cykl	3 cykl	napięcie wyładowywania przy 312 A i w ciągu 5 sek.	czas do 7,2 V sekundy
1. 2,0% Na ₂ SO ₄ w wodzie	180	16,59	21,2 (11,9 mΩ)	21,3 (11,8 mΩ)	20,0 (11,7 mΩ)	7,53	45,0
2. 2,0% Na ₂ SO ₄ w płuczającym kwasie	240	16,43	19,0 (12,5 mΩ)	19,7 (12,5 mΩ)	18,35 (12,3 mΩ)	7,43	30,3
3. 10,0% Na ₂ SO ₄ w wodzie	240	16,54	21,2 (11,7 mΩ)	21,0 (12,0 mΩ)	19,7 (12,0 mΩ)	7,53	45,0
4. 10,0% Na ₂ SO ₄ w płuczającym kwasie	270	15,80	17,7 (11,8 mΩ)	17,7 (12,2 mΩ)	15,8 (12,0 mΩ)	7,26	20,0

Tablica 3

Numer baterii i obróbka	Aktywacja w 0°C		Rezerwowa wydajność przy 25 A w min	Własności przy -18°C		Własności przy -28°C		Rezerwowa wydajność przy 25 A w min	
	wyładowywanie przy 290 A			wyładowywanie przy 387 A		wyładowywanie przy 310 A		1 cykl	2 cykl
	napięcie w ciągu 15 sek w V	czas do 7,2 V w sek		napięcie w ciągu 5 sek w V	czas do 7,2 V w sek	napięcie w ciągu 5 sek w V	czas do 7,2 V w sek		
1. Formowana w roz- tworze kwasu siar- kowego zawierają- cego 2,0% Na ₂ SO ₄	8,53	83,0	95,0	7,21	6,6	7,24	7,0	93,0	92,0
2. Formowana w roz- tworze kwasu siar- kowego zawierają- cego 0,5% Na ₂ SO ₄	8,71	113,0	116,0	7,40	41	7,72	50	110,0	116,0

c.1. tablicy 3

Numer baterii i obróbka	Aktywacja w 0°C		Rezerwowa wydajność przy 25 A w min	Własności przy -18°C		Własności przy -28°C		Rezerwowa wydajność przy 25 A w min	
	wyladowywanie przy 290 A			wyladowywanie przy 387 A		wyladowywanie przy 310 A			
	napięcie w ciągu 15 sek w V	czas do 7,2 V w sek		napięcie w ciągu 5 sek w V	czas do 7,2 V w sek	napięcie w ciągu 5 sek w V	czas do 7,2 V w sek	1 cykl	2 cykl
3. Traktowana płuczającym kwasem zawierającym 2,0% Na ₂ SO ₄	8,61	95,0	117,0	7,44	52	7,54	34	118,0	117,0
4. Traktowana płuczającym kwasem zawierającym 0,5% Na ₂ SO ₄	8,66	102,0	120,0	7,47	41	7,39	35	119,0	110,0
	Parametry: napięcie w 15 sek 7,2 V			Parametry: napięcie w 30 sek 7,2 V		Parametry: napięcie w 30 sek 7,2 V		Znamionowa rezerwowa wydajność -90 min	

Przykład IV. Uformowano baterie z grupy 24 czyli o wydajności 62 Agodz przy zastosowaniu wodnego roztworu kwasu siarkowego. W każdym teście do kwasu formowania dodawano siarczan sodu w różnych ilościach. Następne etapy zostały także zmienione. Tak więc w teście nr 2 i 3 po odsączeniu, baterie były przechowywane w temperaturze 71°C w ciągu 45 minut. Także w teście nr 6 po zastosowaniu prądu o natężeniu 10 A w ciągu 7 minut do odsączonych baterii, przech-

wano je w temperaturze 74°C w ciągu 45 minut. Ponadto w teście nr 4—6 po odprowadzeniu kwasu formowania, zastosowano płuczający roztwór oraz wodny roztwór kwasu siarkowego. Wówczas po uszczelnieniu wentylacyjnych otworów pokryw baterie przechowywano w temperaturze 52°C. Przy zmienianiu ilości dni składowania otwory te były otwierane oraz baterie były aktywowane przez dodawanie elektrolitu oraz były one oceniane. Wyniki podano w tablicy 4.

Tablica 4

Obróbka	Magazy-nowanie dni	Aktywowanie przy 0°C			20 godz wydajności w min	RW*) min	Test na zimno w -18°C		Test na zimno w -28°C		RW min	RW min
		prędkość rozładowania	napięcie dla 15 sek	czas do 7,2 V w sek			napięcie przy 30 sek	czas do 7,2 V w sek	napięcie przy 10 sek	czas do 7,2 V w sek		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1. 2,0% Na ₂ SO ₄ w kwasie formowania	21	290	0	0	1105	103	7,15	26	6,93	7	106	102
	21	290	0	0	1020	102	7,09	19	7,13	21	105	95
	42				1184	87	7,3	40	7,18	28	103	105
2. 0,5% Na ₂ SO ₄ w kwasie formowania	21	290	0	0	1103	110	7,2	30	7,13	21	113	101
	21				1185	115	7,27	42	7,33	50	115	105
3. 2,0% Na ₂ SO ₄ w kwasie formowania z usuwaniem	21	290	0	0	1125	109	7,03	10	6,9	4	110	97
	42	290	0	0	1205	85		15	7,12	21	105	106

c.d. tablicy 4

Obróbka	Ma- gazy- mo- wa- nie dni	Aktywowanie przy 0°C			20 godz wydaj- ności w min	RW*) min	Test na zimno w -18°C		Test na zimno w -28°C		RW min	RW min
		prędkość rozłado- wywania w Asek	napięcie dla 15 sek	czas do 7,2 V w sek			napięcie przy 30 sek	czas do 7,2 V w sek	napięcie przy 10 sek	czas do 7,2 V w sek		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4. 2,0%/q Na ₂ SO ₄ w kwa- sie for- mowania z płuka- niem	21	290	8,53	83	960	95	6,66	6	6,75	7	92	92
	42	290	8,31	80	1192	87	—	10	6,49	0	98	99
	85	266	7,36	25	1062	89	—	7	—	2	98	98
5. 0,5%/q Na ₂ SO ₄ w kwa- sie for- mowania z płuka- niem	21	290	8,71	113	1055	116	7,27	41	7,42	50	110	116
	42	290	8,42	89	1205	102	7,44	65	7,56	48	105	111
	63	266	—	10	1135	107	7,50	65	7,59	42	106	110
6. 2,0%/q Na ₂ SO ₄ w kwa- sie for- mowania z płuka- niem oraz usuwa- niem	21	290	8,59	74	915	90	6,77	7	6,62	3	92	90
	42	290	8,28	65	1105	83	—	10	6,62	5	93	95
	95	266	7,63	47	1055							

*) R.W = rezerwowa wydajność.

**) Odcięto po odwróceniu po 84 dniowym przechowywaniu w 52°C — ujemne i dodatnie płyty częściowo wyładowane, bez rozrostu kryształów, mała ilość siarczanu na dodatnich płytach.

Przykład V. Uformowano baterie z grupy 24, czyli o wydajności 62 Agodz. przy zastosowaniu wodnego roztworu kwasu siarkowego. W każdym teście użyto płuczający wodny roztwór kwasu siarkowego oraz dodawano siarczan sodu w zmieniających się ilościach, albo do kwasu formowania, albo do roztworu płuczającego. Następne etapy sposobu zostały także zmienione. W testach nr 10 i 11 po mechanicznym mieszaniu roztworu kwasu płuczającego w bateriach, zostały one podgrzane w wodnej kąpeli o temperaturze 57°C w ciągu 30 minut, zastosowano prąd o natężeniu 10 A w ciągu 7 minut, a następnie przechowano w temperaturze 71°C w ciągu 45 minut. W teście nr 7 po odprowadzeniu roztworu płuczającego zastosowano prąd o natężeniu 10 A w ciągu 7 minut, a następnie przechowano baterie w temperaturze 74°C w ciągu 45 minut. Po końcowym etapie, czyli po testach nr 7, 10 i 11 oraz odprowadzeniu roztworu płuczającego w testach 8 i 9, uszczelniono wentylacyjne otwory pokrywy oraz składowano baterie w temperaturze 52°C. Zmieniając liczbę dni otwory te były otwierane, a baterie aktywowane przez dodawanie elektrolitu oraz oceniane. Wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Przykład VI. Baterie z grupy 24 (62 Agodz), grupy 24 (53 Agodz) oraz grupy 22 (53 Agodz) — wszystkie całkowicie zmontowane i z pokrywami

połączonymi z pojemnikami — zostały wypełnione elektrolitem formowania w postaci wodnego roztworu kwasu siarkowego o masie właściwej 1,060. Baterie zostały wypełnione poprzez wentylacyjne otwory do dolnego poziomu tych otworów. Wówczas baterie były ładowane przy zastosowaniu prądu stałego, którego natężenie zależało od wydajności baterii (dla 53 Agodz — 7 A, dla 62 Agodz — 8 A). Kontynuowano tę czynność w ciągu 12 godzin, po czym zwiększono natężenie prądu (53 Agodz — 4 A, 62 Agodz — 5 A), które utrzymywano w ciągu 6 godzin, a formowanie zakończono dalszym zmniejszeniem wartości natężenia prądu do 3 A na okres 1 do 3 godzin. Po zakończeniu formowania, z baterii usunięto kwas formowania. Wówczas dodano płuczający wodny roztwór kwasu siarkowego do poziomu dolnej części odpowietrzających otworów pokrywy. Do tego roztworu dodano następnie około 0,5% bezwodnego siarczanu sodu w przeliczeniu na masę roztworu płuczającego oraz przeprowadzono kondycjonowanie przez mieszanie lub zamoczenie. Następnie roztwór płuczający usunięto odwracając baterie i odsączając je. Wentylacyjne otwory zostały uszczelnione, a baterie przechowywane w temperaturze 52°C w ciągu różnej ilości dni. Po przechowywaniu otwory te zostały odkryte, a baterie aktywowane przez dodawanie elektrolitu i później oceniane. Wyniki podano w tablicy 6.

Tablica 5

Obróbka	Ma- gazy- no- wa- nie dni	Aktywowanie przy 0°C			20 godz wydaj- ności w min	RW*) min	Test na zimno w -18°C		Test na zimno w -28°C		RW min	RW min
		prędkość rozłado- wywania w Asek	napięcie dla 15 sek	czas do 7,2 V w sek			napięcie przy 30 sek	czas do 7,2 V w sek	napięcie przy 30 sek	czas do 7,2 V w sek		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
7. Kwas formo- wania zawie- rający 0,5% Na ₂ SO ₄	21	290	8,80	121	1142	115	7,35	55	7,5	41	118	115
	42	290	8,41	82	1248	104	7,37	55	7,44	48	113	114
	82	266	7,19	15	—	107	7,43	55	7,52	47	114	111
8. Kwas płuczą- cy za- wiera- jący 0,2% Na ₂ SO ₄	21	290	8,61	95	900	117	7,35	55	7,29	35	118	117
	42	290	8,39	78	1189	102	7,43	65	7,1	49	111	112
	63	266	7,69	—	1106	113	7,53	65	7,43	35	112	110
9. Kwas płuczą- cy za- wiera- cy 0,5% Na ₂ SO ₄	21	290	8,66	102	1080	120	7,29	42	7,22	35	119	110
	42	290	8,27	53	1220	123	7,40	60	7,47	50	116	110
	68	266	7,35	23	1154	107	7,48	59	7,43	37	114	112
10. Kwas płuczą- cy za- wiera- jący 2,0% Na ₂ SO ₄	21	290	8,83	113	1156	124	Złe odcięcie końcówek					
	42	290	8,40	70	1270	105	7,48	65	7,59	58	112	114
	68	266	7,46	—	1118	113	7,49	62	7,48	39	112	110
11. Kwas płuczą- cy za- wiera- jący 0,5% Na ₂ SO ₄	21	290	3,85	105	1131	120	7,32	50	7,39	40	114	114
	42	290	8,32	60	1245	105	7,47	65	7,5	47	115	118
	82	290	0,98	—	1177	108	7,52	64	7,51	40	115	112

*) Łącznie z usuwaniem

Tablica 6

Typ baterii i opis procesu	Ilość dni maga- zyno- wania	Aktywowanie w 0°C prędkość wyłado- wywania —290 A			Rezer- wowa wydaj- ność przy 25 A w min	Własności w —18°C prędkość wyładowywania przy 387 A			Własności w —28°C prędkość wyładowywania przy 310 A			Rezerwowa wydajność przy 25 A w min	
		nap. 5 sek	nap. 15 sek	czas do 7,2 V w sek		nap. 5 sek	nap. 30 sek	czas do 7,2 V w sek	nap. 5 sek	nap. 30 sek	czas do 7,2 V w sek	cykl 1	cykl 2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1. Grupa 24 (62 Agodz) płuczający kwas — 1200 mecha- niczne mieszanie	68	7,78	7,76	53,0	123,0	7,39	7,31	40,0	7,35	7,20	—	131,0	132,0
2. Grupa 24 (62 Agodz) płuczający kwas — 120 mecha- niczne mieszanie	64	7,86	7,85	67,0	126,0	7,38	7,27	40,0	7,39	7,27	37,0	120,0	125,0
3. Grupa 24 (62 Agodz) płuczający kwas*) 1,265 mecha- niczne mieszanie	70	7,63	7,61	69,0	119,0	7,33	7,20	32,0	7,55	7,29	40,0	119,0	115,0
4. Grupa 24 (53 Agodz) płuczający kwas*) —1,280, mo- czenie —20 min	71	Wyładowanie przy 211 A			Wyładowanie przy 281 A			Wyładowanie przy 225 A					
		8,47	8,42	54,0	80,0	7,70	7,57	65,0	7,42	7,28	38,0	93,0	91,0
5. Grupa 22 (53 Agodz) płuczający kwas*) —1,280, mo- czenie —10 min	66	Wyładowanie przy 211 A			Wyładowanie przy 281 A			Wyładowanie przy 225 A					
		7,09	7,95	61,0	82,0	7,63	7,50	61,0	7,40	7,30	62,0	82,0	83,0

Parametry:

1) Aktywowanie w 0°C i własności przy —18°C — 28°C: 7,2 V w 15 sek

2) Rezerwowa wydajność: 53 Agodz — 70 min, 6 Agodz — 90 min

*) Stosując odpowietrzającą uszczelkę pokazaną na fig. 5 i 6 o średnicy 0,025 mm

Przykład VII. Wpływ dodawania zmiennych ilości siarczanu sodu na rozpuszczalność ołowiu w postaci np. siarczanu ołowiu w roztworach kwasu siarkowego o różnej wartości pH przedstawiony jest na wykresach na fig. 2 i 3. Dwa litry każdego z różnych roztworów zostały przyrządzone w kolbach Erlemeyera. Litry każdego roztworu został przebadany w temperaturze 36°C, a drugi w temperaturze około 71°C.

Dla uzyskania roztworów o liczbie pH około 1 do destylowanej wody dodawano zmienne ilości kwasu siarkowego i siarczanu sodu, po czym świeżo strącony siarczan ołowiu został dodany w nadmiarze.

Dla roztworów o pH około 5 lub więcej do destylowanej wody dodawano siarczan sodu i świeżo strącony siarczan ołowiu w nadmiarze. Roztwory były początkowo ogrzewane w temperaturach o 5 do 8°C wyższych od nominalnych wymaganych temperatur (36°C lub 71°C) oraz były okresowo umieszczane w kontakcie z dodawanymi w nadmiarze siarczanem ołowiu w stałej postaci dla doprowadzenia do nasycenia w wyższych temperaturach w ciągu 8 godzin, a następnie pozostawione w nominalnej temperaturze w ciągu 64 godzin.

Rozpuszczalność ołowiu w roztworach w temperaturze 36°C określono za pomocą filtrowania roz-

tworu, stosując do tego celu spieczony lejek Buchnera oraz zawartość ołowiu w powstałym nasyconym roztworze określono za pomocą absorpcji atomowej. Ilość ołowiu w roztworach w temperaturze 71°C określono przez pierwsze ogrzewanie kolby i lejka Buchnera do 71°C oraz filtrowanie roztworu do kolby. Zaobserwowano, że nastąpiło częściowe ochłodzenie. Dodano EDTA dla ponownego rozpuszczenia wytrąconych związków ołowiu. Ilość ołowiu w roztworze w powstałym przefiltrowanym roztworze została następnie zmieniona za pomocą absorpcji atomowej. Wartości pH dla różnych roztworów określono w temperaturze pokojowej.

Jak widać z fig. 2 i 3 dodawanie siarczanu sodu do roztworów kwasu siarkowego znacznie zmniejsza rozpuszczalność ołowiu, w postaci siarczanu ołowiu i innych związków ołowiu, w roztworach. Przyjęto, że zmniejszanie tych związków ołowiu w roztworze może co najmniej częściowo wpływać

na wyniki uzyskane dzięki wymalazczości ze względu na zmniejszenie prawdopodobieństwa wytrącania się siarczanu ołowiu lub podobnego związku oraz towarzyszący temu zjawisku rozrost kryształów, który może w rzeczywistości doprowadzić do wewnętrznych spięć w baterii jeżeli rozrost ten doprowadzi do połączeń pomiędzy sąsiednimi płytami.

Przykład VIII. Pewna ilość ogniwa (53 Agodz — typ samochodowy) została całkowicie zmontowana, konwencjonalnie uformowana za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego oraz do roztworu płuczącego dodano różne czynniki obróbcze lub kondycjonujące. Po odwróceniu baterii i wylaniu kwasu płuczącego ogniwa zostały uszczelnione za pomocą korków wentylacyjnych mających otwór o średnicy około 1 mm oraz składowane w ciągu 93 dni w temperaturze 52°C. Po otwarciu ogniwa zostały wizualnie ocenione. Wyniki podano w tablicy 7.

Tablica 7

Typ i koncentracja środka obróbczego	Wizualna obserwacja elementów (dodatnie i ujemne płyty)	Stan przegrody
1	2	3
0,1% $Al_2(SO_4)_3$	Rozrost dużych kryształów siarczanu na dodatnich płytach. Zwarte ogniwa	Dziury w przegrodach — zwarcie poprzez przegrodę
0,25% $Al_2(SO_4)_3$	Nie ma dużych kryształów siarczanu na powierzchni dodatniej płyty	dobry
0,4% $Al_2(SO_4)_3$	Nie ma dużych kryształów siarczanu na powierzchni dodatniej płyty	dobry
0,2% $CdSO_4$	Małe kryształy siarczanu na powierzchni dodatniej płyty	dobry
0,5% $CdSO_4$	Dodatnie płyty we wspaniałym stanie bez rozrostu dużych kryształów siarczanu	dobry
0,8% $CdSO_4$	Dodatnie płyty we wspaniałym stanie bez rozrostu dużych kryształów siarczanu	bardzo dobry
0,1% K_2SO_4	Dodatnie płyty w bardzo dobrym stanie bez rozrostu dużych kryształów siarczanu	dobry
0,2% K_2SO_4	Trochę małych kryształów siarczanu. (Nie powodowałyby uszkodzeń)	dobry
0,4% K_2SO_4	Dodatnie płyty we wspaniałym stanie bez rozrostu dużych kryształów siarczanu	bardzo dobry
0,1% Li_2SO_4 0,5% Li_2SO_4 0,8% Li_2SO_4	Dodatnie płyty we wspaniałym stanie bez rozrostu dużych kryształów	wspaniały
0,1% $MgSO_4$	Dodatnie płyty wykazują mały rozrost siarczanu	dobry
0,4% $MgSO_4$	Trochę kryształów siarczanu na dodatniej płycie	dobry
0,8% $MgSO_4$	Dodatnie płyty w dobrym stanie bez rozrostu kryształów siarczanu	dobry

c.d. tablicy 7

Typ i koncentracja środka obróbczego	Wizualna obserwacja elementów (dodatnie i ujemne płyty)	Stan przegrody
1	2	3
0,1% ZnSO_4 0,2% ZnSO_4	Dodatnie płyty w dobrym stanie bez rozrostu kryształów siarczanu	wspaniały
0,4% ZnSO_4	Dodatnie płyty w dobrym stanie bez rozrostu kryształów siarczanu	dobry
0,5% Na_2SO_4	Dodatnie płyty w dobrym stanie bez rozrostu kryształów siarczanu	dobry
Bez dodatku	Dodatnie płyty wykazują duży rozrost siarczanu na mostku biegunowym. Rozrost ten może powodować zwarcia	dobry

Przykład IX. Uformowano plastikowe baterie z grupy 24 (62 Agodz) w czasie 20-godzinnego formowania w wodnym roztworze kwasu siarkowego a do kwasu płuczącego dodawano różne rodzaje i ilości obróbczych środków. Po odwróceniu baterii i wylaniu płuczącego kwasu wentylacyjne otwory pokrywy zostały uszczelnione za pomocą wentylacyjnych korków zawierających wewnątrz kanały jak pokazano na fig. 7—9. Baterie te były przechowywane w temperaturze 52°C w ciągu 104 dni lub dłużej. Po otwarciu tych otworów dodawano elektrolit, a baterie poddano ocenie. Wyniki podano w tablicy 8.

Przykład X. Formowano plastikowe baterie z grupy 24 (62 Agodz) w ciągu 20 godzin za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego. Do kwasu płuczącego dodano różne rodzaje i ilości wodorotlenków i tlenków metali wydzielających odpowiedni siarczan po dodaniu do wodnego roztworu kwasu siarkowego. Po odwróceniu baterii i wylaniu kwasu płuczącego wentylacyjne otwory pokryw zostały uszczelnione jak opisano w przykładzie IX, a następnie baterie były przechowywane w temperaturze 52°C w ciągu 82 dni lub dłużej. Po otwarciu otworów pokrywy dodano elektrolitu oraz oceniono baterie. Wyniki podano w tablicy 9.

Tablica 8

Typ i koncentracja siarczanu metalu w płuczącym kwasie	Ilość dni magazynowania w 52°C	Napięcie bez obciążenia przed aktywacją	Aktywacja w 0°C			Własności na zimno w -18°C			Rezerwowa wydajność w min
			wyladowywanie przy 266 A			wyladowywanie przy 355 A			
			napięcie przy 5 sek	napięcie przy 15 sek	czas do 7,2 w sek	napięcie przy 5 sek	napięcie przy 30 sek	czas do 7,2 V w sek	
0,5% CdSO ₄	130	6,08	Próbka użyta do analizowania w mikroskopie elektronowym						119
0,5% CdSO ₄	137	5,53	7,98	7,95	64,0	7,70	7,51	63	
0,4% K ₂ SO ₄	144	9,08							
0,4% K ₂ SO ₄	144	7,27							123
0,4% ZnSO ₄	116	7,59	8,29	8,9	88,0	7,64	7,49	61	
0,4% ZnSO ₄	130	8,95	Próbka użyta do analizowania w mikroskopie elektronowym						
0,4% Al ₂ (SO ₄) ₃	129	5,85	8,22	8,19	58,0	7,76	7,58	70	124
0,4% Al ₂ (SO ₄) ₃	110	7,17	8,50	8,51	77,0	7,58	7,41	60	
0,4% MgSO ₄	135	4,61	7,57	7,48	35,0	7,69	7,48	63	
0,4% MgSO ₄	131	5,77	8,33	8,30	83,0	7,64	7,45	58	121
0,5% Li ₂ SO ₄	129	6,19	8,05	8,01	68,0	7,62	7,41	55	120
0,5% Li ₂ SO ₄	114	7,43	8,09	8,05	71,0	7,57	7,42	62	114
0,5% Na ₂ SO ₄	104	8,52	8,54	8,51	71,0	7,71	7,56	70	115
			Parametry: napięcie w 15 sek 7,2 V			Parametry: napięcie w 30 sek 7,2 V			Znamionowa rezerwowa -90 min

Tablica 9

Typ i koncentracja dodatku w płuczającym kwasie	Ilość dni magazynowania w 52°C	Napięcie bez obciążenia przed aktywacją	Aktywacja w 0°C			Własności na zimno -18°C			Rezerwowa wydajność w min	Uwagi
			wyladowywanie przy 266 A			wyladowywanie przy 355 A				
			napięcie przy 5 sek	napięcie przy 15 sek	czas do 7,2 V w sek	napięcie przy 5 sek	napięcie przy 30 sek	czas do 7,2 V w sek		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NaOH dla uzyskania 0,5% Na ₂ SO ₄	84	11,22	Bateria odcięta dla określenia zasiarczenia						120	Częściowy rozrost kulek lub kryształów siarczanu w dolnej części kratkowego mostka dodatniej płyty. Nie nastąpiło jednak zwarcie
	82	8,41	7,52	7,50	50	7,81	7,62	77,0		
KOH dla uzyskania 0,4% K ₂ SO ₄	84	11,32	Bateria odcięta dla określenia zasiarczenia						121	Osadzanie siarczanu — rzadko na dodatniej płycie
	82	11,00	7,93	7,98	74	7,92	7,77	82,0		
ZnO dla uzyskania 0,3% ZnSO ₄	84	9,81	Bateria odcięta dla określenia zasiarczenia						132	Zasiarczenie dodatniej płyty i mostka biegunowego
	82	7,80	150 A —	8,50	188	7,79	7,60	74,0		

Przykład XI. Uformowano plastikowe o różnej wydajności ciężkie 6-voltowe baterie, zwykle stosowane do wózków golfowych i mające przegrody z matowego szkła, stosując do 20-godzin-⁶⁰ nego formowania wodny roztwór kwasu siarkowego. Do kwasu płuczającego o masie właściwej 1,347 dodano około 0,5% wagowych siarczanu sodu. Po odwróceniu baterii i wylaniu płuczającego kwasu⁶⁵

(około 50 do 60% objętościowych pozostało ze względu na porowatość zastosowanych przegród) wentylacyjne otwory pokryć uszczelniono jak w przykładzie VIII, a następnie baterie przechowywano w temperaturze od 34° do 52°C w czasie od 61 do 302 dni. Po otwarciu tych otworów dodano elektrolitu i oceniono baterie. Wyniki podano w tablicy 10.

Tablica 10

Typ baterii	Czas reakcji z płuczącym kwasem w min	Ilość dni i temperatura magazynowania	Napięcie bez obciążenia	Stan baterii i wynik obserwacji
1	2	3	4	5
220 Agodz	40	61 dni — 52°C	3,88	Nie zaobserwowano żadnych kryształów siarczanu na dodatnich płytach. Nie było wewnątrz zwarć. Przegrody były w dobrym stanie
220 Agodz	40	61 dni — 52°C	4,85	Po przechowywaniu pozostało 57,0% początkowej wydajności. Bateria odzyskała swoją znamionową wydajność w kolejnym cyklu obróbczym. Bateria wykazała dobre właściwości na żywotność.
220 Agodz	40	302 dni — 39°C	3,23	Po przechowywaniu pozostało 34,0% początkowej znamionowej wydajności. Bateria odzyskała swoją znamionową wydajność w kolejnym cyklu obróbczym.
180 Agodz	10	139 dni — 52°C	3,69	Po przechowywaniu pozostało 39,0% początkowej znamionowej wydajności. Bateria odzyskała swoją znamionową wydajność w kolejnym cyklu obróbczym.
180 Agodz	20	131 dni — 52°C	5,58	
180 Agodz	20	131 dni — 38°C	5,93	
180 Agodz	20	131 dni — 33°C	5,99	
180 Agodz	30	131 dni — 52°C	5,58	
220 Agodz	10	131 dni — 52°C	5,38	
220 Agodz	20	131 dni — 52°C	5,31	
220 Agodz	20	131 dni — 38°C	5,89	
220 Agodz	20	131 dni — 33°C	5,94	
220 Agodz	30	135 dni — 52°C	3,24	Po przechowywaniu pozostało 35,0% początkowej znamionowej wydajności. Bateria odzyskała swoją znamionową wydajność w kolejnym cyklu obróbczym.

Kwasowo-ołowiową baterię akumulatorową według wynalazku można przechowywać w ciągu długiego okresu czasu i można ją aktywować przez dodanie elektrolitu. Zastępuje ona korzystnie znane baterie ładowane na sucho. Sposób wytwarzania takiej baterii według wynalazku eliminuje konieczność suszenia baterii dla usunięcia całości resztkowego elektrolitu formowania lub stosowania stosunkowo kosztownych metod usuwania elektrolitu, takich jak odwirowywanie. Elektrolit jest usuwany po prostu przez wylewanie. Sposób jest wszechstronny i może być zastosowany nawet do baterii zawierających przegrody, które zatrzymują od 50 lub 60% objętościowych dodawanego kwasu.

Wentylacyjne uszczelnienie umożliwia oddychanie baterii podczas składowania. Uniemożliwiony

jest nadmierny wzrost ciśnienia, który w innym przypadku spowodowałby wybrzuszenie pojemników baterii i stąd trwałe ich odkształcenie lub spowodowałby wyrzucenie odpowietrzających korków lub pokrywek.

Kondycjonująca obróbka według wynalazku służy do zabezpieczenia baterii podczas przechowywania przed rozrostem kryształów i bryłek kryształów, które mogłyby łączyć ze sobą sąsiednie dodatnie i ujemne płyty tworząc wewnętrzne spięcia i przez to nieodwracalnie uszkadzając baterię.

Jak widać na fig. 2 i 3 kondycjonująca obróbka rozpuszczalnego siarczanu metalu zmniejsza rozpuszczalność związków ołowiu w resztkowym roztworze elektrolitów baterii i utrzymuje prawie taką samą rozpuszczalność związków ołowiu pod-

czas krytycznych okresów czasu, gdy kwas siarkowy jest zużywany w reakcji z aktywnymi materiałami płyt tworząc w ten sposób siarczan ołowiu i zwiększając pH elektrolitu do obojętnego poziomu.

Niska rozpuszczalność osiągnięta przy początkowych kwasowych wielkościach pH zmienia kinetykę rozrostu kryształów i powoduje utrzymanie prawie takiego samego poziomu rozpuszczalności podczas całego zakresu zmian pH, zapobiega wytrącaniu się siarczanu ołowiu lub innych związków.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ołowiowo-kwasowa bateria akumulatorowa, zawierająca pojemnik z wieloma komorami ogniowymi oraz wiele elementów baterii w postaci wielu płyt dodatnich i ujemnych z umieszczonymi pomiędzy nimi separatorami, usytuowanych w komorach ogniowych, przy czym bateria taka jest aktywowalna przez dodanie do niej elektrolitu, **znamienna tym**, że bateria posiada uszczelnienie chroniące ją przed bezpośrednim dostępem powietrza i jest pozbawiona elektrolitu, przy czym zawiera kondycjonujący rozpuszczalny siarczan metalu w ilości wystarczającej dla przeciwdziałania wzrostowi kryształów pomiędzy sąsiednimi dodatnimi i ujemnymi płytami.

2. Bateria według zastrz. 1, **znamienna tym**, że siarczanem metalu jest siarczan sodu.

3. Bateria według zastrz. 1, **znamienna tym**, że komory ogniowe są zamknięte za wyjątkiem cylindrycznego kołnierza (34) i zawierają korek wentylacyjny (35) zamykający kołnierz przed wyciekami elektrolitu tak jednak, aby umożliwić przepływ gazu oraz uszczelkę (31) zawierającą człon kubkowy ze stożkowym korpusem (38) osadzony szczelnie w kołnierzu (34), przy czym człon ten ma wargę (39) otaczającą korpus (38) i stykającą się z górną stroną kołnierza (34), kiedy korpus (38) jest wciśnięty szczelnie w kołnierz, a wargę (39) ma na swej stronie przeciwległej do korpusu (38) części (43) tworzące powierzchnię ustalającą (42) z takimi samymi wymiarami wewnętrznymi jak kołnierz (34), przy czym korek wentylacyjny (35) jest wpasowany i przytrzymywany przez ustalającą powierzchnię (42) w końcowym położeniu roboczym korka (35), a wymieniony człon ma elementy łączące z atmosferą o wymiarach pozwalających po niewielkim wzroście ciśnienia na uchodzenie gazu z baterii (30) oraz przenikanie niewielkich ilości tlenu do wnętrza baterii, wystarczających dla zmniejszenia samowyladowania płyt dodatnich przez spowodowanie zwiększonego samowyladowania na płytach ujemnych z kontrolowaną prędkością, dając odpowiednie początkowe parametry baterii na skutek aktywacji po okresie składowania.

4. Bateria według zastrz. 3, **znamienna tym**, że element łączący z atmosferą ma postać kołowego otworu (40) o średnicy 0,013—0,132 mm.

5. Bateria według zastrz. 3, **znamienna tym**, że element łączący z atmosferą ma postać rowka (53)

w stożkowym korpusie (51) i rowka (54) w wardze (52) członu kubkowego.

6. Bateria według zastrz. 1, **znamienna tym**, że komory ogniowe są zamknięte za wyjątkiem cylindrycznego kołnierza (34) i zawierają uszczelnienie umożliwiające uchodzenie gazów z wnętrza przy wzroście ciśnienia tak jednak, że materiały czynne są zabezpieczone przed istotnym utlenianiem, przy czym uszczelnienie takie zawiera kubkowy człon ze stożkowym korpusem (38) klinowym szczelnie w kołnierzu (34), a człon ten ma wargę (39) otaczającą jego korpus (38) i stykającą się z wierzchem kołnierza (34), kiedy korpus (38) jest szczelnie wciśnięty w ten kołnierz (34), przy czym wymieniony człon ma niewielki otwór (40), który hamuje przepływ gazu lecz po niewielkim wzroście ciśnienia umożliwia odprowadzanie gazu na zewnątrz ogniwa.

7. Bateria według zastrz. 6, **znamienna tym**, że otwór (40) ma kształt kołowy i średnicę 0,013—0,132 mm.

8. Sposób wytwarzania ołowiowo-kwasowej baterii akumulatorowej zawierającej pojemnik z wieloma komorami ogniowymi oraz wiele elementów baterii w postaci płyt dodatnich i ujemnych z umieszczonymi pomiędzy nimi separatorami, usytuowanych w komorach ogniowych, przy czym elementy baterii formuje się przez napełnienie komór ogniowych elektrolitem formującym i doprowadzenie prądu elektrycznego, następnie usuwa się elektrolit formujący z komór ogniowych, ewentualnie wypełnia się komory ogniowe roztworem wodnym i następnie usuwa się ten roztwór wodny z komór ogniowych, **znamienny tym**, że w etapie formowania i/lub napełnienia komór roztworem wodnym dodaje się środek obróbczy w ilości wystarczającej do kondycjonowania elementów baterii, przy czym jeżeli środek obróbczy dodaje się przy formowaniu, wówczas etapy napełniania komór roztworem wodnym i usuwania tego roztworu ewentualnie eliminuje się, przy czym dodając środek obróbczy dostarcza się do baterii siarczan metalu, a następnie uszczelnia się baterię aby chronić ją przed bezpośrednim dostępem powietrza z atmosfery.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że do komór ogniowych po usunięciu elektrolitu formującego dodaje się elektrolit płuczący, a następnie usuwa się ten elektrolit płuczący.

10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako środek obróbczy stosuje się siarczan sodu.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że środek obróbczy dodaje się do elektrolitu formującego w ilości nie większej niż 2,0% wagowo.

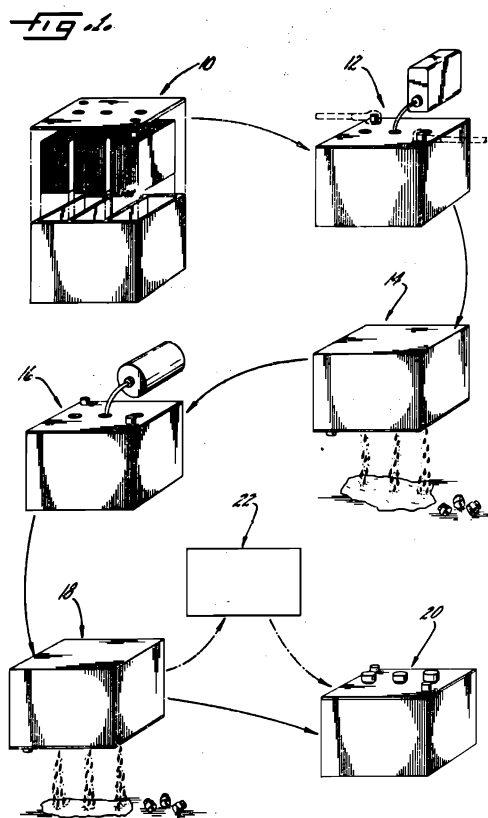
12. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że środek obróbczy dodaje się do elektrolitu płuczącego oraz eliminuje się czynności związane z napełnianiem komór ogniowych roztworem wodnym i usuwaniem tego roztworu.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że siarczan metalu dodaje się w ilości 0,5—5,0% wagowo.

14. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że elementy baterii w postaci płyt umieszcza się

w pojemniku baterii i łączy się je elektrycznie przed etapem formowania.

15. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że w etapie formowania i doprowadzenia prądu elektrycznego płyty baterii doprowadza się do styku z roztworem obróbczym dostarczającym w warunkach styku rozpuszczalny siarczan metalu w ilości wystarczającej do kondycjonowania płyt, po czym



usuwa się roztwór obróbczy z płyt i ewentualnie po zmontowaniu baterii uszczelnia się baterię z elementami bateryjnymi umieszczonymi w niej, aby chronić ją przed bezpośrednim dostępem powietrza z atmosfery.

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że siarczanem metalu jest siarczan sodu.

