



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262274

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
H 01 M 10/42

(22) Přihlášeno 30 10 86

(21) PV 7894-86.A

(40) Zveřejněno 16 08 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

ROUŠAR IVO doc. ing. DrSc., PRAHA, MRÁZEK JAN, CHEB, PCHYNSKI KAREL,
FRANTIŠKOVY LÁZNĚ, LIŠKA FRANTIŠEK ing. CSc., SAUER PAVEL ing.,
ECKERT EGON ing. CSc., PRAHA

(54) **Způsob regenerace sekundárních článků akumulátorových baterií**

Do elektrolytu akumulátorové baterie se přidává alespoň jedna ze sloučenin, zahrnujících peroxohydrát trihydrát boritanu sodného, peroxohydrát močoviny, peroxid sodíku, peroxid draslíku, persíran sodný, persíran draselný, persíran amonný a peroxohydrát uhličitanu sodného v množství, které po přepočtu na peroxid vodíku odpovídá 0,1 až 40 % hmot. peroxidu vodíku, vztaženo na hmotnost elektrolytu.

Vynález se týká způsobu regenerace sekundárních článků opotřebovaných, pro nízkou kapacitu již nevyhovujících akumulátorových baterií klasického typu, jak s elektrolytem zásaditým, tak s elektrolytem kyselým.

V současné době se prodlužuje životnost sekundárních článků již při jejich výrobě, a to především zamezováním tvorby pasivačních povlaků, které při provozu zmenšují aktivní plochu elektrod. Je k tomuto účelu používáno mnoho různých činidel, které se přidávají buď do elektrolýtů nebo jako antiaglomerační látky do materiálu elektrod. Tyto způsoby mají omezenou účinnost a působí pouze preventivně zpomalováním opotřebování.

U článků již znehodnocených chemickými procesy při provozu se využívá dvou způsobů. Jednak je to prostý výplach článků a odstranění některých rozpustných usazenin a kalů proudem vody a nahrazení znehodnoceného elektrolytu novým. Tento způsob má jen velmi omezenou účinnost; u startovacích článků lze dosáhnout zvýšení nabíjecí kapacity maximálně o 30 % a články velmi staré, nebo pro vnitřní zkrat nepoužitelné nelze oživit. Druhý způsob regenerace spočívá v použití obchodně dostupného desulfurátoru, kterým se odstraňují pasivační vrstvy v článcích olověných baterií s kyselým elektrolytem. Tento způsob nenalezl širšího uplatnění, protože přípravek poškozuje i olověné desky v článcích.

Dále je známo použití peroxidu vodíku k regeneraci obou typů sekundárních článků, tedy alkalických i kyselých. Používá se roztok peroxidu vodíku o koncentraci 0,1 až 40 %, s výhodou 0,5 až 3 %.

Manipulace s vodným roztokem koncentrovaného peroxidu vodíku podléhá řadě bezpečnostních opatření, která mohou být obtížně splnitelná. Také bezpečnostní nároky na skladování peroxidu vodíku mohou být finančně náročné.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob regenerace sekundárních článků akumulátorových baterií působením regeneračního roztoku za výměny elektrolytu a výplachu baterie podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se do elektrolytu akumulátorové baterie přidává alespoň jedna ze sloučenin zahrnujících peroxohydrát trihydrát boritanu sodného, peroxohydrát močoviny, peroxid sodíku, peroxid draslíku, persíran sodný, persíran draselný, persíran amonný a peroxohydrát uhličitany sodného v množství, které po přepočtu na peroxid vodíku odpovídá 0,1 až 40 % hmot. peroxidu vodíku, vztaženo na hmotnost elektrolytu.

Základní výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v použití takových sloučenin k přípravě regeneračního roztoku, které lze skladovat a případně přímo dávkovat do elektrolytu v tuhé formě.

Do akumulátorů s alkalickým elektrolytem lze přímo dávkovat peroxidy alkalických kovů jako například peroxid draselný a/nebo adiční sloučeniny peroxidu vodíku a solí alkalických kovů jako například peroxohydrát uhličitany sodného vzorce $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$. Všechny uvedené sloučeniny lze dávkovat v tuhé formě nebo v roztoku. Dávkování se musí provádět po malých množstvích, protože se uvolňují plynné složky.

Způsob podle vynálezu je blíže popsán na několika příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Olověný akumulátor s 6 články a původní kapacitou 37 A.h byl vyřazen, protože jeho kapacita po nabíjecí zkoušce klesla na 26 %. Akumulátor byl znovu částečně nabit proudem 3,7 A po dobu 6 hodin. Z akumulátoru bylo vylito 300 ml elektrolytu a nahrazeno regeneračním roztokem vytvořeným rozpuštěním 100 g persíranu sodného v 300 ml destilované vody. Regenerační pochod probíhal 45 minut. Pak byl roztok vylit a nahrazen běžným elektrolytem, který po nalití měl hustotu $1,28 \text{ kg/dm}^3$. Kapacitní zkouška ukázala vzrůst kapacity na 37 %. Po dvojitým opakovaním regenerace s regeneračním roztokem připraveným rozpuštěním 80 g persíranu sodného a 49 g kyseliny sírové bylo dosaženo kapacity 91 %.

P ř í k l a d 2

Olověný akumulátor s 6 články a původní kapacitou 37 A.h byl vyřazen, protože jeho kapacita klesla na 28 %. Do akumulátoru bylo postupně přidáno 105 g tuhé podvojně sloučeniny, tvořené uhličitánem sodným a peroxidem vodíku, $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$, za silného vývoje plynů. Roztok působil 45 minut. Pak byl roztok vylit a akumulátor byl 6x proplachován destilovanou vodou, vždy po dobu 6 hodin. Pak byl akumulátor naplněn novým elektrolytem, který po nalití měl hustotu $1,28 \text{ kg/dm}^3$. Pak byla provedena kapacitní zkouška, která ukázala vzrůst kapacity na 87 %.

P ř í k l a d 3

Olověný akumulátor s 6 články a původní kapacitou 37 A.h byl vyřazen, protože jeho kapacita klesla na 27 %. Do akumulátoru bylo postupně přidáno 100 g tuhé podvojně hydratované sloučeniny boritanu sodného a peroxidu vodíku $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Po 35 minutách působení byl elektrolyt vylit a 6x proplachován destilovanou vodou, vždy po dobu 6 hodin. Pak byl akumulátor naplněn novým elektrolytem, který po nalití měl hustotu $1,28 \text{ kg/dm}^3$. Po 24 hodinách stání byla provedena kapacitní zkouška, která ukázala vzrůst kapacity na 62 %.

P ř í k l a d 4

Alkalický akumulátor Ni/Cd s 5 články a původní kapacitou 90 A.h vykazoval po nabití na 150 % kapacity (proudem 9 A) a po vybití proudem 9 A pouze 38 % kapacity. Byl proto regenerován přídatkem 220 g peroxidu draslíku K_2O_2 , který byl postupně přidáván přímo do akumulátoru. Po ukončení regenerace trvající 25 minut byl elektrolyt i s kalem vylit a po odstranění nečistot koncentrace elektrolytu upravena destilovanou vodou na hodnotu $1,20 \text{ kg/dm}^3$ po nabití. Elektrolyt byl znovu vrácen do akumulátoru a kapacitní zkouška proudem 9 A vykazovala 88 % kapacity.

P ř í k l a d 5

Alkalický akumulátor Ni/Cd s 5 články o původní kapacitě 90 A.h vykazoval po nabití na 150 % kapacity a po vybití proudem 9 A pouze 27 % kapacity. Byl proto regenerován přídatkem 300 g peroxohydrátu močoviny, který byl dávkován do zfiltrovaného elektrolytu v kádince mimo akumulátor. Po bouřlivém průběhu reakce při trvalém ochlazení elektrolytu na 20°C byl regenerační roztok nalit do akumulátoru, kde probíhala regenerace po dobu 35 minut. Pak byl elektrolyt vylit, zfiltrován od kalu a upravena jeho hustota na $1,20 \text{ kg/dm}^3$, měřeno po nabití. Kapacitní zkouška proudem 9 A vykazovala 84 % kapacity.

P ř í k l a d 6

Alkalický akumulátor Ni/Cd s 5 články o původní kapacitě 90 A.h vykázal po nabití na 150 % kapacity a po vybití proudem 9 A pouze 24 % kapacity. Byl proto regenerován přídatkem 400 g podvojně sloučeniny uhličitánu sodného a peroxidu vodíku $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$, který byl dávkován do původního elektrolytu po filtraci od kalu. Regenerační roztok byl ponechán v akumulátoru 35 minut, pak byl vylit z akumulátoru. Akumulátor byl propláchnut 6x destilovanou vodou, vždy po dobu 20 minut, a pak byl doplněn novým elektrolytem na hustotu $1,20 \text{ kg/dm}^3$, měřeno po nabití. Po 24 hodinách byla provedena kapacitní zkouška, která vykazovala 77 % původní kapacity.

P ř í k l a d 7

Alkalický akumulátor Ni/Cd s 5 články o původní kapacitě 90 A.h vykázal po nabití na 150 % kapacity a po vybití proudem 9 A pouze 26 % kapacity. Byl proto regenerován přídatkem 120 g podvojně hydratované sloučeniny boritanu sodného a peroxidu vodíku $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, rozpuštěné v původním elektrolytu po filtraci od kalu. Regenerační roztok byl ponechán v akumulátoru 35 minut a pak byl vylit. Akumulátor byl propláchnut 6x destilovanou vodou, vždy

po dobu 20 minut, a pak byl doplněn novým elektrolytem na hustotu $1,24 \text{ kg/dm}^3$, měřeno po nabití. Po 24 hodinách byla provedena kapacitní zkouška, která vykazala 82 % původní kapacity.

P ř í k l a d 8

Alkalický akumulátor Ni/Cd s 5 články o původní kapacitě 90 A.h vykázal po nabití na 150 % kapacity a po vybití proudem 9 A pouze 22 % kapacity. Byl proto regenerován přidavkem směsi obsahující 150 g podvojně sloučeniny, tvořené uhličitanem sodným a peroxidem vodíku, $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$ a 60 g podvojně hydratované sloučeniny, tvořené boritanem sodným a peroxidem vodíku, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Tyto látky byly přidány do původního elektrolytu. Regenerační roztok byl ponechán v akumulátoru 40 minut a pak byl vylit. Akumulátor byl propláchnut 2x destilovanou vodou, vždy po dobu 20 minut, a pak byl doplněn novým elektrolytem na hustotu $1,20 \text{ kg/dm}^3$, měřeno po nabití. Po 24 hodinách byla provedena kapacitní zkouška, která vykazala 84 % původní kapacity.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob regenerace sekundárních článků akumulátorových baterií působením regeneračního roztoku za výměny elektrolytu a výplachu baterie vyznačující se tím, že se do elektrolytu akumulátorové baterie přidává alespoň jedna ze sloučenin, zahrnujících peroxohydrát trihydrát boritanu sodného, peroxohydrát močoviny, peroxid sodíku, peroxid draslíku, persíran sodný, persíran draselný, persíran amonný a peroxohydrát uhličitanu sodného v množství, které po přepočtu na peroxid vodíku odpovídá 0,1 až 40 % hmot. peroxidu vodíku, vztaženo na hmotnost elektrolytu.