

УГОЛЬНЫЙ ПОТАШНО-СВИНЦОВЫЙ АККУМУЛЯТОР

А. И. Оленин

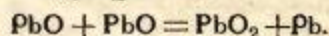
ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ УСТРОЙСТВА И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ

Предлагаемый вниманию читателей угольный поташно-свинцовый аккумулятор состоит из угля, графита, поташа, воды и небольшого количества свинца (около 10 г окиси свинца на 1 а-ч емкости). По своей дешевизне этот аккумулятор несомненно превосходит все существующие элементные и аккумуляторные источники питания. Угольный поташно-свинцовый аккумулятор обладает и вполне надежными электрическими и механическими качествами. Главное же его достоинство заключается в том, что такой аккумулятор самостоятельно может изготовить каждый радиолюбитель. Эти качества несомненно обеспечат угольному поташно-свинцовому аккумулятору большое будущее не только в радиотехнике, но и в телефонии, телеграфии, дорожной сигнализации и т. д.

Угольный поташно-свинцовый аккумулятор впервые осуществлен и изучен автором на основе принципов устройства и действия солевых аккумуляторов, тоже разработанных автором настоящей статьи.

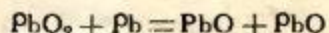
Схематическое устройство угольного поташно-свинцового аккумулятора (подробнее см. ниже) таково: в стеклянный сосуд налит 25-проц. водный раствор поташа K_2CO_3 . В этот раствор опущены отрицательный и положительный полюсы аккумулятора. Каждый полюс состоит из угольного токоподводящего стержня, к которому прижата мешочной обвязкой (как в элементе Лекланше) активная масса, состоящая из окиси свинца и графита.

При зарядке аккумулятора окись свинца положительного полюса окисляется в двуокись свинца PbO_2 , а окись свинца отрицательного полюса восстанавливается до металлического губчатого свинца. При разрядке аккумулятора суммарно-итоговая главная химическая реакция для обоих полюсов имеет следующий вид:



анод катод анод катод

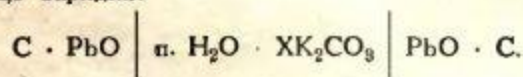
При разрядке же аккумулятора химические процессы, в нем происходящие, идут в обратном порядке:



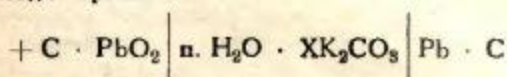
анод катод анод катод

Таким образом схема работы аккумулятора имеет вид:

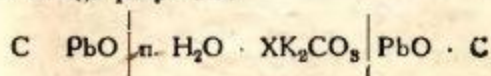
1. До зарядки:



2. Когда заряжен:



3. Когда разряжен:



Так как в аккумуляторе в качестве электролита взят раствор не кислоты и не щелочи, как в существующих аккумуляторах, а соль (карбонат калия), автор этот и ему подобные аккумуляторы называет солевыми аккумуляторами.

Угольный поташно-свинцовый аккумулятор показывает достаточно приличные электрические постоянные. Средняя его э. д. с. равна 1,2 В, внутреннее сопротивление — 0,15—0,25 Ω на 1 дц² положительного полюса (по Айртону сопротивление свинцового аккумулятора на 1 дц² положительной пластины равно 0,08—0,12 Ω). Таким образом внутреннее сопротивление у поташно-свинцового аккумулятора лишь немного выше, чем у кислотного аккумулятора, и почти такое же, как у щелочного аккумулятора. Зарядный ток можно доводить до 10 А на 1 дц² любого полюса без выделения газообразных продуктов и без вреда для аккумулятора. Для свинцового аккумулятора на 1 дц² положительной пластины допустимый зарядный ток, как известно, не превышает 1—2 А. В силу этого продолжительность зарядки и разрядки без вреда для поташно-свинцового аккумулятора может быть во много раз сокращена по сравнению с длительностью заряда свинцового аккумулятора. Саморазряд по величине и характеру имеет тот же вид, что и у щелочных аккумуляторов. Промышленная электроотдача поташно-свинцового аккумулятора в ваттчасах достигает около 60%. На 1 кг. веса всего аккумулятора имеем емкость до 30 а-ч, тогда как у свинцовых аккумуляторов фирмы Тюдор емкость не превышает 1—3 а-ч (смотря по размеру) на 1 кг общего веса аккумулятора.

Для изготовления угольного поташно-свинцового аккумулятора в один амперчас емкости требуются следующие материалы: 10 г окиси свинца, 6 г серебристого графита, около 10 г поташа, небольшой кусочек ткани, небольшой кусок нити, 5 г угля и вода. Устройство самодельного угольного поташно-свинцового аккумулятора доступно каждому. Срок службы аккумулятора не ограничен, исключая случаи возможности повреждения его стеклянного сосуда, в котором аккумулятор собран.

Если все вышеизложенное учесть, то получается, что угольный поташно-свинцовый аккумулятор может вытеснить свинцовый и щелочной аккумуляторы из многих отраслей нашего хозяйства связи.

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОСТОЯННЫМ АККУМУЛЯТОРА

Поскольку угольный поташно-свинцовый аккумулятор описывается в литературе впервые, то естественно возникают экспериментально-контрольные вопросы. Да и самому автору было необходимо подвергнуть тщательной проверке многие вопросы, как то: не окисляется ли графит и уголь анода, достаточно ли надежны электрические постоянные аккумулятора в частности, нет ли боль-

шого саморазряда, удовлетворяет ли аккумулятор предъявляемым к нему основным требованиям и т. д. и т. п.

Было бы очень печально, если бы уголь и графит анода при зарядке аккумулятора окислялись. Экспериментальные данные показывают, что графит в условиях аккумулятора вообще довольно стоек против окисления электролитическим кислотом. Это объясняется рядом причин. Несомненно большую роль играет то обстоятельство, что графит, применяемый в аккумуляторе, раздроблен до пылевидного состояния. Получается огромная поверхность, благодаря чему плотность тока на единицу поверхности получается весьма малая, и поэтому окисление электролитическим кислородом (при средней плотности тока) отсутствует. Этот раздробленный графитовый слой, снижая плотность тока на единицу поверхности, а также покрывая собою поверхность угольного стержня, тем самым вполне защищает от электролитического окисления также и угольный твердый стержень, залегающий внутри активной массы и служащий для подведения к ней тока.

Кроме того от электролитического окисления графит и уголь предохраняются и окисью свинца. Окись свинца в нейтральной и щелочной среде окисляется в двуокись свинца сравнительно легко: в нейтральной и щелочной среде окись свинца PbO окисляется в двуокись свинца PbO_2 даже бромом (бром в ряду напряжений имеет потенциал $+1,1$ V). Таким образом пока идет окисление на аноде окиси свинца в двуокись свинца, об окислении угля и графита не может быть и речи. Действительно при многократных зарядках опытных аккумуляторов силой тока в 10 А на 1 дм² анода не удавалось заметить окисления ни угольного стержня, ни графита: весовое количество угля и графита оставалось тем же и после многих перезарядок аккумулятора.

Если в качестве добавки к активной массе употреблять уголь или нечистый графит, то можно заметить, что от первых зарядок электролит аккумуляторов приобретает грязножелтоватый оттенок, вероятно от растворения смолистых веществ. При последующих зарядках прекращается и это явление. Изменение цвета электролита не ухудшает работу аккумулятора.

Все сказанное позволяет нам сделать вывод, что при зарядке поташно-свинцового аккумулятора можно пользоваться зарядным током до 10 А на 1 дм² поверхности анода. Столь высокая плотность зарядного тока имеет исключительное значение, так как это во много раз сокращает продолжительность зарядки аккумулятора.

Может показаться, что электродвижущая сила угольного поташно-свинцового аккумулятора должна быть той же величины, что и свинцово-кислотного аккумулятора. Фактически этого быть не может. В свинцовом аккумуляторе реакция среды кислая, соответственно этому и окислительный потенциал выше, чем в нейтральной или слабощелочной среде аккумулятора. Кроме того в свинцово-кислотном аккумуляторе в качестве окислителя (что вполне и в достаточной мере выяснил Ферми) имеет малозвестную для химиков истинную перекись свинца Pb_2O_5 , а в угольном поташно-свинцовом аккумуляторе двуокись свинца PbO_2 .

Не случайно, что в нейтральных или щелочной среде даже бром (его окислительный потенциал в ряду напряжений $+1,1$ V) окисляет окись свинца в двуокись. Очевидно окислительный потенциал двуокиси свинца для нейтральной и слабощелочной среды того же порядка, что и брома, т. е. примерно $+1,1$ V. Отсюда электродвижущая сила аккумулятора и складывается из окислительного

потенциала двуокиси свинца $+1,1$ V и потенциала металлического свинца $-0,15$ V, а всего получаем $1,25$ V.

Небезынтересен вопрос об электроотдаче. Здесь мы имеем также благоприятную картину. Сравнительно высокой электроотдаче благоприятствуют следующие обстоятельства: 1) применяемые высокие плотности зарядного тока до 10 А на 1 дм²; 2) весьма совершенное окисление окиси свинца в двуокись без выделения газообразного кислорода; 3) совершенное восстановление при зарядке окиси свинца катода в губчатый свинец без выделения газообразного водорода.

Это объясняется следующими причинами: 1) перенапряжением для выделения на графите газообразного кислорода (Изгарышев и Степанов определяют это перенапряжение в $1,6$ V); 2) перенапряжением для выделения газообразного водорода, особенно в щелочной среде (по Изгарышеву перенапряжение на графите равно $0,335$, а на свинце $0,8$ V); 3) легкой восстанавливаемостью

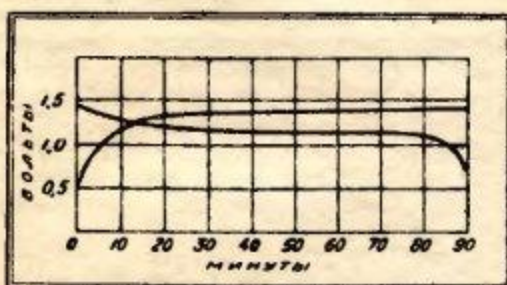


Рис. 1. Кривые изменения и напряжения аккумулятора при его заряде и разряде

окиси свинца в металлический свинец (свинец в ряду напряжений имеет нормальный потенциал $-0,15$ V); 4) легкой окисляемостью в нейтральной или щелочной среде окиси свинца в двуокись (нормальный окислительный потенциал двуокиси $+1,1$ V); 5) сравнительно невысокое внутреннее сопротивление аккумулятора также благоприятствует проценту электроотдачи.

Промышленный процент электроотдачи угольного поташно-свинцового аккумулятора в ваттчасах по многим опытным определениям не ниже 60% . Так один из опытных аккумуляторов был заряжен на 4 а·ч при среднем зарядном напряжении $1,3$ V, при разрядке он дал 3 а·ч при среднем напряжении $1,2$ V.

Отсюда промышленный коэффициент $\left(\frac{3 \times 1,2}{4 \times 1,4} \cdot 100 \right)$ равен $64,3\%$.

При зарядке угольного поташно-свинцового аккумулятора до высоты $1,4$ V кривые хода заряда и разряда имеют форму, показанную на рис. 1.

При зарядке аккумулятора до $1,4$ V напряжение сначала быстро поднимается до $1,2$ V, затем от этой величины полого и медленно по прямой поднимается до $1,4$ V, так что зарядное среднее напряжение следует считать равным $1,3$ V. При разрядке же напряжение сравнительно быстро с $1,4$ V падает до $1,3$ V; с этой величины оно медленно понижается по наклонной до $1,0$ — $0,9$ V и затем сравнительно быстро падает вниз. Среднее разрядное напряжение следует считать $1,2$ V.

Ход кривой саморазряда (при заряде аккумулятора до $1,4$ V) можно проследить по кривой падения в. д. с. аккумулятора, приведенной на рис. 2.

Спустя 20 суток после зарядки напряжение на зажимах падает с 1,4 В до 1,2 В и далее остается на этом же уровне. После 40 суток хранения угольный поташно-свинцовый аккумулятор дает на 9,5% ваттчасов меньше, чем при разрядке, сделанной непосредственно после варяда данного аккумулятора. Таким образом в среднем саморазряд в течение первых 20 суток не превышает 0,3% в сутки, а далее он и того менее.

На первый взгляд может показаться, что между губчатым свинцом и графитом катода должны возникать местные токи, приводящие к значительному саморазряду. На самом же деле этого нет: нейтральная, точнее слабощелочная реакция электролита от частичного гидролиза поташа, не способствует возникновению местных токов. Нечто аналогичное мы имеем в аккумуляторах Юнгера, где графит добавляется к катоду для увеличения электропроводности (о прочих условиях саморазряда см. ниже).

Если зарядку аккумулятора вести выше 1,4 В, то напряжение почти моментально поднимается до 2,4 В. Вести зарядку до этой высоты не имеет никакого смысла, так как если аккумулятор мы и зарядим до этой высоты, то в первый же день все равно напряжение его понизится до 1,4 В.

Моментальный подъем напряжения с 1,4 В до 2,4 В объясняется образованием быстро разлагающегося перкарбоната калия $K_2C_2O_6$. Перкарбонат калия начинает образовываться в заметных количествах лишь после того, когда напряжение начнет превышать 1,6 В, при напряжении же до 1,6 В образуются только следы его.

На первый взгляд может показаться странным, почему автор в качестве электролита прибегает именно к раствору поташа. Оказывается, что именно благодаря поташу, точнее благодаря следам образующегося перкарбоната калия, так прекрасно и совершенно происходит при зарядке окисление окиси свинца анода в двуокись свинца. Кроме того слабощелочная реакция электролита,

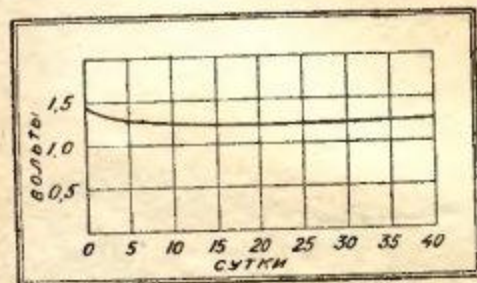


Рис. 2. Кривая, характеризующая саморазряд аккумулятора

возникающая от частичного гидролиза поташа, действует весьма благотворно на процесс восстановления окиси свинца на катоде в губчатый свинец. К тому же поташ обладает и хорошей электропроводностью. Если вместо поташа прибегнуть к кислотам, то мы будем иметь плохую окисляемость окиси свинца в двуокись на аноде и плохое восстановление окиси свинца катода до металлического свинца при зарядке аккумулятора. Следствием этого будет обильное выделение газообразного водорода и кислорода, а последний благодаря окислению приводит к разрушению угля и графита анода. Если прибегнуть к щелочам, то в них в большой степени растворимы и окись и двуокись свинца, что приводит впоследствии к образованию на катоде во время зарядки растущих кристаллов свинца, производящих короткое замыкание.

Неоценимым качеством раствора поташа является

его способность образовывать перкарбонат калия, благодаря которому только и происходит такое совершенное при зарядке аккумулятора окисление окиси свинца анода в двуокись свинца.

У поташа имеются и другие ценные качества, но химическую роль этих качеств удобнее осветить в другом месте.

То, что перкарбоната калия при зарядке аккумулятора образуется весьма небольшое количество (и то преимущественно в конце зарядки, когда э. д. с. аккумулятора почти внезапно поднимается от 1,4 до 2,4 В) и является ценным качеством аккумулятора, так как если бы перкарбоната калия образовывалось больше, то это заметно увеличивало бы саморазряд. Образование перкарбоната калия в более или менее заметном количестве только в конце зарядки и обуславливает повышение э. д. с. аккумулятора с 1,4 до 2,4 В. Это явление мы легко устраним (см. выше) зарядкой аккумулятора лишь до 1,4—1,6 В, что нам вполне обеспечивает емкость в 90% от теоретической емкости. Нужно иметь в виду, что очень большие плотности тока, а равно и зарядка выше 1,4 В увеличивают саморазряд в силу образования вышеуказанного перкарбоната калия, способного разлагаться и отчасти диффундировать к катоду в силу своей растворимости.

Необходимо иметь в виду, что технический продажный препарат поташа обычно почти всегда содержит свободную щелочь. Эта свободная щелочь частично приводит к некоторым нежелательным явлениям, как то: частичное помутнение электролита и пр. Тем не менее, если этой свободной щелочи не слишком много, то она заметно не ухудшает работы аккумулятора, тем более, что с течением времени эта свободная щелочь связывается углекислотой воздуха в поташ.

Емкость угольного поташно-свинцового аккумулятора зависит от количества взятой окиси свинца.

Уже с первой зарядки мы достигаем весьма большой емкости: каждые 10 г окиси свинца, включая сюда и свинец анода и свинец катода, обеспечивают нам с первой же зарядки емкость в 0,5 а-ч, т. е. при первой же зарядке мы достигаем емкости в 50% от полной, и главное — с первой же зарядки аккумулятор пускается в дело с весьма приличной емкостью. В ближайшие же зарядки в зависимости от тонны помола окиси свинца мы достигаем и полной емкости.

При первой зарядке напряжение аккумулятора можно, по желанию, доводить и до 2,4 В; в этом случае с первой же зарядки вовлекается в аккумулярование электроэнергии большее количество окиси свинца.

Нужно иметь в виду, что тонина помола окиси свинца играет существенную роль: чем тоньше помол, тем большее количество свинца вовлекается в процесс аккумулярования энергии с первой же зарядки.

В общем же можно считать, что каждый кубический дециметр аккумулятора, включая сюда и электролит и сосуд, позволяет нам иметь емкость с первой же зарядки от 20 до 30 а-ч, в зависимости от устройства аккумулятора. Кубический же дециметр аккумулятора будет весить около 2,8 кг.

Должен заметить, что в угольном поташно-свинцовом аккумуляторе положительные и отрицательные полюсы не являются, как в обычных аккумуляторах, постоянными. При перезарядке аккумулятора можно время от времени полюсы менять местами, что не только допустимо, но, повидимому, это отчасти ведет к увеличению емкости аккумулятора.

Описание устройства поташно-свинцового аккумулятора будет дано в следующей статье.

УГОЛЬНЫЙ ПОТАШНО-СВИНЦОВЫЙ АККУМУЛЯТОР

(Продолжение. См. «РФ» № 5 за 1936 г.)

А. И. Оленин

АНОДНЫЙ АККУМУЛЯТОР

Для устройства анодного аккумулятора (одного элемента) емкостью в 0,5 а-ч требуется 6 г серебристого измельченного графита, 10 г окиси свинца, 2 угольных цилиндрических стерженька длиной по 5 см при толщине 0,5 см, немного ткани, нить, цилиндрический стаканчик из стекла или фарфора высотой 5 см с внутренним диаметром 4,5 см, 2 кусочка резины или другого изоляционного материала, 10 см провода, 2 зажима или колпачка, 1 г смолки, 17 г поташа и 40 г воды. Серебристый графит может быть заменен графитированными сортами кокса, конечно с некоторым ухудшением качества самого аккумулятора.

При самодельном устройстве аккумулятора угольные стержни могут быть взяты от малого мешочного элемента Лекланше. Если же серебристого графита на месте невозможно будет достать, то его придется заменить мелким угольным порошком, приготовленным из тех же угольных стержней элемента Лекланше. Для этой цели угольные стержни должны быть сначала хорошо прокалены для удаления из них пропитывающих минеральных масел и после этого истолчены в мелкую пыль.

Схематическое устройство анодного угольного аккумулятора показано на рис. 3.

Подготовка материалов, деталей и монтаж данного аккумулятора проводятся в известной последовательности.

Сначалаготавливаются угольные стержни, служащие для подвода тока к активной массе электродов. Угольные стержни должны быть пропитаны парафином или воском, для чего на 10—20 минут их погружают в расплавленный парафин или воск или лучше в их смесь. По извлечении угли охлаждаются, тщательно обтираются тряпкой, а затем тряпкой с серебристым графитом. В элементах Лекланше обычно применяются парафинированные угли, поэтому их не нужно подвергать вышеуказанной обработке. Значение пропитки парафином заключается в том, что парафин предохраняет угли от разрушения. Конечно было бы лучше, если бы вместо угольных стержней подобрать графитовые палочки: долговечность аккумулятора была бы значительно выше.

Далее к угольному стержню прикрепляют медный провод, припаяв его к медному колпачку или же наматывая провод в виде спирали непосредственно на конец угля.

Место соединения угля с колпачком или проводом должно быть в целях предохранения от окисления кислородом воздуха покрыто смолкой. Для этого верхняя часть угля с колпачком или намотанной проволокой погружается на один момент в расплавленную смолку.

Подготовив угли, приступают к изготовлению активной массы, в состав которой входят 6 весовых частей графита, 3 весовых части поташа и 9 весовых частей окиси свинца, которую в продаже называют свинцовым глетом. Все эти три вещества помещают в ступку и тщательно их перемешивают и растирают. Чем тщательнее будет растираться смесь, тем лучшими качествами она

будет обладать. Затем эту массу увлажняют электролитом настолько, чтобы при размешивании она приняла вид очень густого теста.

Далее приступают к сборке полюсов, для чего активную массу, как и в элементе Лекланше, помещают вокруг угольных стержней слоем толщиной примерно в 3 мм; поверхность массы покрывается тканевой оболочкой, обвязываемой нитью. Активная масса должна покрывать угольные стержни до высоты в 4 см. Не следует забывать, что нижний конец угольного стержня должен быть также покрыт активной массой. Обвязку нитью нужно делать возможно плотнее. Можно было бы применять активную массу почти в сухом виде, но тогда для ее прессовки и правильного расположения вокруг угля пришлось бы пользоваться специальной формой.

В зависимости от условий состав активной массы конечно может и должен изменяться. Так например, если активная масса прикрепляется почти в сухом виде, то берется меньшее количество поташа, вводимого в ее состав, иначе впоследствии активная масса не будет плотно прилегать к угольному стержню. Точно так же, если графит не является вполне доброкачественным или он частично заменяется углем, то общее количество того или другого должно быть увеличено примерно в $1\frac{1}{2}$ —2 раза. Если составные части активной массы не вполне высокого качества, то в этом случае лучше пользоваться активной массой следующего состава: графита берется 12 весовых частей, окиси свинца — тоже 12 и поташа — 1 весовая часть. Вместо окиси свинца можно пользоваться и суриком Pb_2O_3 . При первых зарядках аккумулятор будет обладать несколько худшими электрическими качествами, но в дальнейшем он приобретает нормальную работоспособность. Необходимо уделить самое серьезное внимание тщательному перемешиванию и растиранию активной массы и после ее увлажнения электролитом (электролита берется около 2,5 весовых частей на 25 весовых частей активной массы). Особое внимание нужно уделить и плотности обвязки активной массы, расположенной вокруг угольного стержня.

Состав электролита также может быть изменен. Так например, если поташ не содержит или содержит небольшое количество свободной щелочи, то при составлении электролита на 1 литр воды можно брать поташа не 350, а 500 г, при этом количестве электропроводность раствора заметно увеличивается. Весьма интересные результаты получаются, если вместо поташа взять бикарбонат калия $KHCO_3$; он не действует на кожу человека (поташ отчасти действует), достаточно электро-

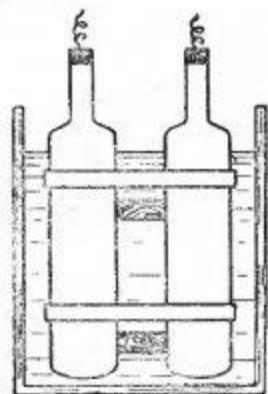


Рис. 3. Схематическое устройство анодного аккумулятора

проводен, хорошо растворим и снижает саморазряд аккумулятора. Для приготовления бикарбонатного электролита берут 250 г бикарбоната калия на 1 литр воды. К сожалению, бикарбонат калия трудно найти в продаже. Нужно иметь в виду, что с течением времени часть поташа электролита также переходит в бикарбонат калия за счет поглощения из воздуха двуокси углерода. Оттого ли, что часть электролита с течением времени переходит в бикарбонат (возможно и от других причин), но нужно иметь в виду, что после довольно длительного срока эксплуатации (при большом числе перезарядок) электродвижущая сила угольного поташно-свинцового аккумулятора с 1,25 V возрастает до 1,6 V. Таким образом аккумулятор с течением времени не только не снижает своих рабочих качеств, но, наоборот, они повышаются. Все части аккумулятора вполне надежны, в том числе и тканевая оболочка, которая в условиях поташа, а равно и бикарбоната калия хорошо сохраняет свою прочность.

Если угольный стержень не пропитан парафином, а также если место контакта угля с выводным проводником не защищено смолкой или другой какой-либо пластмассой или если эта защита повреждена, то провод в этом месте может окислиться и произойдет нарушение контакта. Медный провод или медный же колпачок на катоде вполне стоек против окисления: свинец катода, будучи электроотрицательнее меди, предохраняет ее в совершенстве от окисления. Отсюда следует, что зажим или колпачок для катода должен быть сделан из чистой меди. Колпачок же анода нужно делать из хорошего никелированного железа. Железо и особенно никель в условиях поташа по причине их пассивирования весьма стойки против окисления. Пропитка же угольного стержня парафином или другими жирными маслами и защита смолкой места контакта провода с колпачком обязательны и в случае применения никелированного железного зажима на аноде и медного — на катоде.

Между двумя окончательно изготовленными электродами, как показано на рис. 3, прокладываются два кусочка изоляционного материала (резина, стекло и т. д.), затем электроды связываются бечевкой или толстой нитью в один пучок и опускаются в сосуд с электролитом. Электролита наливается в сосуд столько, чтобы верхняя часть мешочка с активной массой возвышалась над уровнем электролита минимум на 5 мм.

Электролит готовится простым растворением 35 г поташа в 100 см³ дождевой или снеговой, или дистиллированной воды. Если раствор получается мутным, его фильтруют.

Изготовленный таким образом анодный аккумулятор дает приличные показатели. Средняя э. д. с. его равна 1,25 V, внутреннее сопротивление — 2 Ω , сила тока — 0,6 А, емкость — 0,5 а-ч. Он весьма долго сохраняет заряд и без всякого для себя вреда выдерживает короткие замыкания. После замыкания на короткое и последующего непродолжительного отдыха у аккумулятора опять восстанавливается отчасти уменьшившаяся электродвижущая сила. Уход за таким аккумулятором весьма прост и заключается в доливаннии в сосуды воды по мере ее испарения, а в исключительных случаях — в фильтровании электролита от пыли и осадков, выделяющихся в случае применения не совсем чистых веществ. Средняя сила зарядного тока равна 0,5—1,0 А, но можно заряжать аккумулятор и током более низкой и более высокой плотности.

Аккумулятор не выбывает из строя до тех пор, пока случайно не сломаются уголь или не разобьется стеклянный его сосуд. Графит же, играющий

роль основы, точнее держателя активных веществ, находясь в расплавленном состоянии, служит неопределенно долгий срок.

Даже при весьма тяжелых условиях эксплуатации (при больших перегрузках и пр.) угольный поташно-свинцовый аккумулятор образцово сохраняет заряд и емкость. Между тем свинцовые и щелочные аккумуляторы, работая даже в менее тяжелых условиях, как правило, очень быстро выбывают из строя.

УСТРОЙСТВО АККУМУЛЯТОРА ДЛЯ НАКАЛА ЛАМП ПРИЕМНИКА

Аккумулятор накала должен давать большой силы разрядный ток и обладать большой емкостью. Отсюда очевидно, что электроды такого аккумулятора должны иметь значительно большую рабочую поверхность. В остальном он по своей конструкции и устройству ничем не отличается от анодного аккумулятора, т. е. подготовка углей, прикрепление проводов, приготовление массы, состав электролита, порядок изготовления электродов остаются теми же.

Схематическое устройство аккумулятора емкостью в 50 а-ч показано на рис. 4.

Такой аккумулятор имеет 4 электрода цилиндрической формы. Только при цилиндрической форме активная масса плотно пристает к угольному токоподводящему стержню и хорошо защищает его от окисления. Электроды в отношении друг друга расположены в вершинах образуемого ими четырехугольника. Электроды попарно присоединены к одному проводу, так что одноименные полюса элемента лежат один против другого по диагонали. Электроды удерживаются на известном расстоянии друг от друга двумя крестовинами-изоляторами. Каждая крестовина состоит из двух перпендикулярных друг к другу брусков длиной в 5 см и толщиной 1 см. Одна крестовина-изолятор устанавливается немного ниже поверхности электролита, другая — около дна сосуда. Материалом для крестовины может служить стекло, фарфор или парафинированное дерево.

Все электроды с крестовинами между ними связываются в один пучок двумя резиновыми кольцами. При желании иметь аккумулятор более значительных емкостей нужно соответственно увеличить число электродов в пучке.

Для изготовления такого аккумулятора (одного элемента) требуются следующие материалы: провода 30 см, 4 зажима или колпачка, 4 цилиндрических угольных стержня высотой в 15 см и диаметром 2 см, серебристого графита 480 г, окиси свинца 720 г, поташа 360 г, воды 400 г, цилиндрический стеклянный сосуд из-под элемента Лекланше высотой 16 см и с внутренним диаметром 10 см, немного ткани и бечевки.

Угольные стержни покрываются ровным слоем толщиной в 1 см активной массы до высоты в 12 см. Электролита наливается в сосуд столько, чтобы верхняя часть мешочка с активной массой непременно возвышалась над поверхностью электролита на 1—2 см. В остальном аккумулятор оформляется аналогично анодному аккумулятору.

После первой же зарядки аккумулятор отдает емкость около 24 а-ч, в дальнейшем же емкость его повышается до 50 а-ч.

Данный аккумулятор будет обладать следующими электрическими качествами: средняя электродвижущая сила 1,25 V, внутреннее сопротивление — 0,1 Ω , сила разрядного тока — около 12 А, сила зарядного тока — около 25 А. Саморазряд в течение первых 20 дней будет не выше 0,3%. Аккумулятор без всякого вреда выдерживает короткие замыкания. Прочие качества

аналогичны анодному аккумулятору. При сборке батареи накала напряжением в 4 В необходимо четыре таких элемента соединить между собой последовательно.

Конечно для батареи накала могут применяться аккумуляторы и меньшей емкости. В этом случае удобнее их делать по схеме анодного аккумулятора с соответствующим лишь увеличением размеров электродов.

Я должен со всей решительностью подчеркнуть, что применение серной кислоты в обычных свинцовых аккумуляторах является пережитком старины времен Вольты и Плате. От серной кислоты отрицательный полюс сульфатируется, а положительный крошится и особенно быстро разрушается деревянная прокладка. От этих причин быстро падает емкость, возникает короткое замыкание, пластины крошатся и аккумулятор выбывает из строя даже при нормальных условиях его эксплуатации. Опыт замены в свинцовом аккумуляторе обычного сернокислотного электролита электролитом из бикарбоната KHCO_3 и воды или из смеси карбоната калия K_2CO_3 , буры и воды показывает блестящие результаты: увеличивается емкость,

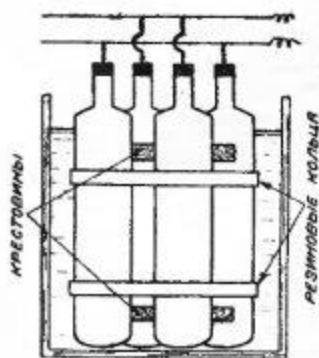


Рис. 4. Схематическое устройство накального аккумулятора

деревянная или бумажная прокладка между пластинами остается неизменяющейся, саморазряд благодаря нейтральной среде почти не имеет места, срок службы аккумулятора резко возрастает, пластины не проявляют никаких признаков дисгрегации (крошения), внутреннее же сопротивление аккумулятора почти не увеличивается. Несомненно, что в ближайшее время в обычных свинцовых аккумуляторах начнут применяться исключительно электролиты, предлагаемые мною.

В моих опытах бикарбонатный электролит состоял из бикарбоната калия KHCO_3 в количестве 250 г и 1 л воды, а карбонатный электролит из 300 г карбоната калия K_2CO_3 , 150 г борной кислоты H_3BO_3 и 1,5 л воды.

Правда, электролит, в состав которого входит и борная кислота (по сравнению с обычным поташным электролитом), обладает несколько повышенным сопротивлением, следовательно, к этому электролиту придется чаще доливать воду, т. е. нужно доливать воду всякий раз, как только будет замечено образование кристаллов на стенках сосуда и в самом электролите.

Но зато этот электролит обладает почти полной нейтральностью и достигается почти абсолютная неразстворимость в нем свинцовых соединений; эти и ряд других положительных свойств делают данный электролит весьма ценным.

Применение вышеуказанных электролитов и активной массы из окиси свинца (9 весовых частей) и графита (6 весовых частей) в щелочных аккумуляторах также дает хорошие результаты.

При замене щелочного электролита вышеуказанными, а активной массы из гидратов окиси никеля и закиси гидрата железа — окисью свинца с графитом мы получаем действительно великолепный аккумулятор и в отношении электрических и других его постоянных с сохранением основного качества адисоновского аккумулятора, каковым

является отсутствие коротких замыканий ввиду ничтожнейшей растворимости (гораздо меньшей, чем в серной кислоте) окиси свинца в этих электролитах.

Конечно электролиты вышеуказанного состава в значительно большей мере повышают устойчивость работы угольного поташно-свинцового аккумулятора, чем поташный электролит.

Должен заметить, что применение карбонатов, бикарбонатов, боратов калия и смесей их в качестве электролитов для аккумуляторов впервые осуществлено автором. Известно очень небольшое число нейтральных веществ, при электролизе водных растворов которых они не окислялись бы, не восстанавливались бы, не действовали бы заметно растворяющим образом на активные вещества, обладали бы хорошей растворимостью в воде, были бы достаточно электропроводны, имели бы нейтральную реакцию и не выпадали бы в осадок при электролизе в виде других веществ и не разлагались бы. Автору удалось подобрать такие вещества для электролита не сразу и только после открытия ряда закономерностей в части растворимости веществ.

Благодаря специфичности электролита мы в угольном поташно-свинцовом аккумуляторе, а равно и в свинцовом аккумуляторе, работающем на бикарбонатном электролите, в порах положительного и в порах отрицательного его полюсов имеем отчасти случай, аналогичный движению ионов в медно-свинцовом аккумуляторе, теоретическое значение которого как аккумулятора, где структура активного вещества воссоздается заново при каждой его зарядке, огромно. В порах положительного полюса карбонатных аккумуляторов очень небольшая часть окиси свинца от ионов угольной кислоты растворяется и движется к решетчатой основе, где и осажается в виде двуокиси свинца, предохраняя тем самым решетчатую пластину от окисления и дисгрегации.

Таким образом структура активной массы положительной пластины с течением времени (в течение большого числа перезарядок) воссоздается заново, т. е. мы имеем процесс, обратный дисгрегации и делающий ее невозможной. Вот в этом и лежит причина цементации активной массы положительного полюса угольного поташно-свинцового аккумулятора. В порах отрицательного полюса от щелочной среды часть окиси свинца также растворяется, ионы движутся к основе пластины, осаждаются в виде особо пористого губчатого свинца, что также ведет (после большого числа перезарядок) к воссозданию заново структуры активной массы и отрицательного полюса. К сожалению, недостаток места не позволяет мне в журнальной статье привести относящийся сюда опытный материал, освещение которого весьма желательно, так как именно этот материал наиболее убедительно подтверждает и особо длительный срок службы и другие положительные качества карбонатно-свинцовых аккумуляторов.

В заключение следует отметить, что, повидимому, угольный поташно-свинцовый аккумулятор найдет благодаря своим качествам широкое применение не только в радиотехнике, но и в дорожной сигнализации, во внутривозовском транспорте, в автотракторном деле и в целом ряде других отраслей народного хозяйства.

ОТ РЕДАКЦИИ

Полученные от автора вместе с настоящей статьей образцы угольного поташно-свинцового аккумулятора в настоящее время проходят всесторонние испытания в нашей лаборатории; результаты этих испытаний будут опубликованы в одном из ближайших номеров «Радиофронта».

СУХОЙ ПОТАШНО-СВИНЦОВЫЙ АККУМУЛЯТОР В ЖЕЛЕЗНОМ СОСУДЕ

А. И. Оленин

По сравнению с обычным поташно-свинцовым аккумулятором сухой аккумулятор обладает рядом преимуществ: удобством обращения, портативностью и другими качествами.

Принципиальная схема устройства сухого поташно-свинцового аккумулятора изображена на рис. 1. Из этого рисунка видно, что железный сосуд одновременно служит и для подводки тока к активной массе катода.

Активная масса катода отделяется от активной массы анода диафрагмой. Диафрагму образуют несколько слоев фильтровальной бумаги, расположенной снаружи активной массы положительного электрода аккумулятора, и сам мешочек (миткалевая оболочка) этого электрода. Мешочек обвязывается ниткой точно так же, как и у агломерата элемента Лекланше.

Из рис. 1 видно, что сухой аккумулятор не содержит жидкого электролита, так как все сво-

цовых аккумуляторах. Нужно принять во внимание то, что, как показала практика, в обычные поташные аккумуляторы электролит нужно наливать непременно (вопреки прежним указаниям) на 1—2 см выше плечиков агломерата, что обеспечивает большую сохранность мешочков.

Так как при зарядке поташного аккумулятора до напряжения 1,6—1,8 В совершенно не происходит газообразования (разложения воды), то количество электролита в аккумуляторе при зарядке не уменьшается.

В силу этих причин имеющегося в сухом аккумуляторе электролита, несмотря на крайне ограниченное его количество, хватает на очень продолжительное время. Для этого необходимо лишь соблюдать выше упомянутое условие — прекращать зарядку, как только в.д.с. аккумулятора достигнет 1,6 В.

Если же аккумулятор будет систематически заряжаться до более высокого напряжения, то в таких случаях по мере усыхания электролита необходимо обычным шприцем с иглой (шприц для подкожных впрыскиваний) вливать в отверстия аккумулятора небольшое количество воды. Игла шприца погружается через слой ваты в активную массу отрицательного полюса — но отнюдь не положительного.

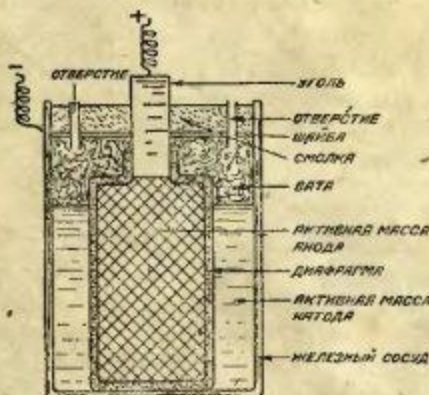


Рис. 1

бодное пространство внутри его сосуда заполнено активной массой катода, содержащей некоторое количество электролита. При сборке элемента в жидком электролите смачиваются лишь анод и диафрагма. Этого вполне достаточно для нормальной работы элемента. Нужно заметить, что сравнительно насыщенные растворы поташа обладают очень малой упругостью пара, очень концентрированные его растворы не только не усыхают, а, наоборот, поглощают влагу из воздуха. Поэтому электролита расходуется примерно в 10—20 раз меньше, чем в обычных угольных поташно-свин-



Рис. 2

Для получения на единицу количества затраченной окиси свинца наивысшей емкости приготавливается активная масса для положительного

электрода следующего состава: графита 3 весовых части, окиси свинца 4 весовых части, талька 1 весовая часть. При формовке в брикет активную массу положительного электрода увлажняют электролитом. На 10 г активной массы берут 2 см³ электролита.

Состав активной массы отрицательного электрода точно такой же, как и положительного, но отрицательную массу замешивают на большем количестве электролита, а именно: на 10 г активной массы берется 4—6 см³ электролита, с тем чтобы по консистенции активная масса отрицательного электрода была похожа на густой кисель.

Тальк, добавляемый к активной массе, повышает ее пористость и устраняет возможность закупоривания пор соединениями свинца.

Положительный электрод аккумулятора изготавливается точно так же, как и мешочный агломерат элемента Лекланше.

Активная масса увлажняется, тщательно перемешивается и прессуется в виде цилиндрика, затем в нее вставляют уголь. Спрессованная масса сначала обертывается 6—8 слоями фильтровальной бумаги, а поверх последней — миткалем, который обвязывается нитками или тонкой бечевкой. Миткаль должен прикрывать активную массу не только с боков и снизу, но и сверху (это необходимо для устранения коротких замыканий). Сверху необходимо сделать припуск ткани высотой в 0,8—1,2 см, который будет предохранять от возможности соприкосновения активной массы катода с массой положительного электрода.

Положительный полюс аккумулятора перед сборкой вымачивается примерно в течение 5 часов в электролите. Рецепт электролита, используемого для приготовления активных масс и для смачивания положительного электрода, следующая: воды берется 1 л, поташа — 500 г и хлористого калия — 70 г. Хлористый калий заметно повышает среднее напряжение аккумулятора и его отдачу, не вызывая саморазряда. Железный сосуд при данной концентрации раствора поташа своей пассивности не теряет.

Сосуд делается из тонкой луженой жести. Швы его паяют обычным третником или свинцом с небольшим содержанием олова. При зарядках аккумулятора внутренняя поверхность железного сосуда электролитически освинцовывается, что также благотворно влияет на сохранность самого сосуда.

Сборка аккумулятора производится в следующем порядке.

На дно сосуда при помощи специальной мерки наливают сгущенную отрицательную активную массу, следя за тем, чтобы не запачкать ею верхней части стенок сосуда. Затем в налитую массу, слегка надавливая на верхний конец положитель-

ного полюса аккумулятора, погружают его до самого дна сосуда. При этом уровень отрицательной активной массы в сосуде должен повыситься почти до самых плечиков агломерата, но не выше, так как в противном случае может произойти короткое замыкание элемента.

Активная масса отрицательного электрода должна плотно прилегать как ко дну и стенкам сосуда, так и ко всей поверхности диафрагмы анода. Поверх активной массы в сосуд кладется и слегка прижимается слой сухой ваты. Сначала прокладывается слой ваты между стенками железного сосуда и плечиками положительного электрода. Затем кладется сверху второй сплошной слой ваты между углем и сосудом. Необходимо следить, чтобы от чрезмерного нажима киселеобразная активная масса не выползла на поверхность ваты. Если это случится, то необходимо струей воды смыть с ваты выползшую массу и сверху положить слой сухой ваты. Назначение ваты заключается в том, чтобы препятствовать выползанию капелек электролита в тех случаях, когда аккумулятор по каким-либо причинам будет заряжаться вплоть до наступления газообразования. Сверху на вату кладется бумажная шайба с продетыми через нее двумя стеклянными трубочками. К полюсам элемента необходимо припаять выводные провода, после чего верхняя часть сосуда аккумулятора заливается смолой. На этом и заканчивается сборка сухого аккумулятора.

Аккумулятор этого типа разработан автором настоящей статьи при участии и по предложению НИИС Наркомата связи и завода «Мосэлемент». Особую помощь в разработке его конструкции и испытаниях (в течение более 1½ лет) оказал мне К. Ф. Куров.

Предлагаемый сухой графито-поташно-свинцовый аккумулятор имеет довольно хорошие электрические данные. Емкость на 20 г окиси свинца, содержащейся в обоих электродах, достигает около одного ампер-часа. Средняя э. д. с. аккумулятора равна 1,2 В. Рабочее напряжение 1,3—0,6 В. Зарядный ток на 1 дм² поверхности обоих электродов равен 0,5 А, разрядный ток — 0,17 А. Внутреннее сопротивление равно примерно 0,1—0,2 Ом на 1 дм² обоих полюсов аккумулятора. Такой аккумулятор весом в 300 г дает емкость около 3 а·ч. Сборка из таких аккумуляторов анодной батареи производится таким же способом, как и обычной сухой батареи типа Маркони. Для обеспечения хорошей работы необходимо уделять исключительное внимание вопросу изоляции элементов друг от друга. Отдельные аккумуляторы лучше изолировать друг от друга стеклом и затем заливать их смолой.

Сухие аккумуляторы (рис. 2), предназначенные для сборки анодных батарей, может самостоятельно изготовить всякий радиолюбитель.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОТАШНО-УГОЛЬНО-СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА

А. И. Оленин

В любительских условиях проще всего можно изготовить анодный поташный аккумулятор. Только приобретая навык и опыт в сборке малых аккумуляторов, можно переходить к изготовлению больших накаливаемых аккумуляторов. Приступая к изготовлению аккумулятора, необходимо прежде запастись всеми необходимыми материалами.

Для изготовления угольного поташно-свинцового аккумулятора требуются следующие материалы: сосуд, поташ, угли, графит, свинцовый глет, ткань, нитка, пропускная бумага, вода и желательный парафин.

Воду лучше всего брать дождевую или снеговую, можно употребить и прудовую, но не следует пользоваться колодезной и речной водой, потому что последние при растворении в них поташа дают мутный электролит, что затрудняет вести наблюдения за аккумулятором при его зарядке.

Сосуды можно употреблять фарфоровые или стеклянные. В любительских условиях легче всего достать стеклянные «стопочки», т. е. цилиндрические стеклянные стаканчики емкостью примерно на 100 см³. Такие стаканчики вполне подходят для сборки анодных аккумуляторных элементов.

Поташ продается во всех фотомагазинах, наконец, его легко можно самому приготовить, т. е. извлечь поташ из печной золы, в которой содержится его около 10%. Для этой цели нужно 10 кг золы насыпать в мешок, завязать его, положить в катушку, залить 30 кг горячей воды (примерно 2 ведра) и дать выстояться в течение 1 — 2 дней. Затем получившийся прозрачный раствор поташа, обычно называемый домохозяйками щелоком, нужно слить в другой сосуд.

Получившийся раствор поташа будет недостаточно крепок, поэтому из него придется удалить путем выпаривания излишки воды. Делается это так: раствор наливается в какой-либо сосуд и ставится в печку, где оставляют его до тех пор, пока количество раствора не уменьшится в 5 — 8 раз. Полученный концентрированный раствор поташа будет вполне пригоден для заливки аккумуляторов и он ничем не будет уступать электролиту, приготовленному из покупного поташа.

Вместо поташного электролита можно пользоваться содовым электролитом. В содовом электролите, как и в поташном, свинцовые соединения, входящие в состав активной массы, не растворяются. Следует различать соду, употребляемую для стирки белья, от пищевой соды, а равно от кальцинированной соды, употребляемой тоже для стирки же белья — это три разных вещества. Для аккумуляторов нужно употреблять ту соду, которую химики называют карбонатом натрия. Пакетик такой соды весом в 400 — 500 г стоит около 40 — 50 коп., купить соду можно в любом аптекарском магазине.

Для приготовления содового электролита на 1 000 см³ воды берут 150 г соды.

Содовый электролит обладает примерно в два раза большим сопротивлением против поташного электролита. Кроме того, содовый электролит отчасти «ползет» на стенки сосуда, чего за поташным электролитом не наблюдается.

Угли для анодной аккумуляторной батареи удобнее всего взять из старой анодной сухой или наливной батареи типа Лекланше. Старую сухую батарею нужно положить на некоторое время в пламя печи; когда она слегка обгорит, угли легко извлекаются из элементов. Можно также употреблять угли и от дугового фонаря. Перед употреблением угли желательно опустить на 30 мин. в расплавленный парафин (для придания им стойкости), откуда их затем извлекают и дают им остыть, причем парафин полностью впитывается в массу угля.

Труднее всего в любительских условиях достать графит. Собственно говоря, графит является весьма дешевым материалом. Тонна графита стоит 60 — 70 руб., но он сравнительно редко попадает на широкий рынок. Графит можно достать на элементных и карандашных заводах, в москательных магазинах, в механических мастерских. Можно вместо графита употреблять и толченый уголь из-под элемента Лекланше, но это весьма нежелательно, потому что электролит от смол угля делается черным, к тому же аккумулятор проявляет склонность к саморазряду и обладает меньшим сроком службы.

Свинцовый глет можно достать в москательных лавках. Вместо свинцового глета можно употреблять и свинцовый сурик или сухие свинцовые белила или, наконец, активную массу от старых свинцовых аккумуляторов.

Что же касается ниток, ткани и пропускной бумаги, то эти материалы у каждого радиолюбителя всегда имеются под рукой. Нитки лучше брать суровые, а в качестве ткани — миткаль или лоскут от старого белья.

Приготовив электролит и пропарафинировав угли, можно приступать к составлению активной массы.

Для любительских аккумуляторов лучше всего применять активную массу следующего состава: на 1 весовую часть свинцового глета или другого свинцового соединения берут 1 весовую часть графита. Эти вещества в течение 40 минут очень тщательно перемешиваются и увлажняются электролитом. На 100 весовых частей активной массы вливают 15 весовых частей электролита и затем массу опять тщательно перемешивают в течение 20 минут.

Приготовив активную массу, приступают к изготовлению положительных и отрицательных электродов, которые, как известно, совершенно одинаковы по своему устройству.

Процесс сборки очень несложен. На кусочек ткани кладется кусочек такого же размера пропускной бумаги (пропускная бумага препятствует в дальнейшем выпадению графита через отверстия в ткани), потом насыпается ровным слоем 30 г активной массы и все это туго обертывается вокруг угольного стерженька так, чтобы активная масса ровным и плотным слоем прочно прилегала ко всей поверхности угля. Нижний конец (торец) угля тоже должен быть покрыт слоем активной массы. Дно тканевой оболочки (мешочка) заделывается точно так же, как у бумажного кулька (проверь, как обернут электрод у мешочного элемента Лекланше). Верхняя же часть тканевой оболочки обвязывается ниткой вокруг угольного стержня так, чтобы нить не касалась незащищенной тканью поверхности угля, так как в противном случае от действия парафина нить в дальнейшем может разрушиться. Далее нить обматывают вокруг электрода сначала вертикально, а потом горизонтально (шаг нити равен 0,5 см). Рекомендуются ознакомиться с порядком обвязки по старому мешочному агрегату элемента Лекланше.

Нить нужно наматывать возможно туже. Чем туже обвязана активная масса вокруг угля, тем надежнее и лучше в дальнейшем будет работать аккумулятор. Обвязанный электрод на ощупь должен быть вполне твердым. Установив в каждый сосуд по два электрода, элементы помещают в деревянный ящик, снабженный крышкой, которая будет защищать батарею от пыли.

Отдельные аккумуляторы соединяются между собою последовательно припаиванием к колпачкам соединительных проводников.

После этого соединительные проводники, колпачки и отчасти верхние концы углей, не закрытые колпачками, нужно покрыть в несколько слоев или лаком или быстро высыхающей масляной краской, или расплавленной смесью из 40% канифоли и 60% парафина.

Для соединения аккумуляторов друг с другом можно вместо проводников использовать угольные стерженьки от анодных сухих батарей. Такие стерженьки прикрепляются к концам электродов Аккумулятора с помощью резиновых колечек (см. рисунок 1). Такое соединение более надежно, так как угли и резина (или нить) не окисляются от действия поташа, чего нельзя сказать о металлических колпачках и проводниках.

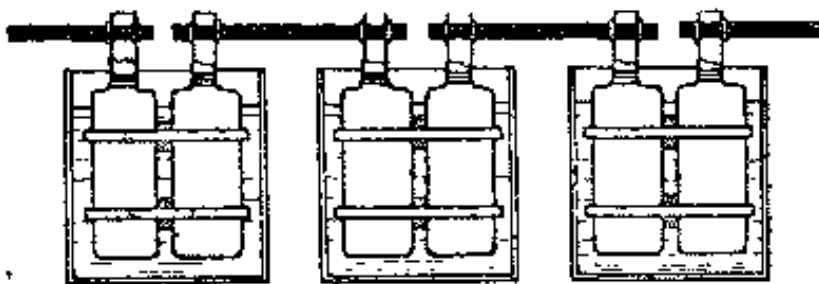


Рис. 1

После сборки батареи аккумуляторы заливают электролитом не выше верхних краев мешочков электродов и затем включают их на зарядку.

Первую зарядку нужно вести током примерно в 100 мА до тех пор, пока оба электрода каждого элемента не начнут интенсивно «кипеть». Последующие зарядки можно вести током и большей силы.