

## KATALYTISCHER WASSERSTOFF-/SAUERSTOFF-REKOMBINATOR MIT SELBSTBEGRENZUNG

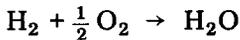
KONSTANTIN LEDJEFF und AUGUST WINSEL

VARTA Batterie AG, Forschungs- und Entwicklungszentrum, Gundelhardstrasse 72  
D-6233 Kelkheim/Ts. (B.R.D.)

(Eingegangen am 6. Mars 1982)

### Zusammenfassung

Bleiakkumulatoren entwickeln während der Ladung Wasserstoff und Sauerstoff, während Wasser verbraucht wird. Durch Rekombinatoren, die die Batteriegas nach der Reaktion

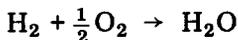


zu Wasser rekombinieren, werden die Nachfüllintervalle drastisch verlängert. Die Rekombinatoren bestehen aus mehreren Komponenten: Säureabscheider, Kohlefilter, Katalysator, Kondensator, Gasspeicher und Ventile. Theoretische Modelle beschreiben die besonderen Funktionsmerkmale — Selbstbegrenzung, optimierter Wärmefluss — der Rekombinatoren.

Die Auslegungsparameter für einen 435 W-Rekombinator, der 182 l/h stöchiometrisches Knallgas rekombiniert, wurden ermittelt. Versuche mit dem System Bleiakkumulator/Rekombinator zeigten, dass ein sicherer, weitgehend gasdichter und wartungsfreier Betrieb erzielt wurde. Der Einsatz von Rekombinatoren erhöht die Betriebssicherheit und verringert den Wartungsaufwand.

### Summary

Lead-acid cells evolve hydrogen and oxygen gasses during the charging mode, which results in a water loss. Gas recombination devices extend the water refilling periods due to the recombination reaction



The recombination devices consist of: aerosol retainer, charcoal filter, catalyst, condenser, gas storage and vents. Theoretical models describing the self-limiting behaviour of the catalyst and the heat flow conditions in the device were developed.

Design specifications of component requirements for a 435-W recombination device, which is capable of recombining 182 l/h stoichiometric oxygen-hydrogen gas, were also developed. Tests with the system (recombination device-lead-acid cell) showed that a maintenance-free and nearly gastight

operation was achieved. The use of catalytic recombination devices improves the economy and safety of battery operation.

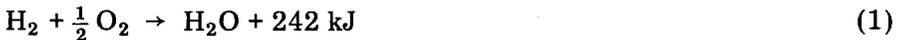
---

## 1. Einleitung

Bleiakkumulatoren zeigen nach längerem Betrieb einen Elektrolytverlust, der durch regelmässiges Nachfüllen von Wasser ausgeglichen werden muss. Der Wasserverbrauch kommt dadurch zustande, dass während der Ladephasen Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse gebildet werden.

Das Gasmisch stellt ein Sicherheitsrisiko dar, da es explosiv ist und durch Funken oder Flammen gezündet werden kann. Die Gase entstehen hauptsächlich während der Überladung und Ausgleichladung, jedoch auch zum geringen Teil durch Selbstentladung.

Es ist seit langem das Bestreben, nicht gasende und damit wartungsfreie Bleibatterien herzustellen. Insbesondere durch Änderung der Gitterlegierung, z.B. Blei-Calzium anstatt Blei-Antimon wurden gute Erfolge erzielt [1], jedoch um den Preis einer verringerten Zyklenfestigkeit und Lebensdauer. Um diese Nachteile zu vermeiden und trotzdem eine wartungsfreie Batterie zu bekommen, lag der Gedanke nahe, die Batterie weitgehend unverändert zu lassen und die Gase ausserhalb der Zelle an einem Katalysator zu Wasser zu rekombinieren nach der Reaktion:



Das unter starker Wärmeentwicklung rekombinierte Wasser wird in die Zelle zurückgeführt, wodurch der Wasserverbrauch erheblich verringert wird.

Das Konzept des katalytischen Rekombinators bietet die Vorteile:

- wartungsfreie Batterien
- verringerte Explosionsgefahr
- kein Eingriff in die Chemie der Batterien
- Nachrüstbarkeit von älteren Batterien.

In Abb. 1 sind vier Rekombinatorstopfen dargestellt, die auf Zellen mit bis zu 1000 Ah Kapazität eingesetzt werden und die für einen Knallgasumsatz von 3 bis zu 20 l/h ausgelegt sind. Diese Gasmengen entstehen, wenn die Zellen mit 4 bis 32 A überladen werden.

Im Auftrag des U.S. Department of Energy unter Federführung des Argonne National Laboratory, Argonne, wurde für stationäre Bleibatterien, die als Spitzenlastspeicher eingesetzt werden sollen [2, 3], der bisher grösste Rekombinator entwickelt (Abb. 2). Er wird auf Bleizellen mit Kapazitäten von 2 - 9 kAh eingesetzt und kann maximal 180 l/h Knallgas rekombinieren, entsprechend einer Überladung mit 290 A. Beim katalytischen Umsatz von 180 l/h Knallgas wird eine thermische Leistung von 435 W produziert.

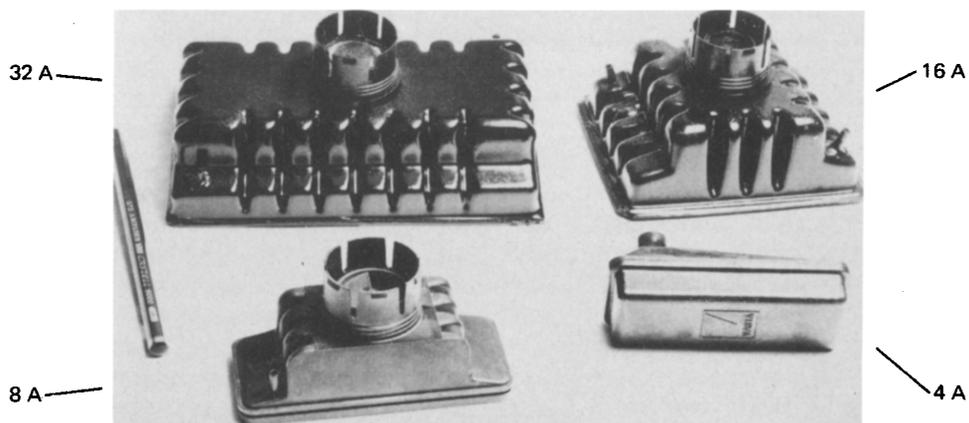


Abb. 1. Rekombinatortypen.

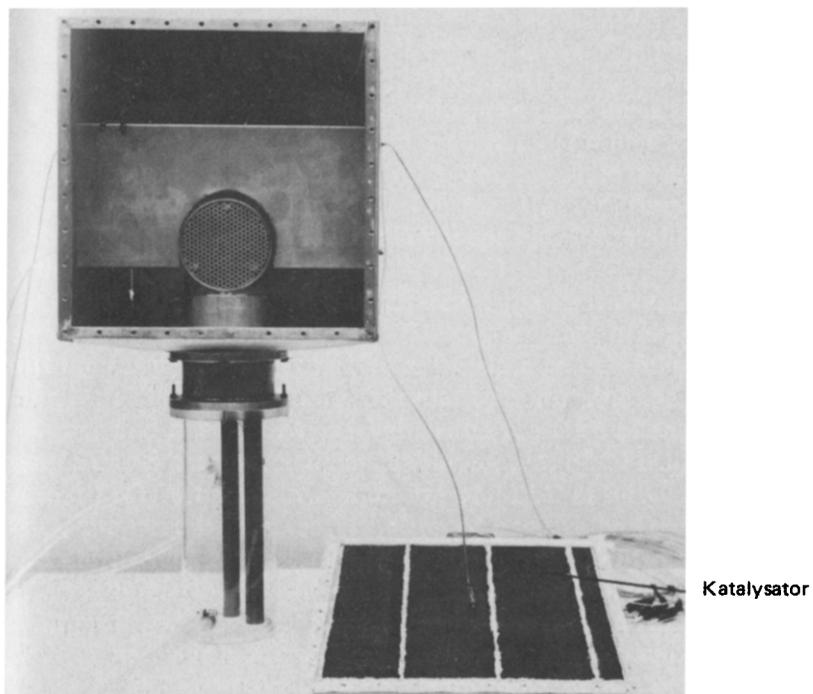


Abb. 2. 290 A-Rekombinator (geöffneter Prototyp).

## 2. Funktionaler Aufbau

Die verschiedenen Komponenten eines Rekombinators sind in Abb. 3 dargestellt:

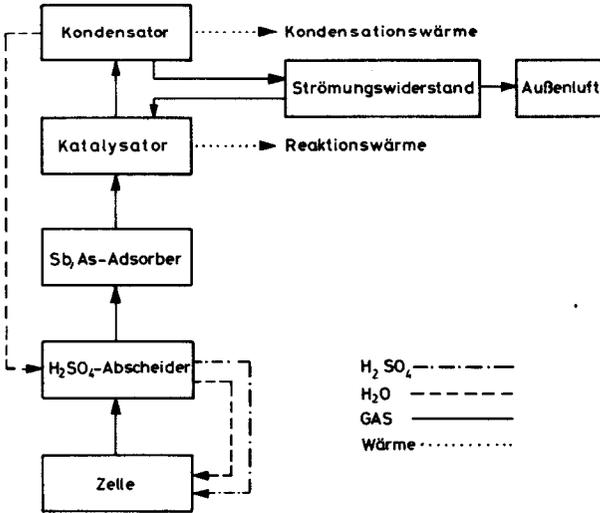


Abb. 3. Funktionsschema des Rekombinators.

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Säurenebelabscheider
- SbH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>-Filter
- Rekombinations-Katalysator
- Wasserdampf-Kondensator
- Gasspeicher
- Ventil

Die aus Bleiakkumulatoren austretenden Gase bestehen aus Wasserstoff, Sauerstoff, Antimonwasserstoff, Arsenwasserstoff und Schwefelsäurenebeln. SbH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind Katalysatorgifte und müssen aus dem Gasstrom entfernt werden.

Der Säureabscheider besteht im Prinzip aus einer Düse, in der das feuchte Gas beschleunigt wird und einer Prallplatte, an der sich die Säureaerosole niederschlagen [4].

Die Gitter von Bleiakkumulatoren bestehen häufig aus Blei-Antimon-Arsen Legierungen. Dadurch kommt es bei der Gasung zur Entwicklung von Antimon- und Arsenwasserstoff, die aus den Zellgasen entfernt werden müssen, bevor das Knallgasgemisch den Katalysator erreicht. Die Gase durchströmen eine mit Teflon hydrophobierte Aktivkohleschüttung, die SbH<sub>3</sub> und AsH<sub>3</sub> mit gutem Wirkungsgrad absorbiert [3, 5].

Einen weiteren Schutz vor Katalysatorvergiftung stellt eine 2 mm dicke Kohlematte dar, die vor der Katalysatormatte fixiert ist, Abb. 4 [6]. Die beiden Matten sind thermisch gekoppelt und bei Betriebstemperatur, ca. 150 °C, werden SbH<sub>3</sub> und AsH<sub>3</sub> thermisch zersetzt und die Metalle in der Kohleschicht absorbiert.

Der Rekombinationskatalysator besteht aus feinverteiltem Palladium auf einem hydrophoben Träger. Die Matte ist flexibel, leicht (1,3 g/cm<sup>3</sup>),

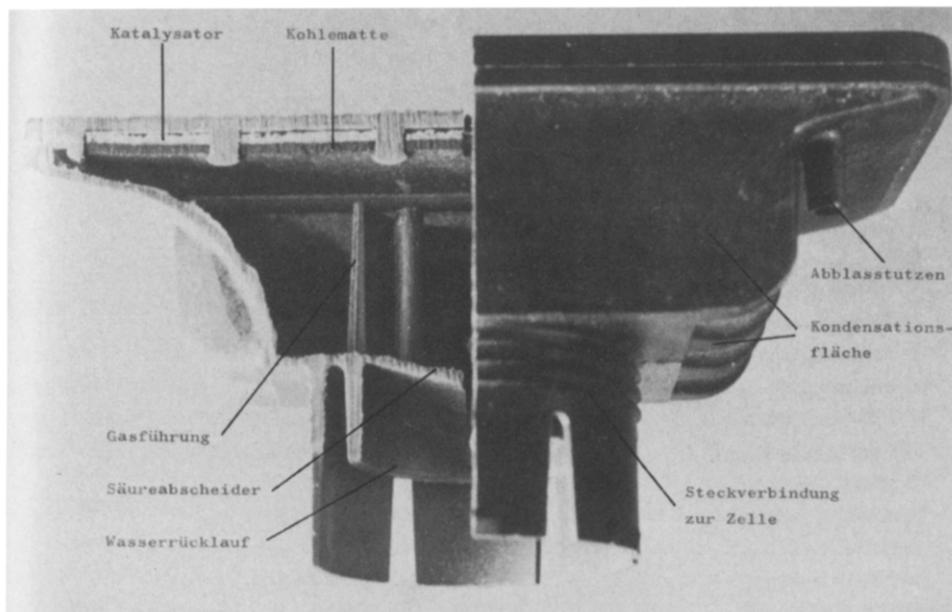


Abb. 4. Schnitt durch 8 A-Rekombinator.

porös (40%) und ca. 1 mm dick. Der Katalysator wird in einem Walzprozess als Endlosband von der Breite 100 mm gefertigt [7].

Der Katalysator besitzt die hervorstechende Eigenschaft der Selbstbegrenzung, die ihn von üblichen unterscheidet. Ein Überangebot an Knallgas führt nicht zu einem erhöhten Umsatz mit Überhitzung und Explosion, sondern der Katalysator begrenzt sich selbst bei einer bestimmten Temperatur, Abb. 5, die Reaktion verteilt sich dadurch flächenhaft.

Der Rekombinationswirkungsgrad liegt bei ca. 100%, hängt jedoch empfindlich von der richtigen Dimensionierung der Wärmetauscherflächen ab. Die Rekombinationsreaktion ist stark exotherm und es ist eine effektive Wärmeabfuhr notwendig. Da bei den meisten Batterieanwendungen der zur Verfügung stehende Raum stark begrenzt ist, wurde auf eine Optimierung des Wärmeaustausches und der damit verbundenen Minimierung der notwendigen Flächen besonderer Wert gelegt. Der Katalysator kontaktiert direkt die Hochtemperaturwärmetauscherfläche, wodurch ca. 70% der Reaktionswärme, vom hohen Temperaturniveau (ca. 150 °C) mit geringem Flächenbedarf, an die Umgebung abgegeben werden (Abb. 6). Ein zweiter Wärmetauscher mit Temperaturen unter 100 °C ist notwendig zur Kondensation des bei der Rekombination gebildeten Wasserdampfes. Optimal wäre, wenn nur die Kondensationswärme, die 14% der Reaktionswärme beträgt, über den uneffektiven Niedertemperaturwärmetauscher abgeführt würde. Es lässt sich jedoch eine gewisse Wärmezufuhr aus der Reaktionszone nicht unterbinden, wodurch ca. 30% der Reaktionswärme über den Niedertemperaturwärmetauscher abgeführt werden müssen. Die beiden verschiedenen Wärme-

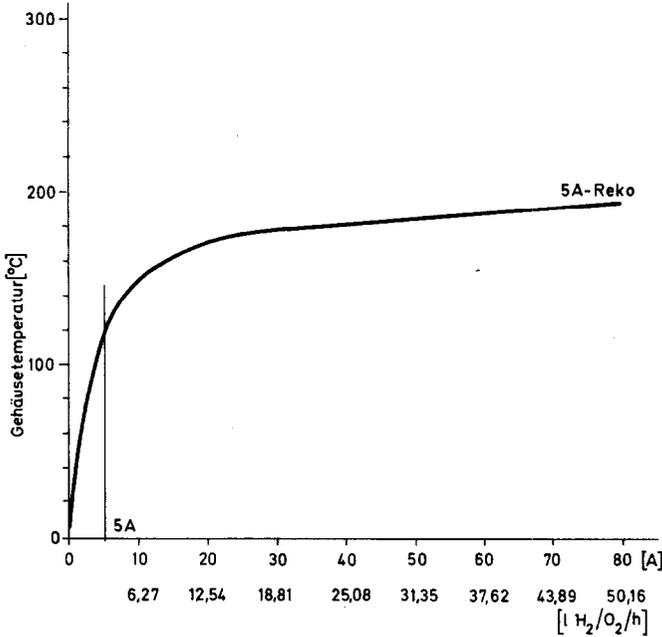


Abb. 5. Gehäusetemperatur des Rekombinators bei verschiedenen Überladeströmen.

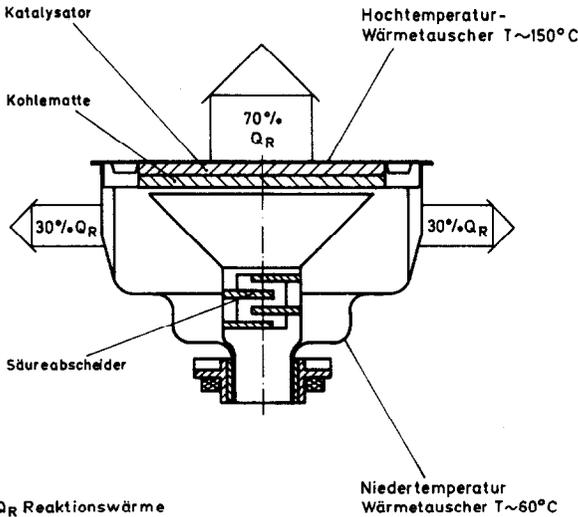


Abb. 6. Verteilung der Wärmeströme.

tauscher führen zu einer optimierten Wärmeabgabe und damit zu einer minimalen Grösse der Rekombinatoren.

Das Volumen der Rekombinatoren und der Zellen oberhalb des Elektrolyten wird als Gasspeicher benutzt. Die Gasung einer Bleizelle ist nicht immer stöchiometrisch. Die überschüssige Komponente, z.B. Wasserstoff,

wird in dem Speicher gesammelt, bis in einem anderen Betriebszustand ein Sauerstoffüberschuss produziert wird und die Gase rekombinieren können. Gemittelt über mehrere Lade- und Entladezyklen ist die Gasung von Bleizellen stöchiometrisch. Daher kann das System Zelle-Rekombinator mit Gasspeicher gasdicht betrieben werden.

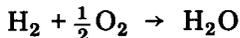
Zwei Ventile, die auf Über- oder Unterdruck reagieren, trennen den Rekombinator von der Atmosphäre [8]. Drücke von  $\pm 0,3$  bar können den modernen Batterien in Kunststoffgefäßen zugemutet werden.

### 3. Theorie

#### 3.1. Selbstbegrenzung des Katalysators

Der Massenfluss in dem Rekombinator ist in Abb. 7 schematisiert gezeigt. Das Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch strömt in den Rekombinator und diffundiert durch die Kohlematte zum Katalysator. Die Rekombination zu Wasserdampf ist mit einer Volumenreduktion verbunden, da aus 1,5 Mol Gas nur 1 Mol Wasserdampf gebildet wird. Der Dampf kondensiert aus und das Wasser läuft in die Zelle zurück.

Nach A. Winsel [9] wird die Selbstbegrenzung durch das Zusammenwirken von Volumenquellen und -senken hervorgerufen. Der Katalysator verhält sich nach der Reaktion



als Volumensenke.

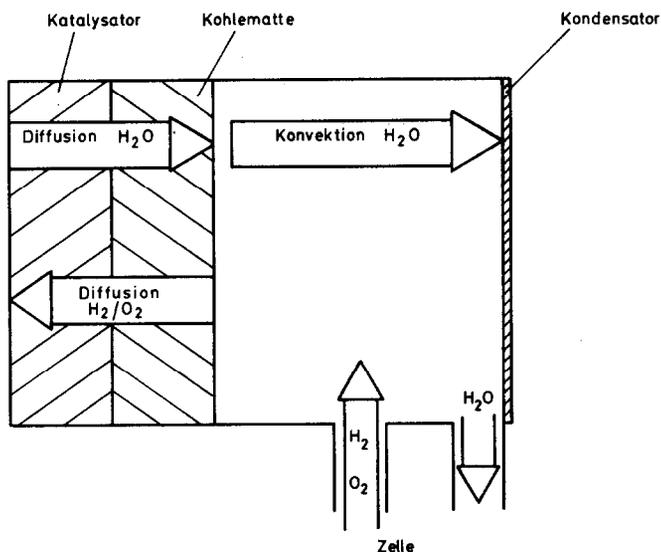


Abb. 7. Stofftransport im Rekombinator (schematisch).

Andererseits erzeugt die Temperaturerhöhung am Katalysator eine Volumenquelle, da sich das Gas ausdehnt. Ein Gleichgewicht ist erreicht, wenn der Volumenstrom, hervorgerufen durch die Temperaturerhöhung, gleich ist dem Gegenstrom, der durch die Rekombinationsreaktion erzeugt wird. Eine einfache Rechnung führt auf die Gleichgewichtskatalysator-temperatur.

Der Druck sei konstant 1 bar. Die Temperaturen betragen  $T_1$  im Gasraum und  $T_2$  im Katalysatorgebiet. Aus dem Gasgesetz unter Berücksichtigung, dass 1,5 Mol  $H_2/O_2$  im Gasraum 1 Mol  $H_2O$  im Katalysatorgebiet entsprechen, folgt:

$$pV_1 = 1,5RT_1 \quad (2)$$

$$pV_2 = 1,0RT_2 \quad (3)$$

Division ergibt:

$$\frac{V_1}{V_2} = 1,5 \frac{T_1}{T_2} \quad (4)$$

Im Gleichgewicht sind  $V_1 = V_2$ , d.h.

$$T_2 = 1,5 T_1 \quad (5)$$

Aus einer Gastemperatur von 20 °C folgt im Gleichgewicht eine Katalysator-temperatur von 166 °C. Das System regelt sich selbständig in den Gleichgewichtszustand. Eine Erhöhung der Katalysator-temperatur erzeugt einen verstärkten Fluss in Richtung Gasraum, wodurch der Antransport von Knallgas reduziert wird, bis das Gleichgewicht wieder eingestellt ist.

### 3.2. Nichtäquimolare Diffusion

Ausserhalb der Gleichgewichtsbedingung interessiert die Diffusionsrate des Knallgasgemisches in dem Katalysator, um maximale Umsatzdaten pro Flächeneinheit abzuschätzen. Als Modelle wurde die Diffusion eines binären Gemisches — Knallgas und  $H_2O$ -Dampf — mit chemischer Reaktion betrachtet.

Allgemein gilt für die Molstromdichte [10] :

$$\dot{n}_A = - \frac{D}{RT} \frac{P}{P - P_A} \frac{dP_A}{dy} + \frac{P_A}{P - P_A} \dot{n}_B \quad (6)$$

Umformen und Einführen des Faktors  $\phi = \dot{n}_B/\dot{n}_A$  zur Berücksichtigung des Stoffumsatzes ergibt:

$$\dot{n}_A = - \frac{D}{RT \left( 1 - \frac{P_A}{P} (1 + \phi) \right)} \frac{dP_A}{dy} \quad (7)$$

Soll die Diffusion in einem Temperaturgefälle stattfinden, dann müssen für  $T$  und den ebenfalls temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten die Bezeichnungen

$$T = T_i - \frac{T_i - T_a}{l} y \quad (8)$$

und

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (9)$$

eingesetzt werden. Integration von (7) mit (8) und (9) führt zu:

$$-\int_0^y \frac{\dot{n}_A R T_0^{3/2} T}{D_0 T^{3/2}} dy = \int_0^{\{P_A(1+\phi)/P_A\}} \frac{p \cdot d \{(P_A(1+\phi)/P_A\}}{\left\{ 1 - \frac{P_A}{P} (1+\phi) \right\} (1+\phi)} \quad (10)$$

Mit den Randbedingungen:  $P_A(y=0) = 0$  und  $P_A(y=l) = P$  und mit:  $T(y=0) = T_i$  und  $T(y=l) = T_a$  ergibt sich der Diffusionsstrom zu:

$$\dot{n}_A = \frac{P}{1+\phi} \frac{D_0}{R T_0^{2/3}} \frac{1}{T_a^{1/2} - T_i^{1/2}} \ln \left\{ 1 - \frac{P_A}{P} (1+\phi) \right\} \quad (11)$$

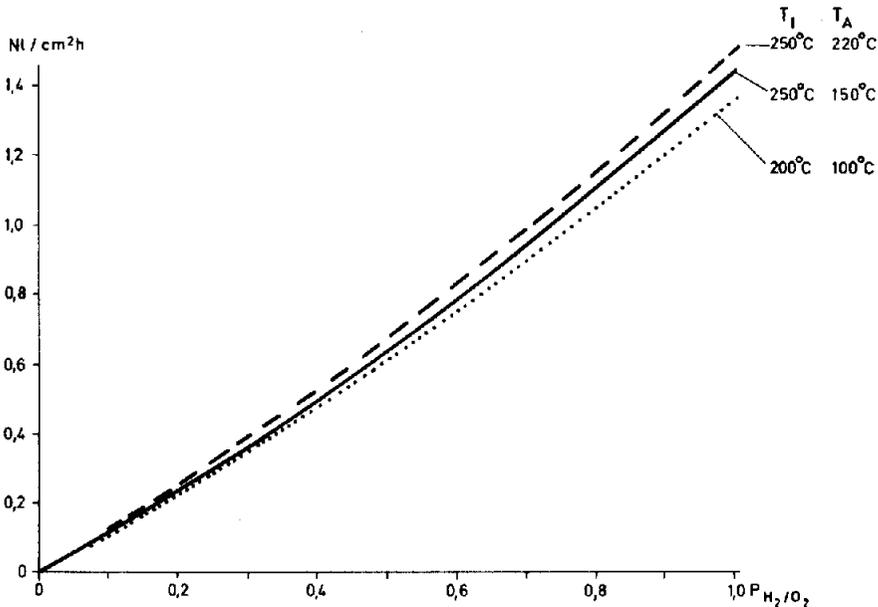


Abb. 8. Diffusionsrate gegen Partialdruck des  $H_2/O_2$ -Gemisches bei verschiedenen Temperaturgradienten.

Berechnungen des  $H_2/O_2$ -Diffusionsstromes unter Berücksichtigung der Porosität der Matten und eines Labyrinthfaktors sind in Abb. 8 dargestellt. Der Einfluss des Temperaturgradienten auf die Diffusionsrate ist relativ gering. Abhängig vom äusseren Partialdruck, der durch den Wasserdampfgehalt im Gasraum bestimmt wird, können theoretisch maximal  $1,4 \text{ Nl/h cm}^2$  Knallgas zum Katalysator diffundieren. Experimentell wurden bisher in flüssigkeitsgekühlten Reaktoren Umsätze von  $0,8 \text{ Nl/h cm}^2$  erreicht.

### 3.3. Wärmeverteilung

Die Abführung der Reaktionswärme aus dem Rekombinator muss gewährleistet sein, da sich sonst ein zu hoher Wasserdampfpartialdruck im Gasraum einstellt, wodurch die Umsatzraten reduziert werden, vgl. Abb. 8. Die Wärmeverteilung wurde ausführlich anhand des Modells, Abb. 9 berechnet [2]. Die am Katalysator entstehende Reaktionswärme teilt sich in zwei Wärmeströme. Auf hohem Temperaturniveau überträgt der Wärmefluss  $Q_{310}$  die Reaktionswärme über Luftkühlung an die Umgebung.  $Q_{70}$  ist der Nieder temperaturwärmefluss von den Kondensationsflächen zur Aussenumgebung.  $Q_{310}$  und  $Q_{70}$  stellen die gesamte Reaktionswärme dar.  $Q_{70}$  setzt sich zusammen aus dem Wärmefluss  $Q_{37}$ , der vom Katalysator kommt, und aus der Kondensationswärme  $Q_K$ , die an den Kondensationsflächen frei wird.

Zur Berechnung der Wärmeflüsse müssen die Wärmeübertragung durch Leitung, Konvektion und Strahlung berücksichtigt werden. Der Enthalpiefluss ist vernachlässigbar klein.

Die Wärmeströme  $Q_{310}$ ,  $Q_{37}$  und  $Q_{70}$  sind gegeben durch:

$$Q_{310} = K_{310} F_1 (T_3 - T_0) \tag{12}$$

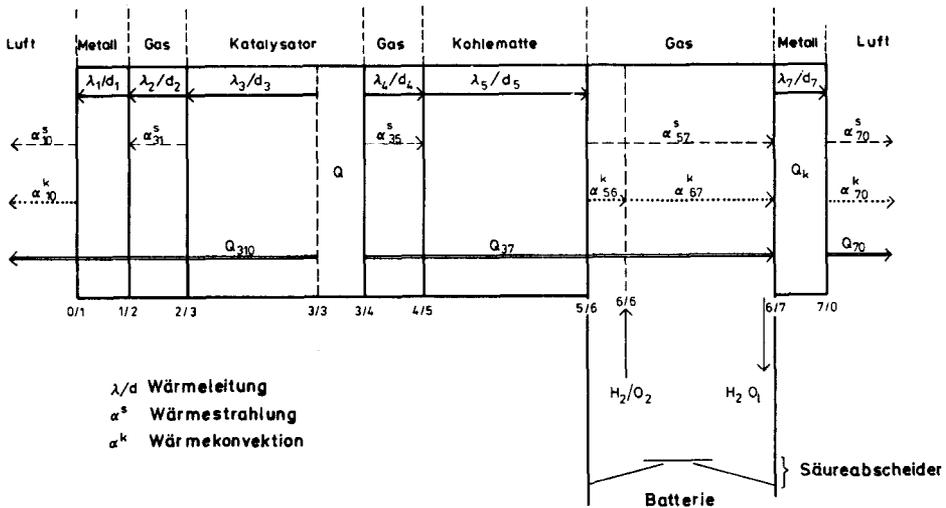


Abb. 9. Schematische Darstellung des Modellreaktors.

$$Q_{37} = K_{37} F_1 (T_3 - T_{70}) \quad (13)$$

$$Q_{70} = K_{70} F_2 (T_{70} - T_0) \quad (14)$$

$T_0$  Umgebungstemperatur,  $T_{70}$  Kondensatortemperatur,  $T_3$  Katalysatortemperatur.

Die Verknüpfung der Wärmewiderstände aus Abb. 9 führt zu:

$$\frac{1}{K_{310}} = \frac{d_3}{\lambda_3} + \frac{1}{\frac{\lambda_2}{d_2} + \alpha_{31}^s} + \frac{1}{\alpha_{10}^K + \alpha_{10}^s} \quad (15)$$

$$\frac{1}{K_{37}} = \frac{1}{\frac{\lambda_4}{d_4} + \alpha_{35}^s} + \frac{d_5}{\lambda_5} + \frac{1}{\alpha_{57}^s + \frac{\alpha_{56}^K \alpha_{67}^K}{\alpha_{56}^K + \alpha_{67}^K}} \quad (16)$$

$$\frac{1}{K_{70}} = \frac{1}{\alpha_{70}^s + \alpha_{70}^K} \quad (17)$$

Die Reaktionswärme  $Q_R$  entsteht am Katalysator, wobei jedoch die Kondensationswärme  $Q_K$  als latente Wärme erst am Kondensator frei wird. Vom Katalysator muss also die Wärme

$$Q = Q_R - Q_K = Q_{310} + Q_{37} \quad (18)$$

abgeführt werden. Aus thermodynamischen Daten folgt:

$$Q = 0,86 Q_R \quad (19)$$

Mit den Gl. (12), (13), (18) und (19) ergibt sich die notwendige Katalysatorwärmetauscherfläche  $F_1$  zu:

$$F_1 = \frac{0,86 Q_R}{K_{310}(T_3 - T_0) + K_{37}(T_3 - T_7)} \quad (20)$$

Der Wärmestrom  $Q_{70}$  von der Kondensationsfläche zur Umgebung lässt sich mit Gl. (13) und (14) beschreiben zu:

$$\begin{aligned} Q_{70} &= K_{37} F_1 (T_3 - T_{70}) + Q_K \\ &= K_{70} F_2 (T_{70} - T_0) \end{aligned} \quad (21)$$

Die Fläche  $F_2$  des Kondensators ergibt sich aus Gl. (21).

$$F_2 = \frac{K_{37} F_1 (T_3 - T_{70}) + Q_K}{K_{70} (T_{70} - T_0)} \quad (22)$$

Mit  $Q_K = 0,14 Q_R$  und Einsetzen von Gl. (20) in Gl. (22) folgt:

$$F_2 = Q_R \left\{ \frac{K_{37}(T_3 - T_{70})}{K_{70}(T_{70} - T_0)} \frac{0,86}{K_{310}(T_3 - T_0) + K_{37}(T_3 - T_{70})} + \frac{0,14}{K_{70}(T_{70} - T_0)} \right\} \quad (23)$$

Mit den Beziehungen (20) und (23) können für beliebige Umsatzleistungen die notwendigen Wärmetauscherflächen berechnet werden, bei Vorgabe bestimmter Temperaturen und Wärmewiderstände.

#### 4. Auslegungsdaten

Auf Basis der theoretischen Beziehungen wurden die Auslegungsdaten für Rekombinatoren berechnet. Die Flächen des Katalysatorwärmetauschers  $F_1$  und des Kondensators  $F_2$  betragen:

$$F_1 \text{ (cm}^2\text{)} = 2,6 Q_R \text{ (W)} \quad (24)$$

$$F_2 \text{ (cm}^2\text{)} = 8,9 Q_R \text{ (W)} \quad (25)$$

bei angenommenen Temperaturen von  $T_3 = 250^\circ\text{C}$ ,  $T_{70} = 70^\circ\text{C}$  und  $T_0 = 30^\circ\text{C}$ .

Die Summe der Flächen  $F_1$  und  $F_2$  ergeben die gesamte Oberfläche des Rekombinators. Die exakten Abmessungen sind unter Beibehaltung der Flächen frei wählbar und können optimal an die Zellen und den oberhalb der Zellen zur Verfügung stehenden Raum angepasst werden.

Zur Erzielung einer hohen Lebensdauer muss die Katalysatorvergiftung minimal gehalten werden. Dazu dient der auf den jeweiligen Nenngasstrom optimierte Säureabscheider und die Aktivkohleschüttung. Aus vorliegenden experimentellen Daten wurde abgeschätzt, dass ein Kohlevolumen von ca. 2,3 l die innerhalb von 10 Jahren bei täglichem Zyklbetrieb aus einer 2,5 kAh-Bleizelle austretenden Mengen  $\text{SbH}_3$  und  $\text{AsH}_3$  speichern kann. Das Volumen ist relativ gross und es werden daher auswechselbare Patronen eingesetzt, die alle 2 - 3 Jahre erneuert werden müssen.

#### 5. Experimentelle Ergebnisse

Nach den beschriebenen Auslegungsparametern wurde ein 435 W (290 A)-Rekombinator gebaut. Bei den ersten Versuchen wurde der Rekombinator mit Wasserstoff und Sauerstoff aus Gasflaschen versorgt.

Abbildung 10 zeigt den hohen Rekombinationswirkungsgrad, der bei der Nennleistung (435 W = 182 l/h Knallgas) 97,5% beträgt. Die Temperaturen am Katalysator- und am Kondensatorwärmetauscher wurden kontinuierlich während der Versuche gemessen.

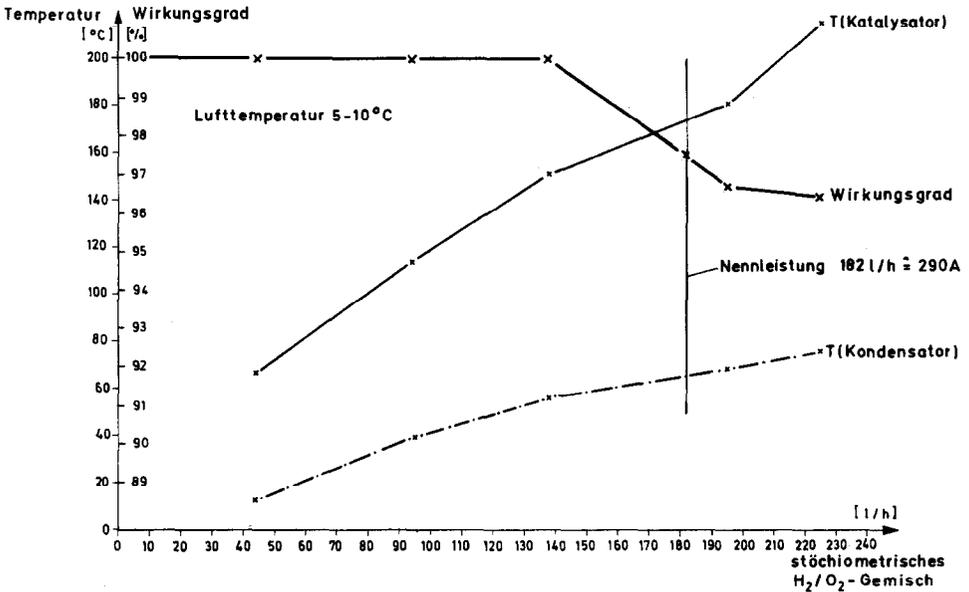


Abb. 10. Rekombinationswirkungsgrad, Katalysator- und Kondensatortemperatur gegen Gasdurchsatz beim 290 A-Rekombinator.

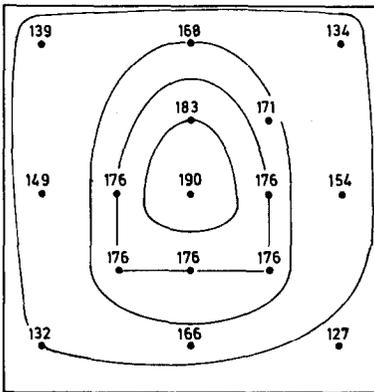


Abb. 11. Temperaturverteilung auf dem Katalysatorwärmetauscher bei 25% Überlast. Gasfluss: 150 l/h  $H_2$  + 75 l/h  $O_2$ . T(Katalysator-Innenseite) = 210 °C. T(Kondensator) = 76 °C.

Bei 182 l/h wurden Temperaturen von 174 °C am Katalysator und 66 °C am Kondensator beobachtet. Eine Überlast von 25% auf 225 l/h erhöht die Katalysatortemperatur auf 218 °C.

Die Temperaturverteilung auf dem Katalysatorwärmetauscher (Abb. 11) ist relativ gleichmässig und deutet auf eine gleichmässige Belastung der ganzen Katalysatorfläche hin. Das selbstbegrenzende Verhalten des Katalysators verhindert lokale Überhitzungen, die zu Zündungen führen könnten.

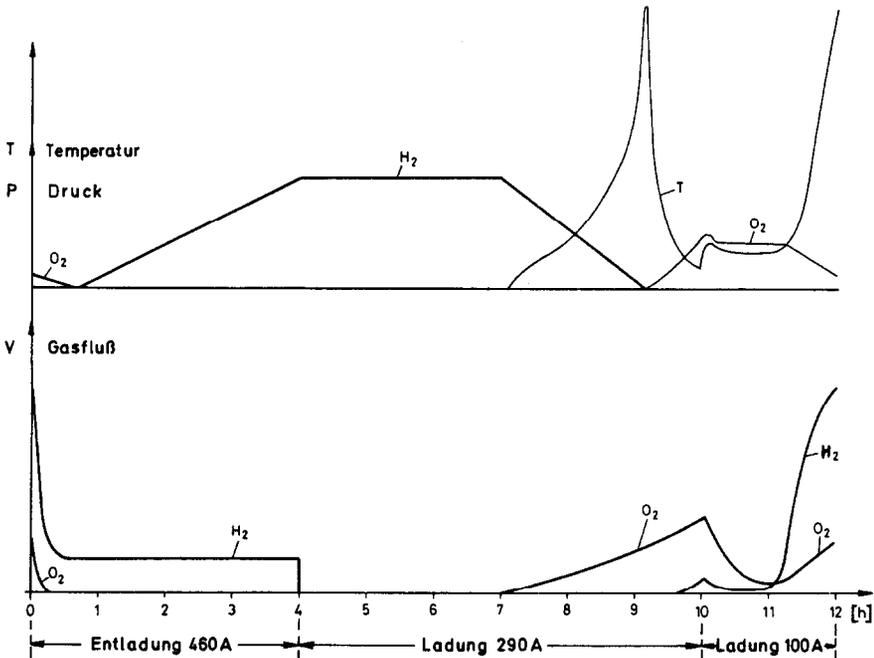


Abb. 12. Gasung der Zelle und Verhalten des 290 A-Rekombinators.

Zur Untersuchung des Systems Rekombinator-Bleizelle wurde der 435 W-Rekombinator gasdicht auf eine 9 kWh-Zelle mit Blei-Antimon-Gittern montiert. Die Zelle wurde nach vorgegebenem Programm mit einer Zyklenautomatik ge- und entladen. Das Programm orientierte sich an den Anforderungen, die bei einem Spitzenlastspeicher auftreten [10, 11]. Auf 5 Lade-Entladezyklen mit dem Ladefaktor 1,05 folgt eine Ausgleichsladung mit dem Ladefaktor 1,38. Während des Betriebs wurde der Druck im System gemessen und die bei Überschreiten der Grenzdrücke  $\pm 0,15$  bar über Ventile abströmenden Gasmengen wurden registriert.

Das System Rekombinator-Zelle wurde unter verschiedenen Bedingungen getestet, und es zeigte sich stets das in Abb. 12 schematisch dargestellte Verhalten. Während der Entladung entsteht ein Überschuss an Wasserstoff, der im Rekombinator gespeichert wird. Anschließend bei der Ladung beginnt in der 7. Stunde zuerst die Sauerstoffgasung, dadurch hervorgerufen, dass an der positiven Elektrode der Ladestrom nicht vollständig zur PbO<sub>2</sub>-Umsetzung dient, sondern ein Teil in die Gasung geht. Die Ladungsaufnahme läuft an der negativen Elektrode ohne Hemmung, und daher wird dort kein Wasserstoff entwickelt. Am Katalysator wird der entstehende Sauerstoff mit dem gespeicherten Wasserstoff rekombiniert. Die Temperatur des Katalysators steigt an und der Druck fällt, bis der gespeicherte Wasserstoff verbraucht ist und ein Sauerstoffüberschuss gespeichert wird. Geringe Mengen Wasserstoff werden in der 9. Stunde produziert und der Katalysator erwärmt sich wieder. Das Umschalten des Ladestroms von 290 A auf 100 A führt zu

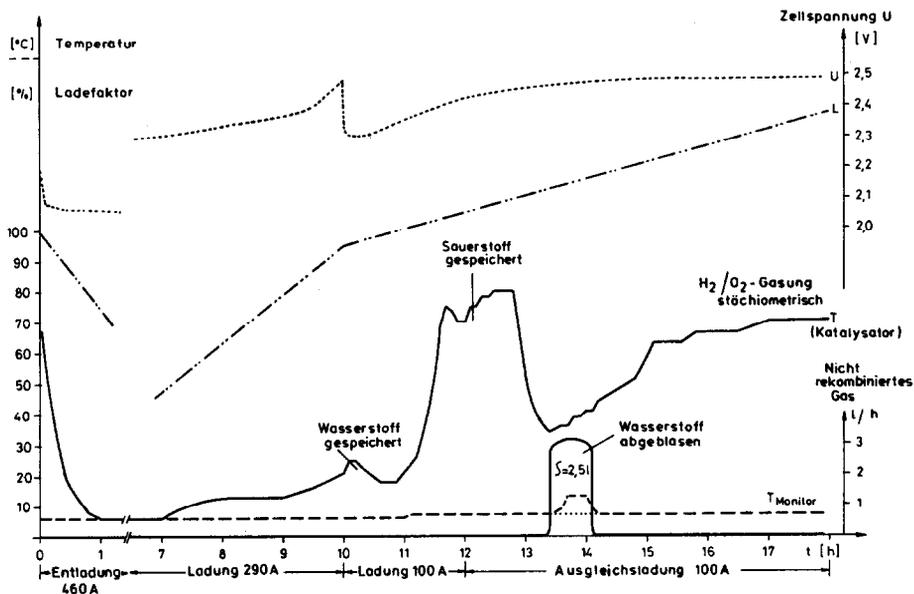


Abb. 13. Entladung, Ladung und Ausgleichladung.

einer Abnahme der Gasungsraten, und die Katalysatortemperatur nimmt geringfügig ab. Wenn die eingeladenen Ah 100% der Entlademengen erreichen, dann ist die negative Elektrode vollständig geladen und der Ladestrom wird zu Wasserstoff umgesetzt. Die Sauerstoffentwicklung ist noch reduziert, da die Masse noch nicht vollständig zu  $\text{PbO}_2$  umgesetzt ist. Der entwickelte Wasserstoff reagiert daher hauptsächlich mit dem gespeicherten Sauerstoff und die Katalysatortemperatur steigt an.

Diese schematische Beschreibung erklärt die in Abb. 13 gezeigten Messergebnisse. Es ist ein Entlade- Lade-Zyklus mit Ausgleichladung gezeigt. Der Temperaturanstieg in der 10. Stunde wird durch den gespeicherten Wasserstoff hervorgerufen, der mit dem entwickelten Sauerstoff reagiert. In der 11. Stunde wird der gespeicherte Sauerstoff mit dem Wasserstoff rekombiniert. In der 13. Stunde nimmt die Temperatur des Katalysators ab, da der gespeicherte Sauerstoff vollständig umgesetzt worden ist.

Der darauf folgende Temperaturanstieg entspricht der Sauerstoffproduktion, die langsam zunimmt, bis die Gasung ca. in der 17. Stunde stöchiometrisch ist.

Eine geringe Menge Gas (2,5 l) wurde während der Ausgleichladungsphase abgeblasen, wobei 2,5 l Knallgas etwa 1,4 g Wasser entsprechen. Bei normalem Zyklenbetrieb, ohne Ausgleichladung trat kein Gasverlust auf.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass 5 Lade-Entladezyklen und eine Ausgleichladung einen Wasserverlust von 1,5 g erzeugen. Wird eine Lebensdauer von 10 Jahren für eine Bleizelle vorausgesetzt, mit täglich einem Lade-Entladezyklus und einer Ausgleichladung am 6. Tag, dann summiert sich der

Wasserverlust zu 1 l in 10 Jahren. Dieser Verlust ist z.B. bei einer 5 kAh-Zelle mit 75 l Elektrolyt vernachlässigbar.

Das System Rekombinator-Bleizelle ermöglicht einen wartungsfreien und fast gasdichten Betrieb.

## 6. Zusammenfassung

Neu entwickelte Rekombinatoren werden eingesetzt, um aus Batterien austretende Knallgasgemische zu rekombinieren.

Die grössten, luftgekühlten Rekombinatoren setzen 182 l/h in einer selbstbegrenzenden Reaktion um.

Die Optimierung der Wärmeabfuhr führt zu einem minimierten Bedarf an Wärmetauscherflächen.

Der Einsatz von Rekombinatoren bietet einige echte Fortschritte in der Batterietechnik, da

- keine explosiven Gasgemische
- keine Säurenebel
- kein  $\text{SbH}_3$ - und  $\text{AsH}_3$ -Ausstoss und
- kein Wasserverlust

auftreten.

Die Rekombinator-Technik wird ständig weiterentwickelt und es gibt bereits Monitorsysteme [12, 13], die eine ständige Funktionskontrolle von Batterie und Rekombinator erlauben. Mit dem Rekombinator bietet sich somit die Möglichkeit, die gasdichte, wartungsfreie und selbstüberwachende Batterie zu entwickeln.

## Danksagung

Die Entwicklung des 290-A-Rekombinators wurde unterstützt vom U.S. Department of Energy unter dem Kontrakt ANL 31-109-38-4438 "Cost and Design Study, Fabrication and Testing of a Prototype Gas Recombination Device for Utility Load-Leveling Lead-Acid Cells".

Projektträger ist das Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.

Herrn Dr. Laig-Hoerstebroek gilt Dank für seine wertvollen Diskussionsbeiträge.

## Literatur

- 1 D. Berndt, Galvanische Elemente, Primär und Sekundärelemente. In *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 12.
- 2 Final Report on Gas Recombination Device Design and Cost Study, VARTA Batterie AG. Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, Report ANL/OEPM-80-7.
- 3 Final Report on Fabrication and Testing of a Prototype Gas Recombination Device for Utility Lead-Acid Cells, Contract No. 31-109-38-4438, VARTA Batterie AG. Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, Report ANL/OEPM-80-8.

- 4 H. Laig-Hörstebroek, DE-OS 2 621 413. (AT 16.5.1975).
- 5 K. Ledjeff, Deutsche Patentanmeldung 3045 480.9. (AT 3.12.1980).
- 6 W. Borger, A. Winsel, M. Jung, E. Voss und W. Becker, P 2 340 9 45. (AT 13.8.1973).  
A. Winsel, D. Sprengel und M. Koriath, GM 78 05 232. (AT 22.2.1978).
- 7 M. Jung und A. Winsel, P 30 13 753.2. (AT 10.4.1980).
- 8 A. Winsel, P 28 04 583.2. (AT 3.2.1978).
- 9 Interne Mitteilung.
- 10 H. Brauer, Stoffaustausch, Aarau 1971.
- 11 Westinghouse Electric Corp., Study of Lead-Acid Battery Systems for Peaking Power", ERDA, Contract E (49-18)-2114, Final Report, Volumes 1, 2, 3, December 1976.
- 12 R. Varma and N. P. Yao, Gassing from a 5 KW-hr (at 5-hr rate) Industrial Lead-Acid Cell", unpublished work, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, 1978.
- 13 A. Winsel, P 27 25 661.7. (AT 6.6.1977).
- 14 A. Winsel, P 23 46 115. (AT 13.9.1973).