



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005205A3

NUMERO DE DEPOT : 09101165

Classif. Internat. : H01M

Date de délivrance le : 25 Mai 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 19 Décembre 1991 à 11H40 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : AKKUMULATOR- ES SZARAZELEMGYAR
Vaci ut 135-139, H-BUDAPEST 1032(HONGRIE)

représenté(e)(s) par : OSCHINSKY Pierre, Rue Joseph Cuyllits, 31 - B 1180 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR PREPARER UNE MASSE ACTIVE DE QUALITE AMELIOREE A PARTIR D'UNE MASSE ACTIVE USEE D'ACCUMULATEURS AU PLOMB PROVENANT DE DECHARGES.

INVENTEUR(S) : Keri Jozsef, Zapor u. 82, H-Budapest 1032 (HU)

PRIORITE(S) 19.12.90 HU HUA 834090

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 25 Mai 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE DUYPERE
Secrétaire d'administration

PROCEDE POUR PREPARER UNE MASSE ACTIVE DE QUALITE
AMELIOREE A PARTIR D'UNE MASSE ACTIVE USEE
D'ACCUMULATEURS AU PLOMB PROVENANT DE DECHARGES

La présente invention est relative à un procédé pour
5 préparer une masse active de qualité améliorée à partir d'une
masse active usée d'accumulateurs de démarrage et ayant été
utilisés dans l'industrie provenant de décharges et pour secouer
la masse active de qualité améliorée ainsi obtenue sur les
électrodes en plomb d'accumulateurs du type à sacs en tissu,
10 dans lequel la masse active usée collectée et stockée est
désacidifiée, lavée à l'eau, soumise à un traitement thermique,
broyée et ensuite, à l'état sec ou avec des additifs mouillants,
secouée dans des sacs en tissu contenant les électrodes en
plomb.

15 Le procédé selon la présente invention peut être
utilisé principalement dans le domaine de la production des
accumulateurs au plomb dits à usage industriel.

La mise au point de l'invention repose sur l'étude et
l'approfondissement détaillés de la production connue de la masse
20 active et du procédé d'addition de la masse active aux électrodes
en plomb, et une courte description de la production utilisant la
technologie classique est donc fournie.

On sait que les accumulateurs dits à usage industriel
englobent une partie notable des accumulateurs au plomb dont les
25 deux principaux groupes comprennent les accumulateurs servant
à la traction et les accumulateurs stationnaires. Le premier
groupe comprend les accumulateurs utilisés pour la traction, par
exemple pour entraîner les chaînes et les moteurs employés dans
des mines, tandis que le second groupe inclut les accumulateurs
30 constituant la source de courant des échanges téléphoniques, des
systèmes d'éclairage de secours, d'ordinateurs, etc. La masse
active fournissant le courant par l'intermédiaire du procédé
électrochimique ayant lieu dans ces accumulateurs, est placée non
sur une grille, mais dans des sacs en tissu entourant les
35 électrodes en plomb, ces sacs en tissu étant de préférence tissés

à partir de fibres plastiques. La masse active peut présenter de
sérieux danger pour la santé et risque de pollution de
l'environnement alors qu'elle est secouée sous forme de poudre
sèche dans les sacs en tissu, en raison de la teneur en plomb et en
5 oxyde de plomb de la poudre de masse active contaminant
l'atmosphère environnante. Plusieurs essais ont donc été tentés
pour mettre au point un procédé dit humide pour ajouter la masse
active. Un tel procédé est décrit dans le brevet US 4.037.603. Ce
procédé est cependant difficile à mettre en oeuvre, il ne fournit ni
10 la qualité ni le rendement nécessaires, principalement en raison du
manque d'homogénéité de la bouillie consistant en Pb, PbO et eau.

Un autre problème relié non seulement aux
accumulateurs au plomb dits à usage industriel, est la réutilisation
de la masse active usée d'accumulateurs cassés, consommés et
15 de ceux qui sont rejetés pendant la production. Les difficultés
associées à ce problème sont décrites plus en détail dans le
brevet hongrois No 201.179 qui concerne principalement le
recyclage de la masse active usée de produits rejetés.

Le but des expériences de la demanderesse est de
20 réaliser le recyclage de la masse active usée d'une quelconque
origine et polarité. Un autre but est d'empêcher la formation de
poussières pendant la production des accumulateurs dits usage
industriel lorsque la masse active est secouée dans les sacs en
tissu.

25 La présente invention repose sur les constatations
suivantes :

- a) les masses actives positives ou négatives soumises à un
traitement thermique spécial et classifiées en fonction de leur
dimension particulière peuvent être avantageusement utilisées
30 dans la production d'accumulateurs à usage industriel;
- b) la masse active ainsi préparée peut être secouée à l'état sec
ou avec des additifs mouillants dans les sacs en tissu;
- c) dans le cas d'un secouage humide, il n'y a pas de risque pour la
santé ou l'environnement parce que la formation de poussières
35 est empêchée;

d) dans le procédé ci-dessus, on peut traiter aussi des masses actives usées mélangées, c'est-à-dire des masses consistant en masses actives positives et négatives.

La présente invention fournit donc un procédé pour
5 préparer une masse active de qualité améliorée à partir d'une masse active usée d'accumulateurs de démarrage et ayant été utilisés dans l'industrie provenant de décharges et pour ajouter la masse active obtenue de meilleure qualité aux électrodes en plomb d'accumulateurs du type à sacs en tissu, dans lequel la masse
10 active usée collectée et stockée est désacidifiée, lavée à l'eau, soumise à un traitement thermique, broyée et ensuite, à l'état sec ou avec des additifs mouillants, secouée dans des sacs en tissu contenant les électrodes en plomb. Selon le procédé de l'invention, la masse active désacidifiée est lavée est soumise à un traitement
15 thermique à une température de 580°C à 700°C, de préférence de 620°C à 680°C, puis broyée à une dimension particulière moyenne de 0,5 à 3 mm, de préférence de 1 à 2 mm, puis les granulés ainsi obtenus sont :

a) secoués dans des sacs en tissu contenant les électrodes en
20 plomb, ou

b) mélangés avec l'un au moins des liquides suivants :

- eau,
- acide sulfurique ayant un poids spécifique de 1,2 à 1,1 g/ml,
- une solution aqueuse contenant du glycérol en une quantité
25 de 3 à 7% en poids, de préférence de 5% en poids,
en une quantité de 0,5 à 15% en poids, de préférence de 1 à 10%
en poids, par rapport au poids des granulés, et secoués dans
les sacs en tissu contenant les électrodes,

dans lequel une masse active positive ou négative est préparée
30 lorsqu'une masse active positive ou négative est utilisée en tant que matière de départ, ou bien une masse active négative est préparée lorsqu'un mélange de masses actives positive et négative est utilisée comme matière de départ.

Les principaux avantages du procédé de l'invention
35 sont les suivants :

- a) la masse active, qui est le composant le plus coûteux des accumulateurs au plomb inutilisables, peut être recyclée dans la production d'accumulateurs, remplaçant ainsi du plomb frais;
- b) il est inutile de séparer les masses actives positives et négatives lors de la collection de la masse active usée, ce qui diminue la main d'oeuvre nécessaire;
- c) il est avantageux pour l'environnement;
- d) la formation de poussières présentant un grand risque pour l'environnement et la santé peut être évitée pendant le secouage de la masse active dans le sac en tissu;
- e) les résultats d'essai d'accumulateurs à usage industriel fabriqués à partir d'une masse active produite par le procédé de l'invention, sont supérieurs à ceux que donnent des accumulateurs produits par un procédé classique, si bien que la qualité de la masse active est supérieure à celle des masses classiques.

L'invention est davantage illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1

- 20 Environ 100 kg de masse active usée positive sont collectés à partir de sacs en tissu plastique d'accumulateurs rejetés ou usés provenant de décharges. Cette masse est lavée à l'eau, séchée, puis soumise à un traitement thermique à une température de 680°C. La masse est broyée dans un moulin
- 25 Barton et criblée pour séparer les particules ayant un diamètre inférieur à 1 mm et supérieur à 2 mm, respectivement. Les granulés ainsi obtenus sont mélangés avec 5% d'eau et l'agitation est poursuivie pendant 2 à 5 minutes. Après agitation, les granulés mouillés ayant perdu leur aptitude à former des poussières sont
- 30 introduits dans le système d'alimentation du système secoueur, le secouage dans les sacs en tissu plastique contenant les électrodes en plomb est commencé et les électrodes positives ainsi obtenues sont utilisées dans le procédé de fabrication.

La capacité et la durée de fonctionnement des

accumulateurs à usage industriel obtenus à la fin du procédé de production atteignent au moins les valeurs des accumulateurs produits à partir d'une masse active neuve.

Exemple 2

5 La procédure de l'exemple 1 est suivie, sauf qu'une masse active négative est utilisée comme matière de départ et que la masse active séchée est soumise à un traitement thermique à une température de 600°C.

10 Les caractéristiques électriques des accumulateurs équipés d'électrodes négatives préparées de cette façon sont pratiquement les mêmes que celles qui sont obtenues dans l'exemple 1.

Exemple 3

15 La procédure de l'exemple 1 est suivie, sauf qu'une masse active usée comprenant environ 4 parties en poids de masse active négative et 1 partie en poids de masse active positive, est utilisée comme matière de départ. De cette façon, on obtient des électrodes négatives.

20 10-10 accumulateurs de type III P 310, équipés d'électrodes positives et négatives respectivement, préparées par le procédé suivant l'invention, sont pris dans chacun des 6 cycles du procédé de fabrication et leur capacité et durée de fonctionnement sont évaluées. Les tests de capacité sont réalisés selon la norme IEC 95-1 (1988), les tests de durée de
25 fonctionnement sont réalisés selon les normes hongroises No 591-1977 et IEC 95 (1988). Les valeurs moyennes des résultats d'essai sur 10 accumulateurs de chacun des cycles de fabrication individuels, sont données dans le tableau 1.

Tableau I

Résultats d'essai d'accumulateurs produits avec des plaques
préparées par le procédé de l'invention.

Donnée électrique	No du cycle de fabrication					
	1	2	3	4	5	6
5 Augmentation de capacité, %	107,4	109,1	109,5	101,2	106,2	109,7
10 Augmentation de la durée de fonctionnement, % après 1000 cycles de charge/décharge	101,2	102,0	101,8	100,1	101,3	102,1

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour préparer une masse active de qualité améliorée à partir d'une masse active usée d'accumulateurs de démarrage et à usage industriel provenant de décharges et pour
- 5 ajouter la masse active obtenue de meilleure qualité aux électrodes en plomb d'accumulateurs du type à sacs en tissu, dans lequel la masse active usée collectée et stockée est désacidifiée, lavée à l'eau, soumise à un traitement thermique, broyée et ensuite, à l'état sec ou avec des additifs mouillants,
- 10 secouée dans des sacs en tissu contenant les électrodes en plomb, dans lequel la masse active désacidifiée et lavée est soumise à un traitement thermique à une température de 580°C à 700°C et broyée à une dimension particulière moyenne de 0,5 à 3 mm, puis les granulés ainsi obtenus sont :
- 15 a) secoués dans des sacs en tissu contenant les électrodes en plomb, ou
- b) mélangés avec l'un au moins des liquides suivants :
- eau,
 - acide sulfurique ayant un poids spécifique de 1,1 à 1,2 g/ml,
 - 20 - une solution aqueuse contenant du glycérol en une quantité de 3 à 7% en poids, de préférence de 5% en poids, en une quantité de 0,5 à 15% en poids par rapport au poids des granulés, et secoués dans les sacs en tissu contenant les électrodes,
- 25 dans lequel une masse active positive ou négative est préparée lorsqu'une masse active positive ou négative est utilisée en tant que matière de départ, ou bien une masse active négative est préparée lorsqu'un mélange de masses actives positive et négative est utilisée comme matière de départ.
- 30 2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel la masse active déacidifiée et lavée est soumise à un traitement thermique à une température de 620°C à 680°C.
3. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel la masse active traitée thermiquement est broyée à une dimension
- 35 particulière moyenne de 1 à 2 mm.

4. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel les granulés sont mélangés à de l'eau, de l'acide sulfurique et/ou une solution aqueuse contenant du glycérol en une quantité de 1 à 10% en poids par rapport au poids des granulés.

5. Procédé suivant la revendication 4, dans lequel une solution aqueuse contenant 5% en poids de glycérol est utilisée.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9101165
BO 3610

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-1 498 359 (HENRY P. DODGE) * colonne 1, ligne 18 - colonne 2, ligne 59 * ---		H01M10/54 H01M4/56 H01M4/16
A	FR-A-907 590 (LOUIS BICHET) * revendication 1 * ---	1	
A	US-A-4 678 730 (MARK L. EGGERS) * abrégé * * colonne 11, ligne 45 - ligne 51 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE		ANDREWS M. P.	
04 AOÛT 1992			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 01.92 (P0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9101165
BO 3610

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04/08/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-1498359		Aucun	
FR-A-907590		CH-A- 241086	
US-A-4678730	07-07-87	US-A- 4716944	05-01-88

EPO FORM P0463