



(21) 申请号 202111435068.9

H01M 4/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.29

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103943892 A, 2014.07.23

申请公布号 CN 114597397 A

CN 106099049 A, 2016.11.09

(43) 申请公布日 2022.06.07

CN 106129338 A, 2016.11.16

(73) 专利权人 超威电源集团有限公司

CN 106129339 A, 2016.11.16

地址 313100 浙江省湖州市长兴县雉城镇

CN 110690454 A, 2020.01.14

新兴工业园区

审查员 苏佳

(72) 发明人 刘超 朱志允 舒红群

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公

司 33109

专利代理师 李博

(51) Int. Cl.

H01M 4/57 (2006.01)

H01M 10/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺

(57) 摘要

本发明涉及铅酸蓄电池铅膏制备技术领域，为解决现有技术下合膏时间长，生产效率低，合膏温度一致性不佳，铅膏性能较差的问题，公开了一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺，包括如下步骤：将铅粉、固体添加剂混合3-5min，匀速加水，混合搅拌1-2min得到铅膏，向铅膏均速加入硫酸，搅拌，通入冷却水，使铅膏温度在60-65℃保持2-3min，通入冷风，使铅膏温度在50-55℃保持3-4min，然后使铅膏温度在45-50℃保持3-4min，停止通入冷风，继续搅拌使膏体温度降至35-45℃即可出料。本发明合膏的一致性，生产的铅膏性能好，并且合膏工艺流程仅需要20~25分钟/批次，提高了合膏生产效率。

1. 一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,其特征是,包括如下步骤:

(A) 将铅粉、固体添加剂混合3-5min,匀速加水,混合搅拌1-2min得到铅膏;

(B) 向铅膏均速加入硫酸,搅拌,通入冷却水,使铅膏温度在60-65℃保持2-3min,通入冷风,使铅膏温度在50-55℃保持 3-4min,然后使铅膏温度在45-50℃保持 3-4min;

(C) 保持通入冷却水,停止通入冷风,继续搅拌使膏体温度降至35-45℃即可出料;

所述步骤(B)中冷却水温度为8-12℃,冷风温度为10-20℃。

2. 根据权利要求1所述的一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,其特征是,所述步骤(A)中水与铅粉的质量比为(112-124):(970-1005)。

3. 根据权利要求1所述的一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,其特征是,所述步骤(A)中水在0.5-2min加入完毕。

4. 根据权利要求1或2所述的一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,其特征是,所述步骤(A)还包括铅粉及固体添加剂混合后,匀速加入总水量10-30%的水,混合0.5-1min,再加入剩余水量的水混合0.5-1min。

5. 根据权利要求1或3所述的一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,其特征是,所述步骤(A)中加水后混合搅拌时,将铅膏加热至30-35℃。

6. 根据权利要求1所述的一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,其特征是,所述步骤(B)中硫酸质量浓度为45-50%。

7. 根据权利要求1或6所述的一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,其特征是,所述步骤(B)中硫酸与铅粉的质量比为(79-87):(970-1005)。

8. 根据权利要求1所述的一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,其特征是,所述步骤(B)中硫酸在5-9min加入完毕。

一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及铅酸蓄电池铅膏制备技术领域,尤其涉及一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺。

背景技术

[0002] 铅酸蓄电池是一种常用的充电电池,也是全球使用最广泛的化学电源。铅酸蓄电池是通过正负极板上的活性物质与硫酸铅之间的转化实现充放电。铅膏是铅酸蓄电池活性物质的母体,其是由铅粉、水、硫酸和添加剂混合搅拌并发生物理、化学变化而制成的可塑性膏状混合物。在铅酸蓄电池的制备过程中,将铅膏涂覆在板栅上,通过固化干燥制成正负极板。因此,铅膏中活性物质的含量,及铅膏与板栅之间结合效果均会影响铅酸蓄电池的性能,如容量及使用寿命。铅膏中铅主要以氧化铅、硫酸铅、氢氧化铅、一碱式硫酸铅、二碱式硫酸铅(2BS)、三碱式硫酸铅(3BS)及四碱式硫酸铅(4BS)的形式存在,这些含铅化合物的之间的含量比受合膏过程中温度的影响,而在铅粉、水、硫酸和添加剂混合搅拌过程中会产生大量的热量,若不及时将铅膏降温,则会导致铅膏电性能下降并且铅膏变硬容易从板栅上脱落。

[0003] 例如,在中国专利文献上公开的“一种正极和膏工艺”,其公告号为CN106099049B,,包括以下步骤:(1)干搅拌:将原料混合并搅拌5-7min;(2)湿搅拌:加入纯水,继续搅拌4-5min;(3)加酸:加入硫酸,并持续搅拌;(4)水冷:当膏温为55-58℃时,启动循环水降温;(5)风冷:当膏温为65-75℃之间时,启动风冷却;(6)出膏:加酸之后的搅拌时间大于等于7min,出膏温度小于等于48℃。该发明冷却效率低,合膏温度一致性较差,导致合膏时间较长及合膏质量下降。

发明内容

[0004] 本发明为了克服现有技术下铅酸蓄电池铅膏合膏时间长,生产效率低,合膏温度一致性不佳,铅膏性能较差的问题,提供一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,本发明对合膏冷却效果好,生产效率高,制得的铅膏一致性好。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种铅酸蓄电池铅膏的合膏工艺,包括如下步骤:

[0007] (A)将铅粉、固体添加剂混合3-5min,匀速加水,混合搅拌1-2min得到铅膏;

[0008] (B)向铅膏均速加入硫酸,搅拌,通入冷却水,使铅膏温度在60-65℃保持2-3min,通入冷风,使铅膏温度在50-55℃保持3-4min,然后使铅膏温度在45-50℃保持3-4min;

[0009] (C)保持通入冷却水,停止通入冷风,继续搅拌使膏体温度降至35-45℃即可出料。

[0010] 在合膏过程中,铅粉先与水反应生成氢氧化铅,氢氧化铅再与硫酸反应生成硫酸铅,硫酸铅与氧化铅反应生成多种形式的碱式硫酸铅。在极板极化后,铅膏中的三碱式硫酸铅转化成正方形晶系的 β - PbO_2 ,四碱式硫酸铅可转化成斜方晶系的 α - PbO_2 ,该两种不同晶系的氧化铅晶体,大小及表面结构不同, α - PbO_2 的体积较大,铅膏中含有较多的 α - PbO_2 时密度

较低,初始容量也较低。因此,合膏中应减少四碱式硫酸铅的生成;但是适量的四碱式硫酸铅在铅膏中形成支撑结构,可减少铅膏固化后活性物质从极板上脱落的情况。在本发明的合膏过程中,加入硫酸后,膏体开始升温,通入冷却水控制铅膏温度在60-65℃,在该温度范围内,主要生成四碱式硫酸铅;然后在冷却水的基础上再通入冷风,使铅膏分别在50-55℃、45-50℃的温度下搅拌反应一段时间,在这两个阶段中主要生成三碱式硫酸铅,而不生成四碱式硫酸铅。通过控制各阶段的温度及搅拌时间使铅膏中三碱式硫酸铅和四碱式硫酸铅的比例达到最佳。

[0011] 作为优选,所述步骤(A)中水在0.5-2min加入完毕。

[0012] 作为优选,所述步骤(A)中水与铅粉的质量比为(112-124):(970-1005)。

[0013] 水的添加量会影响铅膏的含水量,进而影响铅膏的稠度及视密度。

[0014] 作为优选,所述步骤(A)还包括铅粉及固体添加剂混合后,匀速加入总水量10-30%的水,混合0.5-1min,再加入剩余水量的水混合0.5-1min。

[0015] 分两次加水可提高铅膏中固体粉末与液体之间的混合程度,第一次加少量水可使固体粉末润湿,便于后续混合,但第一次加水较多会使粉末团聚影响铅膏均一性,因此第一次加入总水量10-30%的水既可以实现润湿粉末的目的,也不会导致粉末粘结。

[0016] 作为优选,所述步骤(A)中加水后混合搅拌时,将铅膏加热至30-35℃。

[0017] 在加酸前将铅膏升温至30-35℃便于生成氢氧化铅及氧化铅,并且硫酸与铅膏中的物质反应需要有一定的反应温度,将加酸前加热铅膏可缩短启动反应时间,提升效率。

[0018] 作为优选,所述步骤(B)中硫酸浓度为45-50%。

[0019] 较浓的硫酸会使铅膏升温过快,难以冷却;使用浓度较低的硫酸会增加硫酸加入过程中带入铅膏的水量,影响最终铅膏的含水量,若为减少铅膏的含水量而减少加水步骤中水的添加量,则不利于铅膏性能。

[0020] 作为优选,所述步骤(B)中硫酸与铅粉的质量比为(79-87):(970-1005)。

[0021] 作为优选,所述步骤(B)中硫酸在5-9min加入完毕。

[0022] 作为优选,所述步骤(B)中冷却水温度为8-12℃。

[0023] 冷却水温度高,合膏时间长,铅膏性能下降;冷却水温度较低会导致铅膏局部温度过低,从而使合膏一致性下降,并且降低铅膏性能,因此冷却水温度在8-12℃范围最佳。

[0024] 作为优选,所述步骤(B)中冷风温度为10-20℃。

[0025] 冷风的温度过高,冷却效果差,冷风温度过低,影响铅膏性能,冷风温度在10-20℃范围最佳。

[0026] 因此,本发明具有如下有益效果:(1)合膏的一致性,生产的铅膏性能好;(2)缩短生产时间,合膏工艺流程仅需要20~25分钟/批次,提高合膏生产效率。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施方法对本发明做进一步的描述。

[0028] 实施例1

[0029] (A)将975重量份铅粉、0.9重量份短纤维、25重量份四氧化三铅加入浆叶式合膏机中,混合3min,匀速在1min内加入120重量份的水,混合搅拌1min;

[0030] (B)向浆叶式合膏机均速加入质量分数为50%的硫酸85重量份,硫酸的加入时间

为6min,搅拌并通入10℃的冷却水,使铅膏温度在65℃保持2min,通入15℃的冷风,使铅膏温度在55℃保持3min,然后使铅膏温度在50℃保持4min;

[0031] (C)保持通入冷却水,停止通入冷风,继续搅拌使膏体温度降至45℃出料。

[0032] 实施例2

[0033] (A)将975重量份铅粉、0.9重量份短纤维、25重量份四氧化三铅加入浆叶式合膏机中,混合3min,匀速在0.5min内加入15重量份的水,混合搅拌0.5min,再在1min内加入100重量份的水,搅拌1min;

[0034] (B)向浆叶式合膏机均速加入质量分数为50%的硫酸85重量份,硫酸的加入时间为6min,搅拌并通入10℃的冷却水,使铅膏温度在65℃保持2min,通入15℃的冷风,使铅膏温度在55℃保持3min,然后使铅膏温度在50℃保持4min;

[0035] (C)保持通入冷却水,停止通入冷风,继续搅拌使膏体温度降至45℃出料。

[0036] 实施例3

[0037] (A)将975重量份铅粉、0.9重量份短纤维、25重量份四氧化三铅加入浆叶式合膏机中,混合3min,匀速在1min内加入120重量份的水,混合搅拌并将铅膏温度加热至35℃保持1min;

[0038] (B)向浆叶式合膏机均速加入质量分数为50%的硫酸85重量份,硫酸的加入时间为6min,搅拌并通入10℃的冷却水,使铅膏温度在65℃保持2min,通入15℃的冷风,使铅膏温度在55℃保持3min,然后使铅膏温度在50℃保持4min;

[0039] (C)保持通入冷却水,停止通入冷风,继续搅拌使膏体温度降至45℃出料。

[0040] 实施例4

[0041] (A)将1000重量份铅粉、0.8重量份短纤维、8重量份硫酸钡、3重量份乙炔黑和2重量份腐殖酸加入浆叶式合膏机中,混合3min,匀速在1min内加入120重量份的水,混合搅拌并将铅膏温度加热至35℃保持1min;

[0042] (B)向浆叶式合膏机均速加入质量分数为50%的硫酸80重量份,硫酸的加入时间为6min,搅拌并通入10℃的冷却水,使铅膏温度在60℃保持3min,通入15℃的冷风,使铅膏温度在55℃保持3min,然后使铅膏温度在50℃保持3min;

[0043] (C)保持通入冷却水,停止通入冷风,继续搅拌使膏体温度降至45℃出料。

[0044] 对比例1

[0045] (A)将975重量份铅粉、0.9重量份短纤维、25重量份四氧化三铅加入浆叶式合膏机中,混合3min,匀速在1min内加入120重量份的水,混合搅拌1min;

[0046] (B)向浆叶式合膏机均速加入质量分数为50%的硫酸85重量份,硫酸的加入时间为6min,搅拌并通入5℃的冷却水,使铅膏温度在65℃保持2min,通入8℃的冷风,使铅膏温度在55℃保持3min,然后使铅膏温度在50℃保持4min;

[0047] (C)保持通入冷却水,停止通入冷风,继续搅拌使膏体温度降至45℃出料。

[0048] 对比例2

[0049] (A)将975重量份铅粉、0.9重量份短纤维、25重量份四氧化三铅加入浆叶式合膏机中,混合3min,匀速在1min内加入120重量份的水,混合搅拌1min;

[0050] (B)向浆叶式合膏机均速加入质量分数为50%的硫酸85重量份,硫酸的加入时间为6min,搅拌并通入5℃的冷却水,使铅膏温度在65℃保持2min,通入25℃的冷风,使铅膏温

度在55℃保持3min,然后使铅膏温度在50℃保持4min;

[0051] (C)保持通入冷却水,停止通入冷风,继续搅拌使膏体温度降至45℃出料。

[0052] 对比例3

[0053] (A)将975重量份铅粉、0.9重量份短纤维、25重量份四氧化三铅加入浆叶式合膏机中,混合3min,匀速在1min内加入120重量份的水,混合搅拌1min;

[0054] (B)向浆叶式合膏机均速加入质量分数为50%的硫酸85重量份,硫酸的加入时间为6min,搅拌并通入10℃的冷却水及15℃的冷风,使铅膏温度在55℃保持5min,然后使铅膏温度在50℃保持4min;

[0055] (C)保持通入冷却水,停止通入冷风,继续搅拌使膏体温度降至45℃出料。

[0056] 检测上述实施例及对比例制备得到的铅膏中游离铅的含量及视密度,将上述实施例及对比例制备得到的铅膏涂覆在极板上固化后,使极板从1米高度处掉落,重复3次记录掉膏量,检测结果如下表所示:

[0057]	项目	游离铅含量(%)	视密度(g/cm ³)	跌落掉膏量(%)
	实施例1	1.4	4.41	0.7
	实施例2	1.3	4.42	0.5
	实施例3	1.0	4.40	0.6
	实施例4	1.4	4.48	0.6
	对比例1	2.1	4.48	0.9
	对比例2	1.7	4.45	0.8
	对比例3	1.6	4.44	1.2

[0058] 实施例1-4的铅膏性能良好,本发明的合膏工艺适用于正极铅膏和负极铅膏,生产效率高。

[0059] 实施例2的合膏过程中,水分两次添加,制得的铅膏膏体更细腻,与极板之间结合性能好于实施例1。实施例3中加水后使膏体温度升至35℃,其游离铅的含量较少。

[0060] 对比例1中冷却水和冷风的温度过低,会导致冷却过程中铅膏局部温度过低,铅膏的均一性差,与极板之间的结合效果较差,这会使铅酸蓄电池的使用寿命下降。对比例2中冷却水温度过低,而冷风的温度较高,这也会使铅膏不均匀。对比例3的合膏过程中铅膏温度一直保持在55℃以下,铅膏中四碱式硫酸铅过少,虽然视密度提高了,但是缺少四碱式硫酸铅增强铅膏的机械性能,铅膏固化在极板上后易掉粉。