

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-2112**
(22) Přihlášeno: **15.01.2002**
(30) Právo přednosti: **06.02.2001 US 2001/780687**
(40) Zveřejněno: **18.02.2004**
(**Věstník č. 2/2004**)
(47) Uděleno: **11.01.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **20.02.2008**
(**Věstník č. 8/2008**)
(86) PCT číslo: **PCT/US2002/001214**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/071511**

(11) Číslo dokumentu:

298 837

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

H01M 4/20 (2006.01)

H01M 4/56 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 2002-1806; US 3433674.

(73) Majitel patentu:

RSR TECHNOLOGIES, INC., Dallas, TX, US

(72) Původce:

Prengaman R. David, Arlington, TX, US

Siegmund Andreas, Flower Mound, TX, US

(74) Zástupce:

JUDr. Jan Matějka, Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

**Způsob oxidace olova během výroby olověných
baterií**

(57) Anotace:

Vynález se týká způsobu oxidace během výroby olověných baterií, kdy se vytvoří slitina hořčíku a olova, které případně obsahuje stříbro a/nebo je tvořeno regenerovaným olovem, a tato slitina se vystaví oxidačním podmínkám v kelímkovém reaktoru, nebo v kulovém mlýnu, nebo během vytvrzování olověné pasty na elektrodě baterie.

CZ 298837 B6

Způsob oxidace olova během výroby olověných baterií

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu oxidace olova během výroby olověných baterií.

Dosavadní stav techniky

10

Do slitin používaných pro výrobu kladné mřížky olověných baterií se přidává stříbro v množství 0,02 až 0,06 %. Stříbro nejen že snižuje rychlost oxidace kladné mřížky, ale rovněž snižuje rychlost koroze a nárůstu na kladné mřížce během její provozní životnosti.

15

Tou měrou, jak se baterie obsahující stříbro v kladné mřížce desky olověné baterie tvořící elektrodu baterie recyklují, výrazně roste i obsah stříbra v recyklovaném olovu. Protože stříbro snižuje rychlost recyklace olova, dochází s růstem obsahu stříbra v recyklovaném olovu k poklesu rychlosti oxidace tohoto olova na oxid olovičitý, který slouží jako aktivní materiál v olověných bateriích.

20

Při získání oxidu olovičitého určeného pro olověné baterie se používají Bartonovy kalíškové reaktory. Při postupu podle Bartona reaguje roztavené olovo se vzduchem za vzniku oxidu olovičitého. V Bartonových kalíškových reaktorech má omezená rychlost oxidace olova způsobená vyšším obsahem stříbra v recyklovaném olovu za následek nižší produkci oxidu, vyšší obsah volného olova v získaném oxidu olovičitém a vznik větších zrn oxidu olovičitého. Proud vzduchu protékající Bartonovým kalíškovým reaktorem je třeba zvýšit tak, aby se vykompenzovala omezená rychlost oxidace olova obsahujícího stříbro. Pokud se použije olovo s obsahem stříbra, který se vsázky od vsázky liší, potom je mnohem obtížnější regulovat provoz Bartonova kalíškového reaktoru.

30

Olovo oxiduje rychleji než stříbro. Během provozu Bartonova kalíškového reaktoru může docházet k usazování pevného podílu v kalíškovém reaktoru. Tento pevný podíl má konzistenci písku, který se netaví a neoxiduje. Pokud nárůst pískového podílu dosáhne nepřijatelné úrovně, je třeba provoz oxidačního kalíškového reaktoru přerušit, pískový podíl odstranit a reaktor opět uvést do provozu. Doba přerušení provozu kalíškového reaktoru, způsobená nahromaděním uvedeného pevného pískového podílu, se prodlužuje tou měrou, jak roste obsah stříbra v olovu použitým pro získání oxidu olovičitého.

35

V kulových mlýnech používaných rovněž pro získání oxidu olovičitého jako aktivní hmoty olověných baterií probíhá oxidace olova na povrchu pevných zrn olova. V důsledku otěru olověných zrn, způsobeného srážkami s dalšími zrny, se odděluje oxid olovičitý z povrchu olověných zrn a obnažuje se kovové olovo pro další oxidaci. Obsah volného olova a rychlost výroby oxidu se regulují pomocí regulace rychlosti pohybu vzduchu protékajícího kulovým mlýnem a zpětným zaváděním těžších neoxidovaných zrn olova částic zpět do kulového mlýnu.

45

Společně s růstem obsahu stříbra v olovu se rovněž zvyšuje množství olova recirkulovaného v systému kulového mlýnu. Vzhledem k omezené rychlosti reakce se rovněž stává regulace obsahu volného olova v získaném oxidu olovičitém mnohem obtížnější.

50

Po mnoho let se za účelem zlepšení průběhu oxidace olova v Bartonových kalíškových reaktorech a pro regulaci podmínek ovlivňujících rychlost oxidace olova v důsledku různých obsahů stříbra, se k olovu přidává antimon, a to v množství 0,002 až 0,004 %. S rostoucím obsahem stříbra v olovu je pro zajištění rovnoměrné produkce oxidu olovičitého zapotřebí přidávat do olova čím dál tím vyšší množství antimonu.

55

Přidání antimonu do oloveného aktivního materiálu olovených baterií nebylo problémem, pokud se mřížky baterií vyráběly z olovených slitin obsahujících antimon. S příchodem bezúdržbových baterií, obsahujících namísto slitin olova a antimonu slitiny na bázi olova a vápníku, se použití antimonu pro regulaci oxidace olova stalo nepřijatelným, protože mohlo způsobovat urychlení
 5 vření na záporné elektrodě. Antimon může rovněž způsobovat rychlejší ztrátu vody, což souvisí se zkrácením životnosti baterie, protože vodu nelze snadno do bezúdržbových baterií doplňovat. Čím vyšší je obsah stříbra v olovu pro získání oxidu olovičitého, tím vyšší je množství antimonu potřebné pro zvýšení rychlosti oxidace olova, a v případě vyšších obsahů stříbra se toto množství dostane na úroveň nepřijatelnou pro bezúdržbové baterie.

10 Vyšší obsah stříbra v oxidu olovičitém v baterii a zvýšený obsah volného olova v tomto oxidu olovičitém vedu ke snížení rychlosti oxidace v kalíškových reaktorech, což může rovněž způsobovat problémy při vytvrzování hmoty, obsahující oxid olovičitý, na mřížce. Oxid olovičitý určený pro baterie a obsahující malá zrna kovového olova (volné olovo) se smísí společně s vodou,
 15 kyselinou sírovou a dalšími přísadami za vzniku pastovité hmoty. Tato pastovitá hmota s obsahem oxidu olovičitého se nalepí na mřížky s olovené slitiny tvořící součást elektrody baterie za vzniku desek představujících polotovary elektrod olovené baterie.

20 Tyto desky se následně podrobí vytvrzení, při kterém oxid olovičitý a voda, které jsou přítomné v uvedené pastě, reagují s rovněž přítomným volným olovem na bazické sírany olova, které vzájemně spojují jednotlivé složky uvedené pasty vzájemně a s materiálem mřížky. Závody na výrobu baterií se zpravidla snaží omezit obsah volného olova na vytvrzených deskách olovené baterie na méně než 3 % z výchozího obsahu volného olova činícího zpravidla 20 až 35 %.

25 S rostoucím obsahem stříbra v olovu používaném pro získání oxidu olovičitého jako aktivní hmoty olovených baterií se rovněž snižuje rychlost reakce volného olova v deskách obsahujících uvedenou pastu během vytvrzování. S rostoucím obsahem stříbra se stává mnohem obtížnější splnit požadavky na snížení obsahu volného olova, což má za následek likvidaci nebo opakované zpracování již vytvrzených desek.

30

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje zlepšený způsob výroby oxidu olovičitého pro olovené baterie. Podle vynálezu se rychlost a stupeň oxidace olova při získání oxidu olovičitého pro olovené baterie, a zejména
 35 pokud je v olovu přítomno stříbro, zvyšují přítomností hořčíku jako součásti slitiny s olovem.

Předmětem vynálezu je takto způsob oxidace olova během výroby olovených baterií, jehož podstata spočívá v tom, že se vytvoří slitina hořčíku a olova, které případně obsahuje stříbro
 40 a/nebo je tvořeno regenerovaným olovem, a tato slitina se vystaví oxidačním podmínkám.

Výhodně je obsah hořčíku v olovu roven alespoň 0,001 % hmotnosti, nejvýše roven 0,010 % hmotnosti a výhodněji je roven 0,002 až 0,005 % hmotnosti.

45 Výhodně se oxidace olova provádí v kalíškovém reaktoru, v kulovém mlýnu nebo během vytvrzování olovené pasty na elektrodě baterie.

Přítomnost hořčíku zvyšuje rychlost oxidace olova. Přídavek hořčíku může oddálit omezení rychlosti oxidace pozorované u olova obsahujícího stříbro. Vynález zlepšuje výrobu baterie omezením výše zmiňovaných problémů, pokud jde o recyklované olovo obsahující stříbro, a současně zahrnuje i zvýšení rychlosti vytvrzování pasty s obsahem oxidu olovičitého na elektrodách
 50 baterie.

Vynález překonává omezení rychlosti a stupně oxidace olova během výroby olovené baterie,
 55 které je způsobeno zvýšením obsahu stříbra v olovu. Vynález k urychlení oxidace, k omezení

množství volného olova a ke zvýšení stupně oxidace během vytvrzování pasty na elektrodách baterie používá přídavek k hořčíku do olova. Přidání hořčíku do olova zvyšuje reaktivitu olova ve všech stupních výroby a použití oxidu olovičitého včetně procesů probíhajících v Bartonově kalíškovém reaktoru, kulovém mlýnu a při vytvrzování.

5

Vynález používá hořčík přidaný v množství dostatečném pro získání koncentrace hořčíku v olovu, která výhodně odpovídá 0,001 až 0,010 % hmotn. Přítomnost tohoto hořčíku urychluje oxidaci olova obsahujícího stříbro v Bartonovém kalíškovém reaktoru, kulových mlýnech a během vytvrzování desek tvořících elektrody olovené baterie. Přidání hořčíku rovněž snižuje obsah

10

volného olova v oxidu olovičitém a podíl velkých zrn oxidu olovičitého.

Přidání hořčíku nejen, že urychluje oxidaci olova a omezuje provozní problémy způsobené obsahem stříbra v olovu během výroby oxidu olovnatého, ale rovněž zlepšuje vytvrzování pasty oxidu olovičitého na elektrodách olovené baterie. Předpokládá se, že hořčík urychluje oxidaci olova při vytvrzování tím, že zvyšuje hodnotu pH vody v blízkosti částic volného olova. Olovo je v kyselém prostředí, a zejména v prostředí kyseliny sírové, odolné vůči korozi a oxidaci. Nicméně olovo snadno koroduje v alkalickém prostředí. Přidání hořčíku k olovu určenému pro získání oxidu olovičitého vede ke vzniku hydroxidu hořečnatého na povrchu zrn volného olova dotovaného hořčíkem, pokud se olovo smísí s vodou. Hydroxid hořečnatý je vysoce bazický materiál, který zvyšuje hodnotu pH vody, do které se přidá. V průběhu vytvrzování urychluje v blízkosti částic volného olova reakci volného olova na bazické sírany olova. Výhodné přidání 0,001 až 0,010 % hmotnosti hořčíku k olovu kompenzuje negativní vliv stříbra na vytvrzování pasty oxidu olovičitého na elektrodách baterie.

15

20

25

Hořčík ve vytvrzené desce může mít rovněž příznivý vliv na výkon baterie. Po sestavení baterie se tato naplní kyselinou sírovou a nabije elektrickým proudem. Hydroxid hořečnatý, který je přítomen ve vytvrzené desce, reaguje s kyselinou sírovou, kterou se plní baterie, za vzniku síranu hořečnatého. Síran hořečnatý je rozpustný v elektrolytu. Přítomnost síranu hořečnatého v elektrolytu baterie brání ve tvorbě dendritických krystalů olova během plnění baterie kyselinou a dobíjení elektrickým proudem.

30

Kromě toho, i když se množství hořčíku vymývaného z vytvrzené desky olovené baterie pohybuje pouze v rozsahu tisícín až setin procenta, je třeba zdůraznit, že hořčík je velmi lehký prvek s mnohem větším objemem než olovo. Vymývání hydroxidu hořečnatého ve formě síranu hořečnatého z vytvrzené desky olovené baterie během plnění baterie kyselinou zvyšuje propustnost této desky. Výsledné zvýšení poréznosti finální desky tvořící elektrodu baterie může zvýšit výkon baterie.

35

40

Příklady provedení vynálezu

Testy se prováděly v Bartonovém kalíškovém reaktoru pro získání oxidu olovičitého určeného pro olovené baterie. Pro účely testu se použilo olovo s vysokou čistotou, recyklované olovo s vysokou čistotou obsahující relativně vysokou koncentraci stříbra a recyklované olovo s vysokým obsahem stříbra dotované hořčíkem. Koncentrace příměsí jsou znázorněny v tabulce I.

45

Tabulka I			
	Vysoce čisté olovo	Olovo s vysokým obsahem stříbra	Olovo s vysokým obsahem stříbra a Mg
Sb	<0,0001	<0,0001	<0,0001
As	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Sn	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Cu	<0,0001	0,0003	0,0003
Ag	<0,0001	0,0045	0,0045
Bi	<0,0001	0,0120	0,0120
Ni	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Te	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Mg	<0,0001	<0,0001	0,0026

Produktivita výroby olova se měřila jako rychlost přidávání ingotu olova do Bartonova kalíškového reaktoru za hodinu. Výsledky testů jsou shrnuty v tabulce II.

5

Tabulka II			
	Vysoce čisté olovo	Olovo s vysokým obsahem stříbra	Olovo s vysokým obsahem stříbra a Mg
Doba běhu (h)	31,5	16,0	20,8
Přidané ingoty (kg)	27,167	13,139	18,305
Zoxidované olovo kg/h	862,46	813,39	880,08

10 Olovo s vysokým obsahem stříbra vykazovalo snížení rychlosti spotřeby olova z 862,46 kg/h na pouhých 813,39 kg/h. Přidání přibližně 26 ppm hořčíku k olovu s vysokým obsahem stříbra zvýšilo rychlost spotřeby olova při výrobě oxidu olovičitého z 813,39 na 880,08 kg/h. To představuje zvýšení o 8,2 % oproti rychlosti výroby oxidu olovičitého, kdy se použilo olovo s vysokým obsahem stříbra bez hořčíku. Olovo s vysokým obsahem stříbra obsahující hořčík produkovalo oxid rychlostí o 2 % vyšší než olovo s vysokou čistotou bez přítomnosti stříbra.

15 Jako další příklad příznivého vlivu přidavku hořčíku do olova se oxidy připravené ve třech předcházejících testech, jejichž výsledky jsou shrnuty v tabulce I, zabudovaly do aktivní hmoty elektrod olověné baterie. Desky opatřené pastou se vytvrzovaly identickým způsobem a následně se u nich stanovil obsah volného olova. Výsledky testu jsou shrnuty v níže uvedené tabulce III.

Tabulka III			
	Vysoce čisté olovo	Olovo s vysokým obsahem stříbra	Olovo s vysokým obsahem stříbra a Mg
Průměrný obsah volného olova ve vytvrzených deskách	1,7 %	3,1 %	2,1 %

5 Jak je patrné z tabulky III, u olova s vysokým obsahem stříbra došlo ke zvýšení obsahu volného olova ve výsledných vytvrzených deskách tvořících elektrody baterie z průměrné hodnoty 1,7 % pro olovo s vysokou čistotou bez přítomnosti stříbra na 3,1 %. Přidání hořčíku k olovu obsahujícímu stříbro snížilo obsah volného olova ve vytvrzených deskách tvořících elektrody baterie na 2,1 %.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

- 15 1. Způsob oxidace olova během výroby olověných baterií, **v y z n a ě n ý t í m**, že se vytvoří slitina hořčíku a olova, které případně obsahuje stříbro a/nebo je tvořeno regenerovaným olovem, a tato slitina se vystaví oxidačním podmínkám.
- 20 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsah hořčíku v olovu je roven alespoň 0,001 % hmotnosti.
3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že hořčík je přítomen v množství nejvýše rovném 0,010 % hmotnosti.
- 25 4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že hořčík je přítomen v množství rovném 0,002 až 0,005 % hmotnosti.
5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se oxidace olova provádí v kalíškovém reaktoru.
- 30 6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se oxidace olova provádí v kulovém mlýnu.
- 35 7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se oxidace olova provádí během vytvrzování olověné pasty na elektrodě baterie.

40

Konec dokumentu
