



18	ES	11	NUMERO	463721	19	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	1 OCT. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
<b>Int. Cl. C25C 1/24, H01M 10/12</b>					

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C22C, H01M		

54	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ALEACIONES PLOMO-ALUMINIO-ESTAÑO-ESTRONCIO PARA REJILLAS DE BATERIAS DE ACUMULADORES PLOMO-ACIDO.	

71	SOLICITANTE (S)
SOCIEDAD ESPAÑOLA DEL ACUMULADOR TUDOR S.A.	

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Gaztambide, 49-MADRID, 15	

72	INVENTOR (ES)
JUAN ANTONIO LOPEZ-DORIGA LOPEZ-DORIGA	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO	

Hoy día las directrices en que se mueve el mercado de baterías es con tendencia a baterías sin mantenimiento y con el tiempo irá acentuándose más esta tendencia al ir a la obtención de energía de otras fuentes no clásicas que obligarán a almacenar la energía en el tiempo de producción para gastarla posteriormente. Tal es el caso que se producirá al utilizar la energía solar, eólica o de las mareas. Por otra parte el campo de los vehículos eléctricos exige cada vez más empleo de baterías sin mantenimiento.

Las condiciones requeridas para que una aleación sea adecuada para fabricar rejillas de acumuladores son básicamente las siguientes:

- a) Buena conductividad eléctrica
- b) Buenas propiedades mecánicas
- c) Buena resistencia a la corrosión
- d) Buena adherencia entre las rejillas y el material activo
- e) Buena colabilidad.

A la vista de las baterías sin mantenimiento es preciso que el material de la rejilla no produzca gasificación no se caliente durante la carga o descarga ni origine problemas de auto-descarga.

Hasta hace años el único material empleado para la fabricación de rejillas de acumuladores eran las aleaciones de plomo-antimonio. La razón de ello era que el antimonio confiere al plomo buenas propiedades mecánicas y buena colabilidad. La mejora de las propiedades mecánicas se debe a dos causas al menos para contenidos en antimonio superior al 3,5 %, la rejilla se endurece a causa de la formación de un eutéctico durante la solidificación para contenidos superiores al 3,5 %. Además la fase alfa contiene antimonio disuelto en solución sólida que con el tiempo sufre un fenómeno de precipita-

ción o envejecimiento que eleva su dureza. Hace años el contenido de antimonio solía ser del 11 % aproximadamente que ha ido rebajándose hasta el 4 y 5 % y más modernamente del 1 al 3 % en las aleaciones de bajo contenido en antimonio al que se añade selenio, arsenico o teluro además de las impurezas accidentales que tiene el plomo de recuperación de baterías.

Con esta disminución del contenido de antimonio se ha logrado una mejora de tipo económico y otra de tipo técnico.

Aunque los contenidos altos de antimonio mejoran la colabilidad, las propiedades mecánicas y la adherencia a la pasta, tienen el inconveniente de disminuir la conductividad eléctrica de la rejilla, es responsable de la auto-descarga a causa de que se difunde desde la placa positiva a la negativa, al mismo tiempo que hace disminuir la sobre-tensión de hidrogeno sobre esta última dando lugar a un desprendimiento de hidrógeno durante la carga, igualmente la presencia de antimonio hace que las relaciones electroquímicas de carga y descarga tengan lugar con mayor desprendimiento de calor (disminución de conductividad) lo que origina cierta evaporación de agua. Todo esto resta totalmente posibilidades de empleo en las baterías sin mantenimiento a las aleaciones de plomo-antimonio.

Se ha pensado en otro tipo de aleación pero por motivos de disponibilidad y otros que no son de este caso han quedado reducidos a aleaciones con elementos alcalinoterreos.

El calcio parece tener condiciones adecuadas para sustituir al antimonio y así han nacido las aleaciones de plomo-calcio. Estas han sido probadas sin resultados totalmente satisfactorios en la producción de rejillas dado que la operación de colado ha de hacerse en atmósfera inerte por la facil oxidación del calcio y, además que las rejillas tienen tendencia a ser poco rígidas o colar mal y a tener poca adherencia entre la materia activa y la rejilla. Estos

hechos han llevado a las aleaciones de plomo, calcio y estaño

Calcio 0,05 - 0,12 %

Estaño 0,3 - 3 %

Plomo resto

5 Litio 0,05-0,7 %, calcio 0,005 -1,5 %, estaño 0,1 - 2 %. El estaño mejora la colabilidad pero sigue teniendo aunque reducidos los otros inconvenientes.

También se han hecho rejillas plomo-calcio-aluminio. Calcio 0,05 -0, 12 %, aluminio 0,05-0, 1% el resto plomo. El aluminio  
10 tiene la ventaja de evitar algo la oxidación del calcio, endurece mejor pero siguen presentes aunque reducidos los otros inconvenientes.

Las rejillas de plomo, calcio y estaño que tienen 0,50 % de estaño endurecen más y a mayor velocidad que las que no tienen estaño o tienen 0,10 % por lo que esta aleación es muy ventajosa para  
15 la manipulación de las rejillas. Este efecto se debe posiblemente a la precipitación  $Pb_3Ca$ . que es muy rápida frente a la  $SnCa$  y que puede ser inhibida por la presencia de una cantidad excesiva de estaño.

Otros de los elementos a considerar es el bario, habiéndose obtenido aleaciones de plomo-bario que se han ensayado principalmente en rejillas negativas y que presentan características semejantes a las del plomo-calcio, pero con la ventaja de ser una fuente permanente de sulfato barico el cual es útil como expansor de la  
20 materia activa. El diagrama plomo bario es similar al plomo calcio, tiene un punto eutéctico a 0, 42 % de bario y una precipitación  $Pb_3Ba$ .  
25 Ba. teniendo que llegar al menos a 0,90 % de bario para tener una dureza de 15,1 Brinell, la reactividad del bario obliga también al trabajo en la atmósfera inerte al obtener la rejilla.

Otro de los problemas que hay que considerar es la  
30 tendencia al mínimo espesor posible de las rejillas al objeto de obtener mayores rendimientos con el menor peso posible y en este sen-

tido se tiende al espesor de 1 mm y aún menor en las rejillas de bate-  
rías de arranque. Espesor que difícilmente se ha logrado con las alea-  
ciones ya expuestas.

5 Otro tipo de aleación sería la de plomo-estroncio  
que en nuestro caso podría ser interesante por los yacimientos de ce-  
lestina, sulfato de estroncio, que disponemos en Murcia y Granada. Co-  
mo es sabido el estroncio se encuentra en la naturaleza bajo la forma  
de estroncianita, (carbonato de estroncio) y de celestina (sulfato de  
estroncio). Por lo tanto tenemos que dirigirnos a la obtención del es-  
10 troncio a partir de esas dos fuentes.

La primera operación será una concentración del sul-  
fato de estroncio separandole del sulfato barico del que suele ir acom-  
pañado, por una simple separación por flotación. Una vez tengamos el  
sulfato de estroncio puro le reduciremos a 800° con carbón formándose  
15 sulfuro de estroncio el cual con ácido clorhídrico dara cloruro de es-  
troncio.

Si se hubiera partido de carbonato de estroncio, o  
sea de la estroncianita, directamente con clorhídrico tendríamos el  
cloruro de estroncio.

20 DENSIDAD PUNTOS DE FUSION Y EMBULLICION DE ELEMENTOS

	<u>D</u>	<u>P.F.</u>	<u>P.E.</u>
Estroncio ....	2,6	<u>800°C.</u>	1.150°C.
Carbonato de Estroncio ....	3,7	1.497	
25 Cloruro de - Estroncio ....	3,052	<u>873</u>	
Sulfato de - Estroncio ....	3,96	1.580	
Cloruro Potásico	1,988	<u>790</u>	
30 Potasio ....	0,86	<u>62, 32 C.</u>	760°C.

Plomo	....	11,33	<u>327</u>	1.650
Cloruro Sódico	v....	2,163	<u>800</u>	1.413
Sodio	....	0,97	97,5	880°C.

5 Según se ve en el cuadro, de las sales de estroncio la que tiene un punto de fusión más bajo es el cloruro de estroncio 873°C y de las otras sales el cloruro potásico con 790°C, por tanto a partir de estas sales podemos obtener una mezcla de punto de fusión 800°C.

10 El procedimiento se basa en una electrolisis de cloruro potásico y cloruro de estroncio fundido que depositarían en el cátodo potasio y estroncio. A esta temperatura de 800°, el potasio es un gas y se separaría por evaporación, recogiendo en depósitos refrigerados.

15 El cloro se depositaría en el ánodo y se desprendería del sistema como producto gaseoso. Poniendo 5,367 Kg de cloruro potásico y 3,052 Kg. de cloruro de estroncio o cantidades proporcionales a estas antes dichas, el estroncio se depositaría en el fondo de la cuba por su mayor densidad, el cual se recogería intermitentemente sobre una masa fundida de plomo, provista de agitación para  
20 formar una aleación madre de plomo-estroncio. Dicha masa fundida de plomo podría ya llevar incorporado aluminio y estaño obteniéndose directamente una aleación madre de plomo-estroncio-aluminio y estaño, de la cual partiríamos para la obtención de rejillas, una vez diluida  
25 con la cantidad requerida de plomo.

Otro método de obtención sería la fusión de cloruro sódico y cloruro de estroncio y por electrolisis de estos cloruros fundidos, al pasar la corriente, se separarían el sodio y el estroncio en el cátodo y el cloro gas en el ánodo. El sodio líquido por su

menor densidad, 0,97, flotaría en la campana en U de cuba, y de ella saldría por la parte lateral en estado fundido, que sería recogido en un depósito refrigerado y separado de la cuba definitivamente. El gas cloro saldría por la campana central del ánodo y recogido en depósitos adecuados. No entraremos en el detalle del aprovechamiento de estos subproductos cloro, sodio, o potasio que no son propios de una industria de baterías. Poniendo 6.861 Kg. de cloruro sodico, 43.052 Kg. de cloruro de estroncio o cantidades proporcionales quedaria el estroncio en la parte inferior de la cuba por su mayor densidad y de ella se retiraria intermitentemente como en el caso anterior, recogiendo libre una masa de plomo fundido o mejor plomo, aluminio y estaño fundidos.

El calor necesario para la fusión de los cloruros puede obtenerse directamente de la mayor o menor separación de los electrodos para lo cual el ánodo será móvil con desplazamiento vertical. No se descarta la posibilidad de emplear una corriente de calefacción sobre todo al poner en marcha la electrólisis.

La cuba (1) en la que se efectua la electrólisis tiene un ánodo central (2) desplazable verticalmente, un cátodo (3) recubierto por una campana en U (4), el cual da salida al potasio gaseoso (5)- y una campana (6) que abraza totalmente el ánodo para dar salida al gas cloro. La cuba es totalmente cerrada, tiene una tolva de alimentación (7) con su válvula de cierre (8) para que intermitentemente vaya suministrando la mezcla de cloruro potásico y cloruro de estroncio; la tolva a su vez es alimentada por una cinta transportadora (9). La cuba lleva en la parte inferior un tubo con su válvula para la salida del estroncio líquido.

Debe haber en la cuba un sistema de agitación de los cloruros fundidos (sistema no representado) para que se mantenga la densidad de la mezcla ya que en todos los casos debe ser me-

nor que la densidad del estroncio.

Se sabe que el diagrama de fases de plomo/estroncio virtualmente idéntico al del plomo/calcio pero que se necesita doble peso de estroncio por peso de calcio para alcanzar el mismo efecto de endurecimiento que este proporciona, la presencia del estaño en una cantidad que no sobrepase del 2 % tiene efecto favorable en la resistencia a la corrosión y colabilidad.

Ya hace mucho se conocía el efecto antioxidante del aluminio sobre determinados metales entre ellos el plomo, posteriormente se ha visto que esta misma adición de aluminio impide la oxidación del estroncio, con lo que puede trabajarse la aleación para la obtención de rejillas en máquinas ordinarias y del modo usual. Además, el aluminio mejora la conductividad de la rejilla por la gran conductividad de este elemento, lo que mejora los rendimientos de la batería.

Se obtiene pues una aleación madre de plomo-estroncio, o mejor plomo, estroncio, aluminio y se añade aleación de plomo-estaño y plomo si fuese preciso en la proporción requerida de modo que se obtenga una aleación de las siguientes proporciones:

Estroncio	- 0, - 0,6 %
Aluminio	- 0, - 0,1 %
Estaño	- 0, - 2 %

y el resto plomo de recuperación de baterías que siempre va acompañado accidentalmente de otros elementos.

También puede sustituirse el estroncio por el calcio entre 0-0,12 tomando en este caso las precauciones necesarias que la técnica aconseja para evitar la oxidación de este elemento.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de mo

dificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental-

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de aleaciones plomo-aluminio-estaño-estroncio para rejillas de baterías de acumuladores plomo-ácido, caracterizado porque comprende someter a electrólisis, a una temperatura de unos 800°C aproximadamente, una fusión de cloruro de estroncio y cloruro potásico, depositándose en el cátodo potasio y estroncio, separándose el potasio por evaporación al ser un producto gaseoso a dicha temperatura, y depositándose en el ánodo cloro el cual se desprende del sistema como producto gaseoso; depositar el estroncio, por su mayor densidad, en el fondo de la cuba electrolítica; y depositar el estroncio sobre una masa fundida de plomo en agitación, para formar una aleación madre de plomo-estroncio; y alear ésta con aluminio-estaño.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro potásico se sustituye por cloruro sódico, en cuyo caso el sodio se deposita igualmente sobre el cátodo, en forma líquida, separándose del sistema por flotación, debido a su menor densidad.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la deposición de estroncio en tercera etapa se lleva a cabo sobre una masa fundida de plomo que lleva incorporado aluminio y estaño, evitándose con ello la fase aleatoria de la cuarta etapa.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque opcionalmente la deposición o aleación del estroncio, se sustituye por calcio.

5.- Procedimiento de obtención de aleaciones plomo-aluminio-estaño-estroncio para rejillas de baterías de acumuladores

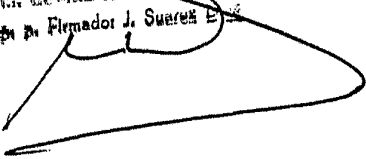
plomo-ácido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto .

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 OCT. 1977

SOCIEDAD ESPAÑOLA DEL ACUMULADOR TUDOR,  
S.A. ~~V. M. GONZALEZ ROLES Y CAÑAS~~

Dr. Firmador J. Suarez E.



*26*

