

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 546 456 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92120682.7**

(51) Int. Cl.⁵: **C22B 9/00, C22B 26/10**

(22) Anmeldetag: **04.12.92**

(30) Priorität: **13.12.91 DE 4141058**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.06.93 Patentblatt 93/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

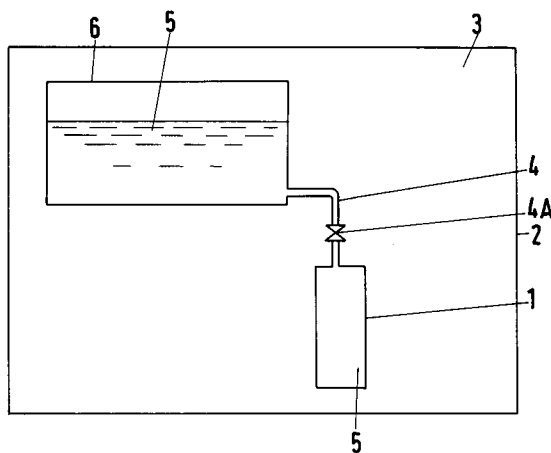
(71) Anmelder: **ABB PATENT GmbH**
Kallstadter Strasse 1
W-6800 Mannheim 31(DE)

(72) Erfinder: **Steinleitner, Günther**
Hans-Pfützner-Strasse 1
W-6905 Schriesheim(DE)

(74) Vertreter: **Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing. et al**
c/o ABB Patent GmbH, Postfach 10 03 51
W-6800 Mannheim 1 (DE)

(54) **Verfahren zur Handhabung von Alkalimetallen.**

(57) Verfahren zur Handhabung von Alkalimetallen
Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Handhabung von Alkalimetallen. Erfindungsgemäß wird ein Schutzgas verwendet, das sich innerhalb eines definierten Temperaturbereiches gegenüber dem Alkalimetall inert verhält, und außerhalb dieses Temperaturbereiches mit dem Alkalimetall, zu festen Reaktionsprodukten reagiert.



EP 0 546 456 A1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Handhabung von Alkalimetallen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Ein solches Verfahren findet beim Ab- und Umfüllen, Lagern oder der Zwischenbehandlung von Alkalimetallen eine Anwendung. Alkalimetalle sind vor allem im flüssigem Zustand sehr starke Reduktionsmittel, und dürfen daher nicht an Luft gehandhabt werden. Üblicherweise werden flüssige Alkalimetalle unter einer Schutzgasatmosphäre, oder mit entsprechendem apparativem Mehraufwand unter Vakuum gehandhabt. Als Schutzgase kommen in erster Linie Edelgase in Form von Argon, Helium, Neon und Xenon in Frage. Für viele technische Anwendungen kann auch der im Vergleich zu den Edelgasen billigere Stickstoff verwendet werden. Von den Alkalimetallen reagiert lediglich das Lithium mit dem Stickstoff, so daß hierfür eines der obengenannten Edelgase verwendet werden muß.

Bei der Handhabung von Alkalimetallen unter einer Schutzgasatmosphäre, wobei es sich meistens um das Ab- oder Umfüllen von Alkalimetallen handelt, kommt es häufig zu Einschlüssen des Inertgases in das Alkalimetall. Diese Einschlüsse bewirken zum einen bei dem erstarrenden Alkalimetall die Bildung von Gasblasen innerhalb des Metalls. Zum anderen kommt es zur Adsorption des Gases an der Metalloberfläche, vor allem dann, wenn sich ungewollt, jedoch fast nie vermeidbar, Oxidschichten auf dem flüssigen Metall befinden. Diese eingeschlossenen oder auch oberflächlich angelagerten Inertgase können bei Verwendung dieser Alkalimetalle zur Wärmeübertragung oder zur Stromerzeugung störend wirken. So kann beispielsweise der Gaseinschluß bei Natrium, das in Kühlkreisläufen von Reaktoren zum Einsatz kommt, die Wärmeübertragung behindern. Für die Herstellung von Hochtemperaturspeicherbatterien auf der Basis von Natrium und Schwefel wird Stickstoff bei der Ausbildung der Natriumelektrode ebenfalls verwendet. Hierbei kann es beim Abfüllen des Natriums in Kartuschen, was bis jetzt unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff durchgeführt wird, zu Einschlüssen von Stickstoff in das Natrium bzw. zur Adsorption des Stickstoffs an der Metalloberfläche kommen. Dieses eingeschleppte Inertgas führt zu einer Reduzierung der aktiven Oberfläche des Festelektrolyten in solchen Speicherzellen. Hierdurch wird der Innenwiderstand der Speicherzelle erhöht und der vorgesehene Stromtransport reduziert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren aufzuzeigen, mit dessen Hilfe die Handhabung von Alkalimetallen unter Ausschluß von störenden Einflüssen solcher Schutzgase durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Durch die Verwendung eines Schutzgases in Form von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder eines Schutzgases, das im wesentlichen aus einem dieser Gase oder einem Gemisch dieser Gase besteht, werden alle bekannten Nachteile, die bei der Verwendung von Stickstoff als Schutzgas auftreten, unterbunden. Das Abfüllen von Natrium erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 130 °C. Der Schmelzpunkt des Metalls liegt bei 97 °. Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sind Schutzgase, die sich in diesem Temperaturbereich gegenüber dem Alkalimetall, insbesondere dem Natrium, inert verhalten. Bei Temperaturen von 300 °C und mehr, bei denen das in einer Hochtemperaturspeicherzelle befindliche Natrium für die Erzeugung vom Strom genutzt wird, kann eine Reaktion von Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid mit Natrium stattfinden. Es entstehen jedoch keine gasförmigen, sondern nur in geringem Umfang feste Reaktionsprodukte, welche die Funktion der Hochtemperaturspeicherzelle nicht beeinflussen. Falls diese geringen Mengen der sich bildenden Feststoffe dennoch stören sollten, besteht die Möglichkeit, diese Stoffe mit der in der Reaktortechnik üblichen Kühlfallentechnik zu entfernen. Neben diesen positiven Eigenschaften, die Kohlendioxid und Kohlenmonoxid während des Ab- und Umfüllvorgangs sowie beim Einsatz der Alkalimetalle in Verfahrensprozessen zeigen, sind sie auch für die Lagerung von festen Alkalimetallen, die in Behälter gefüllt sind, bei speziellen Anwendungen besser geeignet als ein Inertgas. Bei Alkalimetallen, die sich in einem festem Zustand befinden, kommt es ebenfalls zu einer Adsorption von Inertgasen im Bereich der Oberfläche, insbesondere in den Oxidschichten, wenn sie mit diesen in Kontakt kommen. Dieses wird vermieden, wenn sich an diesen Stellen bereits Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid angelagert hat. Die Adsorption von Inertgas bei der Lagerung oder der anschließenden Weiterverarbeitung des Alkalimetalls ist damit ausgeschlossen.

Anstelle des Abfüllens unter einer Schutzgasatmosphäre aus Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid kann das Abfüllen auch wie bisher unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff oder Edelgasen erfolgen. Erfindungsgemäß kann Stickstoff, der an der Oberfläche von Alkalimetallen adsorbiert ist, bzw. der zwischen der Oberfläche des Alkalimetalls und der Wand des Behälters, in dem sich das Alkalimetall befindet, eingeschlossen ist, durch längeres Evakuieren und Spülen mit Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid ausgetauscht werden. Das ist beispielsweise bei Kartuschen, die Natrium für Hochtemperaturspeicherzellen enthalten, problemlos vor dem Einbau der Kartuschen in die Hochtemperaturspeicherzelle möglich. Hierbei ist es sinnvoll, die

mit Natrium gefüllten Kartuschen oberhalb des Schmelzpunktes dieses Alkalimetalls zu evakuieren, um eingeschlossene Stickstoffblasen entgasen zu können. Der Stickstoff wird auch hierbei gegen Kohlenmooxid oder Kohlendioxid ausgetauscht, um die Adsorption eines Gases, das sich nachteilig auf die Eigenschaften des Natriums auswirkt, auch zu einem späteren Zeitpunkt auszuschließen.

Weitere erfinderische Merkmale sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

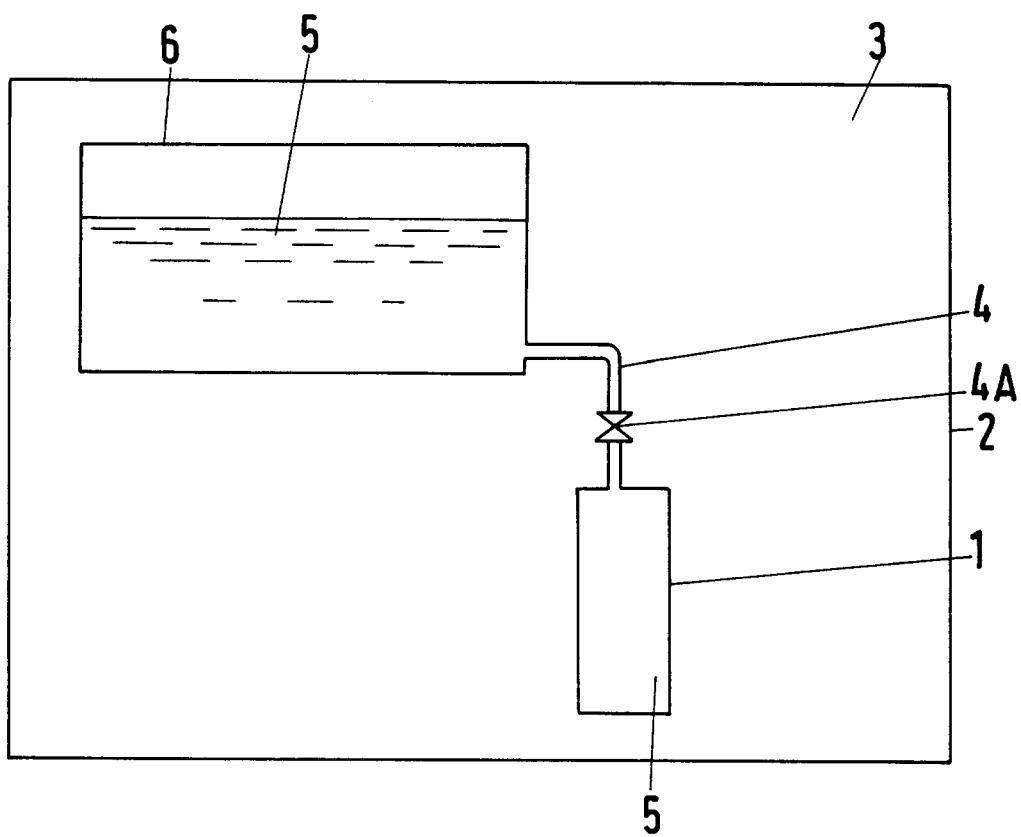
Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand einer schematischen Zeichnung näher erläutert. Die einzige zur Beschreibung gehörende Figur zeigt eine mit Natrium zu füllende Kartusche 1, die später in eine elektrochemische Speicherzelle (hier nicht dargestellt) eingesetzt wird. Hierfür wird die Kartusche 1 in einem Abfüllraum 2 angeordnet, der mit Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder einem Gemisch aus beiden Gasen 3 gefüllt ist. Über eine Leitung 4, deren Durchflußmenge mit einem Ventil 4A gesteuert werden kann, wird Natrium 5 aus einem Vorratsbehälter 6, der Natrium 5 enthält, in das Innere der Kartusche 1 gefüllt. Anschließend wird die Kartusche 1 verschlossen. Sie kann dann bis zum Einsatz in einer Hochtemperaturspeicherzelle (hier nicht dargestellt) gelagert werden. Erfindungsgemäß kann der Abfüllraum 2 auch mit Stickstoff als Schutzgas gefüllt werden. Um die Nachteile des Stickstoffs auszuschließen, wird die Kartusche 1 vor dem Einbau in eine Hochtemperaturspeicherzelle (hier nicht dargestellt) bei der Schmelztemperatur des Natriums 5 evakuiert, um die eingeschlossenen Stickstoffblasen zu entfernen bzw. den an der Oberfläche des Metalls adsorbierten Stickstoff durch Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid zu ersetzen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Handhabung von Alkalimetallen dadurch gekennzeichnet, daß ein Schutzgas verwendet wird, das sich in mindestens einem definierten Temperaturbereich gegenüber dem Alkalimetall inert verhält, und in den übrigen Temperaturbereichen, bei denen das Alkalimetall zum Einsatz kommt, mit diesem zu Feststoffen reagiert oder in Lösung geht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für das Ab- und Umfüllen, Lagern und Zwischenbehandeln des Alkalimetalls ein Schutzgas verwendet wird, das im Bereich des Schmelzpunktes des Alkalimetalls inert ist.
3. Verfahren zur Handhabung von Alkalimetallen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ab- und Umfüllen, Lagern und Zwischenbehandeln des Alkalime-

talls unter einer Schutzgasatmosphäre aus Kohlendioxid oder einem Gas, dessen wesentlicher Bestandteil Kohlendioxid ist, durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ab- und Umfüllen, Lagern und Zwischenbehandeln des Alkalimetalls unter einer Schutzgasatmosphäre aus Kohlenmonoxid oder einem Gas, dessen wesentlicher Bestandteil Kohlenmonoxid ist, durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ab- und Umfüllen, Lagern und Zwischenbehandeln des Alkalimetalls unter einer Schutzgasatmosphäre aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid oder einem Gas, dessen wesentliche Bestandteile Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind, durchgeführt wird.
6. Verfahren zur Handhabung von Alkalimetallen, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetall in einer Stickstoff- oder Edelgasatmosphäre abgefüllt und die dabei eingeschlossenen Gasblasen bzw. das sich dabei an der Oberfläche des Metalls angelagernde Gas vor dem Einsatz in Reaktoren oder Hochtemperaturspeicherbatterien durch Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid ersetzt wird.
7. Verwendung von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder Gasen, deren wesentliche Bestandteile Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid sind, beim Ab- und Umfüllen, Zwischenbehandeln und Lagern von Natrium (5) in Kartuschen (1) von Hochtemperaturspeicherzellen.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0682

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	C.C.ADDISON 'The chemistry of the liquid alkali metals' 1984, JOHN WILEY & SONS, CHICHESTER -NEW YORK ET AL. Seite 8-11 und 189-192 * Seite 189 *	1	C22B9/00 C22B26/10
Y	DE-U-1 981 951 (ELEKTROMETALLURGIE) * Anspruch *	1	
A	US-A-2 008 731 (P. T. STROUP) * Anspruch 1 *	1	
A	DE-C-23 040 (W. GG. OTTO) * Seite 1, rechte Spalte, Zeile 1 - Zeile 5 *	6	
A	DE-A-2 210 666 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHIEDANSTALT VORMALS ROESSLER)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C22B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 15 MAERZ 1993	Prüfer SUTOR W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			