



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00531**

(22) Data de depozit: **24/08/2020**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2022** BOPI nr. **12/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**26/02/2021** BOPI nr. **2/2021**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN  
CLUJ-NAPOCA, STR.MEMORANDUMULUI  
NR.28, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:  
• **RADA SIMONA, STR.BIBLIOTECII NR.10,  
SC.I, AP.22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **OPRE RĂZVAN TIBERIU,  
STR.CERBULUI, NR.16, AP.1, SATU MARE,  
SM, RO;**  
• **PINTEA ANDREI, STR.MIORIȚEI, NR.2,  
AP.15, SATU MARE, SM, RO;**  
• **CULEA EUGEN, STR.PLOPILOR NR.67,  
SC.5, ET.2, AP.53, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 132873 A0; EP 2333895 A1**

(54) **PROCEDEU DE DESULFATIZARE, OPTIMIZARE  
ȘI APLICARE A PLĂCILOR UZATE PROVENITE  
DE LA BATERIA AUTO**

Examinator: ing. **ANDREI ANA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

**RO 134764 B1**

# RO 134764 B1

1           Invenția se referă la o metodă nouă, originală și eficientă de desulfatizare, optimizare  
și utilizare a plăcilor uzate de la acumulatorul de plumb pentru aplicații noi ca electrod pentru  
3           baterii.

5           Odată cu creșterea populației la nivel global a crescut și cererea de autovehicule.  
Această necesitate a omenirii duce și la apariția multor deșeuri provenite de la industria  
7           construcțiilor de mașini. Un deșeu important este cel provenit de la bateriile auto, compo-  
nentă care a existat în construcția autovehiculelor chiar de la începutul motorului cu com-  
9           bustie internă. Chiar dacă autovehiculele au continuat să se dezvolte, crescând în viteză,  
eficiență sau confort, partea de acumuloare nu a suferit schimbări majore, acestea având  
același principiu de funcționare din 1859, când au fost inventate.

11          În componența unui acumulator auto se găsesc metale grele, acizi dar și elemente  
de plastic. Toate elemente constructive menționate au un puternic impact negativ atât asupra  
13          sănătății omului cât și asupra mediului. Aceasta a făcut ca omenirea să conștientizeze destul  
de repede pericolul pe care ele îl reprezintă și să ia măsuri imediate în legătură cu reciclarea  
15          lor. În perioada 2004-2009 cel mai reciclat deșeu de pe planetă a fost plumbul provenit de  
la acumulatorii auto.

17          După scoaterea din uz, multe baterii auto au plăci cu un grad ridicat de sulfatizare și  
oxidare. Din plăcile sulfatate se extrage plumbul prin procedee hidro-pirometalurgice  
19          complexe [D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology, A handbook of  
lead-acid battery technology and its influence on the product, Second Edition, Editura  
21          Elsevier, 2017, 707 p.*; K. Varshney, P. K. Varshney, K. Gautam, M. Tanwar, M.  
Chaudhary, *Current trends and future perspectives in the recycling of spent lead acid  
23          batteries in India, Materials Today: Proceedings 26: 592-602 (2020)*; M. A. Kreuzsch, M.  
J. J. S. Ponte, H. A. Ponte, N. M. S. Kaminari, C. E. B. Marino, V. Mymrin, *Technological  
25          improvements in automotive battery recycling. Resour. Conserv. Recycl. 2: 368-380  
(2007)*; L. Li, X. Zu, D. Yang, L. Gao, J. Liu, R. V. Kumar, J. Yang, *Preparation and  
27          characterization of nano-structured lead oxide from spent lead acid battery paste, J.  
Hazard Matter. 203: 274-282 (2012)*; D. Lin, K. Qiu, *Recycling of waste lead storage  
29          battery by vacuum methods, Waste Management 31(7): 1547-1552 (2011)*; Y. Ma, K.  
Qiu, *Recovery of lead from lead paste in spent lead acid battery by hydrometallurgical  
31          desulfurization and vacuum thermal reduction, Waste Management 40:151-156 (2015)*;  
Y. Wenhao, J. Yang, M. Li, H. Yuchen, S. Liang, J. Wang, P. Zhang, K. Xiao, H. Hou, H.  
33          Jingping, R. V. Kumar, *A facile lead acetate conversion process for synthesis of  
highpurity alpha lead oxide derived from spent lead acid batteries, J. Chem. Technol.  
35          Biotechnol 94: 88-97 (2019)*]. Problema principală a acestor metode de reciclare constă în  
desulfatizarea în soluții apoase care este ineficientă datorită solubilității mici a compușilor  
37          cu plumb în solvenți [D. Lin, K. Qiu, *Recycling of waste lead storage battery by vacuum  
methods, Waste Management 31(7): 1547-1552 (2011)*; Y. Ma, K. Qiu, *Recovery of lead  
39          from lead paste in spent lead acid battery by hydrometallurgical desulfurization and  
vacuum thermal reduction, Waste Management, 40:151-156, (2015)*; Y. Wenhao, J.  
41          Yang, M. Li, H. Yuchen, S. Liang, J. Wang, P. Zhang, K. Xiao, H. Hou, H. Jingping, R.  
V. Kumar, *A facile lead acetate conversion process for synthesis of highpurity alpha  
43          lead oxide derived from spent lead acid batteries, J. Chem. Technol. Biotechnol 94: 88-  
97 (2019)*]. Pe de altă parte, reacția de descompunere termică a sulfatului de plumb la  
45          ~1100°C conduce la emisia de dioxid și trioxid de sulf în atmosferă [M. A. Kreuzsch, M. J. J.  
S. Ponte, H. A. Ponte, N. M. S. Kaminari, C. E. B. Marino, V. Mymrin, *Technological  
47          improvements in automotive battery recycling. Resour. Conserv. Recycl. 2: 368-380*

(2007); L. Li, X. Zu, D. Yang, L. Gao, J. Liu, R. V. Kumar, J. Yang, *Preparation and characterization of nano-structured lead oxide from spent lead acid battery paste*, *J. Hazard Matter.* **203: 274-282 (2012)**] conform ecuației: 1  
3



Având în vedere că aceste probleme există în tehnicile actuale, este necesară efectuarea de studii care să optimizeze condițiile de exploatare și să reducă costurile asociate cu fabricarea la scară largă [8]. Prin integrarea proceselor tehnicilor actuale cu tehnici recent dezvoltate este nevoie să se deschidă o nouă direcție pentru reciclarea deșeurilor provenite de la plăcile uzate ale bateriei auto. Deoarece plumbul este toxic pentru mediu și oameni, reciclarea și gestionarea deșeurilor provenite de la bateriile cu plumb a devenit o provocare semnificativă care necesită o mare atenție în comunitatea științifică [M. Li, J. Liu, W. Han, *Recycling and management of waste lead-acid batteries: A mini-review*, *Waste Management & Research*, **34(4): 298-306, (2016)**]. Este de așteptat ca îmbunătățirile care vor fi aduse în reciclarea bateriilor să fie realizate prin eliminarea acestor dezavantaje. 5  
7  
9  
11  
13  
15

Principalele inconveniente care conduc la descărcarea rapidă a bateriei auto sunt fenomenele de pasivare anodică, reacțiile de evoluție ale hidrogenului și ale oxigenului, dimerizarea ionilor sulfat etc. Fenomenele de pasivare sunt fenomene de polarizare ireversibilă ale anodului și constau într-o stagnare a trecerii metalului (în cazul prezent al plumbului metalic) sub formă de ioni, atunci când acesta joacă rol de anod. 17  
19

Acumulatorul de plumb conține plumb metalic, dioxid de plumb, sulfat de plumb și acid sulfuric. Electrocul negativ este constituit din plumb metalic aliat cu fracțiuni minore de calciu, stibiu, staniu, etc. Electrocul pozitiv este constituit din oxizi de plumb în diferite compoziții. Plumbul și oxizii de plumb sunt catalogați ca materiale periculoase în acord cu standardele internaționale de sănătate și mediu. Electrocul este o soluție de acid sulfuric de concentrație 35-40% [D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology, A handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product, Second Edition*, Editura Elsevier, 2017, p. 707]. 21  
23  
25  
27

Ca urmare, problema principală în reciclarea electrozilor uzați de la bateriile auto constă în dezvoltarea unei soluții ecologice și cu cost redus pentru desulfatarea eficientă și totală a masei active din plăci. 29  
31

Recent a fost publicată o metodă de reciclare a plumbului din plăcile anodice și catodice de la bateria auto prin metoda subrăcirii topiturii [S. Rada, M. L. Unguresan, L. Bolundut, M. Rada, H. Vermesan, M. Pica, E. Culea, *Structural and electrochemical investigations of the electrodes obtained by recycling of lead acid batteries*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **780: 187-196, (2016)**; S. Rada, M. Zagrai, M. Rada, E. Culea, A. Bot, *Procedeu de preparare, optimizare și aplicare a materialelor reciclate de la electrozii unei baterii auto uzate*, *Brevet Ro 132873 A0, Ro-BOPI nr. 10 (2018)*, p. 27]. Metoda folosește ca materiale de start anodul - ca sursă de plumb și catodul - ca sursă de dioxid de plumb de la o baterie auto uzată. Avantajul acestei metode este că după răcirea topiturii formată din electrozii uzați apar două produse: i) o plăcuță metalică care conține ca fază majoritară plumb metalic (se separă plumbul din topitura răcită) și ii) o vitroceramică formată din impuritățile din compoziția bateriei. În plus, metoda eco-inovativă prezentată permite optimizarea performanțelor electrochimice ale materialelor ce urmează a fi folosite ca electrozi pentru baterii prin doparea cu diferite tipuri de oxizi de metal, precum MnO<sub>2</sub> [S. Rada, D. Cuibus, H. Vermesan, M. Rada, E. Culea, *Structural and electrochemical properties of recycled active electrodes from spent lead acid battery and modified with* 33  
35  
37  
39  
41  
43  
45  
47

1 **different manganese dioxide contents, Electrochimica Acta 268: 332-339 (2018)], CuO**  
2 **[S. Rada, M. Unguresan, M. Rada, C. Tudoran, J. Wang, E. Culea, Performance of the**  
3 **recycled and copper-doped materials from spent electrodes by XPS and voltammetric**  
4 **characteristics, J. Electrochem. Soc. 167: 090548-090554 (2020)] sau  $V_2O_5$  [M. Rada, A.**  
5 **Popa, S. Rada, A. bot, E. Culea, Recycled and vanadium-doped materials as negative**  
6 **electrode of the lead acid battery, J. Solid State Electrochemistry 23: 2435-2445,**  
7 **(2019)]. Această metodă este eficientă atunci când acumulatorul de plumb este construit**  
8 **după tiparul clasic - anodul din plumb și catodul din  $PbO_2$ , iar prin reciclare se recuperează**  
9 **plumbul metalic.**

10 Astăzi multe baterii sunt produse după criteriul prețului cel mai avantajos din punct de  
11 vedere economic, fără să ia în calcul calitatea, impactul asupra mediului și soluțiile inovative.  
12 Astfel că factorii principali care conduc la micșorarea timpului de viață al bateriei sunt: i)  
13 conținutul mic de plumb din plăcile bateriei auto; ii) înlocuirea plumbului cu oxizi ai acestuia;  
14 iii) sulfatarea mare la plăcile uzate poate chiar înainte de expirarea termenului de  
15 valabilitate.

16 Problema principală care apare în cazul reciclării bateriilor auto cu uzură mare în  
17 plăci constă în găsirea unei soluții inovative de reciclare, mai puțin complexă și cât mai  
18 economică din punct de vedere al consumurilor de materiale și energie, care să permită  
19 conversia de sulfați de plumb în oxizi de metal sau chiar metal.

20 Invenția se referă la procedeul de desulfatare eficientă a plăcilor uzate de la bateria  
21 auto în vederea obținerii unor materialelor noi, optimizate, utilizabile la realizarea de electrozi  
22 pentru baterii.

23 Conform prezentei invenții, procedeul de reciclare și desulfatare a plăcilor uzate de  
24 la bateria auto se realizează prin metoda subrăcirii topiturii utilizată la prepararea sticlelor.

25 Procedeul de preparare a materialului reciclat conform prezentei invenții. Se scurge  
26 electrolitul de la o baterie auto uzată și se separă plăcile anodice de cele catodice. Electrocul  
27 anodic se folosește ca sursă de plumb și electrocul catodic ca sursă de dioxid de plumb.  
28 Materia activă de la cei doi electrozi se cântărește la balanța analitică conform formulei  
29 chimice  $4PbO_2 \cdot Pb$ , exprimate în procente de moli. Amestecurile de substanțe se topesc la  
30 două temperaturi diferite în creuzete de alumina sinterizată într-un cuptor electric setat la:  
31  $850^\circ C$  și apoi la  $1050^\circ C$ . În ambele cazuri după circa 10 min creuzetele sunt scoase din  
32 cuptorul electric și sunt răcite brusc la temperatura camerei prin turnarea lor pe o placă de  
33 oțel inoxidabil. Probele astfel preparate au aspect vitroceramic, sunt fragile și au un conținut  
34 mic de fază metalică (plumb).

35 Natura amorfă sau cristalină la probele preparate a fost investigată prin difracție de  
36 raze X cu ajutorul unui difractometru Shimadzu de tip XRD - 6000, folosind un monocromator  
37 de grafit pentru un tub cu anod de cupru (cu lungimea de undă  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

38 În fig. 1 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru cele două materiale  
39 preparate la  $850^\circ C$  și la  $1050^\circ C$ . Analiza datelor XRD pentru cele două materiale preparate  
40 la temperaturi diferite indică în ambele cazuri structuri vitroceramice cu cinci faze cristaline:  
41  $Pb_2SO_5$ ,  $4PbO \cdot PbSO_4$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $PbO_2$  și  $PbO$ . Pentru materialul reciclat la  $850^\circ C$  intensitatea  
42 picurilor de difracție corespunzătoare fazelor cristaline sulfatizate este mai intensă. Pentru  
43 materialul reciclat la  $1050^\circ C$  se evidențiază o descreștere bruscă a picurilor de difracție  
44 atribuite fazei cristaline  $4PbO \cdot PbSO_4$ . Această evoluție compozițională indică faptul că,  
45 creșterea temperaturii de topire la  $1050^\circ C$ , are un efect important asupra desulfatizării  
46 plăcilor uzate. Datorită scăderii cantității de faze sulfatizate, precum faza  $4PbO \cdot PbSO_4$  s-a  
47 selectat ca optimă pentru sinteza materialele electrod temperatura de  $1050^\circ C$ . Sulfatul de  
plumb se descompune la peste  $1000^\circ C$  cu emisie de oxizi de sulf.

Este cunoscut faptul că oxizii de plumb comerciali sunt parțial sulfatizați să formeze o pastă care este aplicată pe grătarul acumulatorului de plumb. Pasta conține în principal PbO care se găsește sub formă de sulfat de plumb monobazic  $PbO \cdot PbSO_4$ , sulfat de plumb tribazic hidratat,  $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot nH_2O$  sau specii tetrabazice  $4PbO \cdot PbSO_4$ , poate avea în compoziție, de asemenea, Pb metallic nereacționat sau  $Pb_3O_4$  [B. P. Varma, C. W. Fleischmann, **Dibasic lead sulfates in lead-acid battery pastes**, *J. Electrochemical Society* 124(5):718-719, (1977)].

În vederea minimizării conținutului de faze sulfatizate din materialul reciclat cu compoziția  $4PbO_2 \cdot Pb$  preparat la  $1050^\circ C$ , acesta a fost dopat cu doi oxizi, respectiv NiO și  $Co_3O_4$ . Primul material inventat, notat cu I1 are compoziția  $xNiO \cdot (100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$  unde  $x = 8\%$  moli NiO, iar cel de al doilea material reciclat notat I2 are formula chimică  $xCo_3O_4(100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$  unde  $x = 20\%$  moli  $Co_3O_4$ , exprimate în procente de moli.

Difractogramele de raze X obținute pentru cele două materiale inventate și prezentate în fig. 1 indică scăderea fazei cristaline sulfatizate,  $Pb_2SO_5$  (cu picul principal de intensitate 100% centrat la  $26,66^\circ$ ) sub limita de detecție a difractometrului. Picurile principale de intensitate 100% și 44% situate la  $27.62$ ,  $28.75$  și  $29.18^\circ$  corespunzătoare fazei cristaline  $4PbO \cdot PbSO_4$  au intensitate scăzută pentru cele două materiale inventate. Pentru materialul I1 dopat cu NiO conținutul de faze oxidice ale plumbului, respectiv fazele cristaline  $Pb_2O_3$  și  $PbO_2$ , este ceva mai ridicat decât la materialul dopat cu  $Co_3O_4$ .

Conform invenției prezentate a fost testat efectul temperaturii de sinteză și al dopantului asupra procesului de desulfatare a materialului cu compoziția  $4PbO_2 \cdot Pb$  reciclat de la plăcile uzate ale unei baterii auto. Temperatura optimă de preparare a materialelor inventate a fost selectată ca fiind aceea de  $1050^\circ C$  deoarece ea permite descompunerea fazei cristaline sulfatizate  $4PbO \cdot PbSO_4$ . Adăosul unui conținut de 8% moli NiO sau 20% moli  $Co_3O_4$  în compoziția materialului reciclat de la bateria auto produce scăderea fazei cristaline  $Pb_2SO_5$  sub limita de detecție. La reciclarea masei active de la plăcile uzate ale unei baterii auto prin metoda subrăcirii topiturii, temperatura de sinteză și conținutul potrivit de dopant sunt factorii determinanți care conduc la conversia de sulfați de plumb în oxizi de metal.

În continuare este prezentat un exemplu de aplicare al materialelor obținute conform invenției descrise aici. Pentru punerea în evidență a performanțelor electrochimice ale materialelor inventate ca materiale electrod pentru baterii se folosesc măsurători de voltametrie ciclică. Materialele inventate sunt folosite ca electrozi de lucru într-o celulă electrochimică care folosește ca soluție de electrolit acid sulfuric de concentrație 38% ca cea întrebuintată la bateria auto.

Măsurătorile de voltametrie ciclică s-au efectuat cu un Potențiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT 302N conectat la celula electrochimică, controlată și interfațată prin intermediul softului NOVA 2.1. Electrozii de lucru au fost materialele inventate, ca și contraelectrod s-a utilizat un electrod de platină, iar ca electrod de referință s-a folosit un electrod de calomel de tipul  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ .

În fig. 2 este prezentată voltamograma ciclică a materialelor electrod inventate obținute după scanarea unui ciclu (fig. 2a), respectiv după trei scanări (fig. 2b). O simplă inspecție a voltamogramelor ciclice înregistrate evidențiază faptul că electrodul nedopat nu prezintă semnal electrochimic și pentru materialele inventate I1 și I2 voltamogramele au un grad mare de ireversibilitate, în special pentru doparea cu NiO.

În zona de scanare cu densitatea de curent pozitivă pentru ambele materiale inventate, apar picuri de oxidare compuse din mai multe suprapuneri de unde corespunzătoare sistemelor redox:  $PbO_2/Pb$  (+ 0,28 V),  $Co^{+3}/Co^o$  (+ 0,33 V),  $O_2/H_2O$  (1,22 V),  $PbO_2/PbO$  (1,455 V) și  $PbO_2/PbSO_4$  (1,68 V). Ultimele două picuri sunt mai pronunțate pentru materialul I1 dopat cu 8% moli NiO.

# RO 134764 B1

1 Pentru materialul inventat I1 apar în zona catodică picuri de reducere bine definite,  
centrate la +0,28 V, -0,126 V și -0,23 V corespunzătoare proceselor redox  $\text{PbO}_2/\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}$   
3 și respectiv  $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{\circ}$ . Pentru materialul inventat I2 apare un pic mic de reducere situat la -0,28  
V provenit de la sistemul redox  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{\circ}$ .

5 Analiza comparativă a rezultatelor obținute din cele două tehnici de investigare ale  
materialelor inventate indică următoarele avantaje ale acestei invenții:

7 - materialele obținute conform invenției au fost preparate printr-o metodă simplă, puțin  
costisitoare, care are avantajul că oferă o cale de desulfatare eficientă a plăcilor cu uzură  
9 mare de la bateria auto prin conversia sulfaților de plumb în oxizi de metal; materialele  
reciclate și dopate cu 8% moli NiO sau 20% moli  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pot fi folosite pentru aplicații ca  
11 electrod la baterii. Modelul experimental dezvoltat pentru testarea materialelor inventate ca  
electrozi la baterii prezintă selectivitate dependentă de natura ionilor componenți și  
13 dovedește o eficiență bună. Procedul de preparare conform invenției permite: i) reciclarea  
masei active a electrozilor (pastă și grătar) proveniți de la acumulatorii uzați cu un conținut  
15 scăzut de plumb metalic și ii) doparea materialelor reciclate cu oxizi metalici în vederea unor  
aplicații ca materiale electrod pentru baterii.

# RO 134764 B1

## Revendicări

1. Procedeu de desulfatizare a plăcilor de la bateriile auto prin subrăcirea topiturii **caracterizat prin aceea că:** (1) folosește ca materie primă electrodul anodic, ca sursă de Pb, și electrodul catodic, ca sursă de  $\text{PbO}_2$ , de la o baterie auto uzată care are un grad mare de sulfatizare și are un conținut scăzut de plumb în plăci și în grătar; (2) se cântăresc substanțele cu formulele chimice  $x\text{NiO} \cdot (100-x)[4\text{PbO}_2 \cdot \text{Pb}]$  unde  $x = 8\%$  moli NiO și  $x\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot (100-x)[4\text{PbO}_2 \cdot \text{Pb}]$  unde  $x = 20\%$  moli  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , exprimate în procente de moli, în proporții stoechiometrice, folosind pulbere de NiO și respectiv  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; (3) se introduce amestecul de substanțe în creuzete de alumină și apoi se introduc într-un cuptor electric setat la  $1050^\circ\text{C}$ ; (4) după 10 min, se scot creuzetele din cuptor și topitura se răstoarnă rapid pe o placă de oțel inoxidabil. 3 5 7 9 11
2. Utilizarea materialelor preparate prin procedeul definit în revendicarea 1, pentru obținerea electrozilor pentru baterii. 13

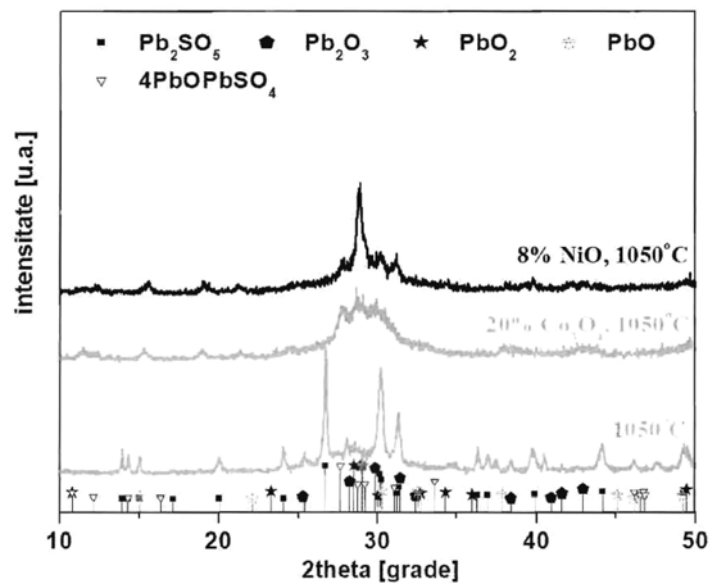


Fig. 1

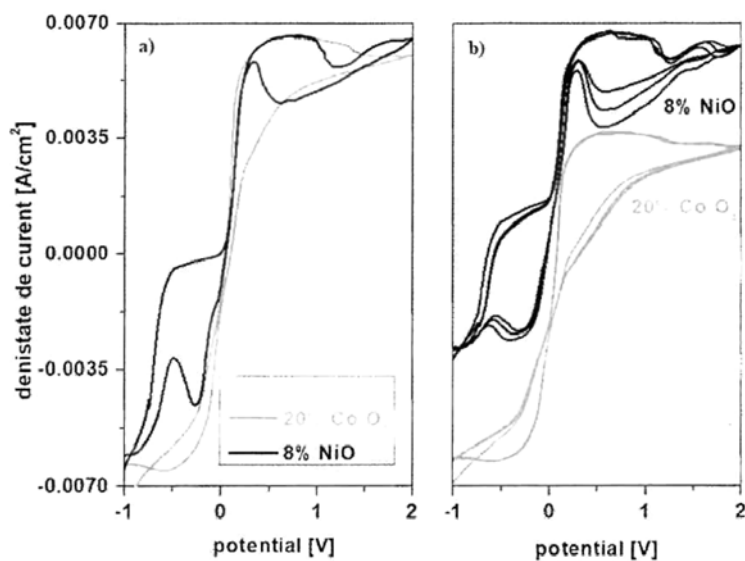


Fig. 2

