

RAPORT ȘTIINȚIFIC

○ Introducere

Acest raport științific prezintă rezultatele obținute în anul 2025 în cadrul proiectului: Sistem avansat cu funcționare flexibilă pentru a exploata sinergia dintre producția de energie și recuperarea Cu: Viziune pentru o dezvoltare durabilă (acronim: SyEN-Cu), cod proiect: PN-IV-P2-2.1-TE-2023-1152, nr. contract: 72TE/08.01.2025.

○ Obiective an 2025:

Pentru etapa nr. 1, desfășurată în anul 2025, au fost prevăzute următoarele obiective care au fost realizate integral:

- O.1.1. Determinarea celor mai fezabile soluții tehnologice pentru dezvoltarea subsistemelor cheie.
- O.1.2. Identificarea celor mai adecvate cazuri de referință pentru a fi comparate cu conceptele de proces SyEN-Cu.
- O.2.1. Dezvoltarea procesului de dezmembrare a WPCBs-urilor și a MERP pentru producția de CuSO_4/Cu cu regenerarea agentului de leșiere folosind sistemul redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
- O.2.2. Investigarea performanței și flexibilității MERP pentru sinteza simultană a agentului de leșiere și producerea de CuSO_4/Cu .
- O.3.1. Proiectarea, modelarea și simularea subsistemului de conversie a fracției de plastic în materiale combustibile pentru generarea de energie.
- O.6.1. Managementul și controlul eficient al proiectului.
- O.6.2. Informarea publicului prin intermediul paginii web a proiectului.
- O.6.3. Diseminare și participare la o manifestare științifică
 - Descrierea științifică cu punerea în evidență a rezultatelor etapei și gradul de realizare a obiectivelor

1. O.1.1. Determinarea celor mai fezabile soluții tehnologice pentru dezvoltarea subsistemelor cheie.

❖ *Act. 1.1. - Studiu de literatură privind stadiului actual al cunoașterii privind tehnicile de dezmembrare ale WPCBs-urilor în plastic și fracții bogate în Cu.*

Deșeurile de plăci de circuite de bază (WPCBs), care reprezintă cea mai importantă parte a DEEE-urilor, conțin cantități mari de metale valoroase, cum ar fi fierul, cuprul, aurul, argintul, aluminiul etc., și alte materiale reciclabile, plasticul sau fibra de sticlă [1, 2]. Diferite metode sunt utilizate pentru dezmembrarea WPCB, cu recuperarea cuprului și a altor metale respectiv materiale valoroase, cum ar fi procesele mecanico-fizice, pirometalurgice și hidrometalurgice [3]. În cadrul metodelor de *dezmembrare mecanico-fizice* se realizează o pretratare preliminară, indispensabilă, a WPCBs, cuprinzând în principal etapele de demontare manuală, măcinarea mecanică, sortare și separare a componentelor [4]. Scopul pretratării mecanice este de a reduce eficient dimensiunea DEEE, astfel încât metalele să poată fi complet separate de nemetale, punând o bază solidă pentru procesele ulterioare de separare [5].

Pirometalurgia este cea mai tradițională și frecvent utilizată abordare pentru separarea și recuperarea metalelor, implicând procese precum incinerarea, topirea cu arc plasmatic sau în furnal, formarea zgurii, sinterizarea, topirea și reacțiile în fază gazoasă la temperatură înaltă. În prelucrarea WPCBs-urilor, metodele pirometalurgice pot gestiona între 1000 și 5000 de tone de WPCBs pe zi, cu un potențial de producție anual substanțial [6]. Acest proces poate produce aproximativ 100000 de tone de cupru, 2400 de tone de argint, 100 de tone de aur și 50 de tone de metale din grupa platinei. Experimentele au demonstrat că rata de recuperare a Cu poate ajunge la 50%. Pirometalurgia, deși dezvoltată inițial, suferă de o eficiență și puritate scăzute [6].

Bioleșierea este o tehnică hidrometalurgică ecologică care utilizează activitatea microorganismelor pentru a recupera eficient metalele din WPCBs. Mai mult, în cadrul acestui proces, microorganismele pot fi regenerate pentru reutilizare ca agenți de leșiere în extracția metalelor. În prezent, cercetarea privind metodele de bioleșiere este clasificată în principal în trei tipuri principale: metode de bioleșiere într-o singură etapă, în două etape și în medii reziduale [6]. În acest sens, au fost analizate din literatura de specialitate procesele de bioleșiere utilizate pentru recuperarea cuprului din WPCBs. Există studii în care se investighează efectul acidului humic asupra bioleșierii WPCB folosind cultura mixtă HQ0211. Pentru aceasta, se utilizează metodologia suprafeței de răspuns (RSM) pentru a investiga efectul raportului solid-lichid, pH-ului inițial și conținutului de acid humic asupra recuperării cuprului. Rezultatele arată că, în condiții optime; pH-ul inițial = 1,53, raport solid-lichid = 1,35% (g/v) și adaos de acid humic = 0,31 g/L, s-a putut obține o leșiere completă a cuprului. Conform rezultatelor, s-a dovedit eficacitatea bacteriei și capacitatea acesteia de a oxida acidul humic. Per total, s-a constatat că leșierea biologică este mai eficientă decât leșierea chimică. Acidul humic poate promova bioleșierea WPCBs, reducând riscurile poluării mediului [7]. Recent, a fost raportată o nouă abordare pentru dezmembrarea WPCBs și extragerea eficientă a cuprului, folosind leșierea cu glicină a WPCBs-urilor. Acest studiu investighează leșierea metalelor de bază și prețioase din WPCBs. Folosind metodologia suprafeței de răspuns, extracția selectivă a cuprului a atins o recuperare de 99,96% în condițiile optime de 0,5 M glicină, 1% v/v H₂O₂, 20 g:L raport solid:lichid și temperatură ambiantă. Cuprul a fost apoi recuperat sub forma de CuS, din soluția de leșiere, prin precipitare cu hidrosulfură de sodiu [8].

Hidrometalurgia este o tehnică ce utilizează reacții chimice pentru transferul metalelor din WPCBs într-o fază lichidă, de obicei prin contactul cu soluții apoase (acide, bazice, etc), urmată de separarea diferitelor metale din faza lichidă pentru a recupera în cele din urmă metalele sau compușii acestora. Hidrometalurgia, sporește eficiența de prelucrare a WPCBs, atingând rate de leșiere a cuprului, de exemplu, de peste 90%. Cercetătorii încearcă să îmbunătățească tehnicile hidrometalurgice de reciclare a WPCB, astfel că, în ultimii ani, o atenție sporită a fost acordată acelor metode care sunt mai puțin poluante și mai selective în recuperarea materialelor de interes. Într-un studiu, acidul sulfamic (H₃NO₃S) a fost utilizat pentru leșierea Cu din WPCBs, utilizând peroxidul de hidrogen ca oxidant puternic și NaCl ca aditiv. Au fost investigate efectele concentrației de NaCl, concentrației de acid sulfamic, concentrației de peroxid de hidrogen, temperaturii și timpului de reacție asupra leșierii cuprului. În condiții optime de operare, randamentul de dizolvare a cuprului a fost de 91,24%. Analiza termodinamică a prezisă că dizolvarea cuprului a fost favorizată prin adăugarea de NaCl la soluția mixtă de leșiere, H₃NO₃S și H₂O₂. S-a demonstrat că leșierea cuprului din WPCB-uri cu dezmembrarea acestora, folosind sistemul H₃NO₃S-NaCl-H₂O₂ a fost o metodă eficientă și ecologică [9].

Pretratarea WPCBs-urilor folosind soluție de hidroxid de sodiu ca solvent în condiții de autoclavizare are ca rezultat o eficiență de îndepărtare a rășinii epoxidice, de pe suprafața deșeurilor, de 100%. În plus, procesul de leșiere selectivă a WPCBs utilizând soluție de clorură de amoniu și soluție tampon de amoniac, redusă cu ajutorul extractului de frunze de plantă *Cathantharus roseus*, deschide calea pentru generarea de nanoparticule de oxid de cupru. Nanoparticulele sintetizate sunt separate prin centrifugare repetată la 10000 rpm timp de 30 de minute folosind apă distilată sterilă, apoi uscarea lor într-un cuptor cu aer cald timp de 2 ore. Termorezistentul rezidual al WPCBs este tratat la 550 °C timp de 3 ore pentru a obține formele de carbon dorite și este caracterizat folosind spectroscopia Raman, FESEM-EDX. Formele de carbon măcinate sunt utilizate pentru sintetizarea membranei de alcool polivinilic (PVA) încapsulată în carbon folosind electrofilare, care își găsește aplicația în îndepărtarea coloranților [10].

În concluzie, în ceea ce privește metodele de dezmembrare a WPCB cu recuperarea metalelor, în special al cuprului, se poate afirma că metodele mecanico-fizice îmbogățesc o fracțiune din WPCBs în cupru, aproximativ 80%, deși cu o eficiență generală scăzută și o complexitate operațională redusă. Procesele pirometalurgice, pe de altă parte, prezintă un randament ridicat, dar suferă de o eficiență și

puritate scăzute a recuperării cuprului, ceea ce duce la un consum ridicat de energie și la costuri de întreținere a echipamentelor. În schimb, metodele hidrometalurgice, care implică leșierea metalelor prin sisteme acide sau alcaline, oferă o eficiență ridicată, în general depășind 95%, însă prezintă provocări semnificative de mediu din cauza deversării unor volume mari de ape uzate acide sau alcaline. Ulterior, bioleșierea și alte tehnologii emergente au înregistrat progrese, deși sunt încă la început. De multe ori, metodele fizice sunt combinate cu metodele chimice și electrochimice pentru o mai bună eficiență a procesului de dezmembrare a WPCBs cu recuperarea metalelor.

- ❖ *Act. 1.2. Analiza critică a datelor din literatură privind aspectele tehnice, economice și de mediu ale soluțiilor tehnologice de recuperare a Cu și de prelucrare termică a deșeurilor din plastic.*

Beneficiile economice și potențialul de piață al recuperării cuprului

Cuprul este nu doar o resursă strategică esențială ci și un material industrial, un factor semnificativ al creșterii economice și a investițiilor, al transformării și al diversificării activelor de rezervă. Beneficiile economice ale reciclării cuprului sunt substanțiale, facilitând atât circulația resurselor, cât și atenuarea poluării mediului. Odată cu creșterea costurilor mineritului de cupru și epuizarea treptată a resurselor globale, coroborate cu creșterea susținută a prețurilor la cupru, recuperarea cuprului din deșeurile electronice a apărut ca o alegere viabilă din punct de vedere economic [11]. Această abordare a reciclării nu numai că satisface o parte din cererea de cupru, dar reduce și dependența de minereul de cupru primar, încetinind astfel rata de epuizare a resurselor. Recuperarea metalelor de bază, cum ar fi cuprul și staniul, din deșeurile electronice nu numai că produce beneficii economice mai mari, dar se aliniază și mai favorabil cu dezvoltarea durabilă [12]. Această practică de „minerit urban” nu numai că generează valoare economică, dar și atenuază presiunea asupra depozitelor de deșeurii. Conținutul de cupru dintr-o tonă de WPCBs-uri este de 10-20 de ori mai mare decât cel dintr-o tonă de minereuri naturale, ceea ce indică o valoare excepțional de mare pentru reciclare. În Tabelul 1 de mai jos se face o analiză critică a aspectelor tehnice privind recuperarea Cu din WPCBs prin metode pirometalurgice și hidrometalurgice [6].

Tabelul 1. Analiza critică privind aspectele tehnice ale proceselor de piroliză și hidrometalurgice de recuperare a Cu din WPCBs.

Procese pirometalurgice			Procese hidrometalurgice		
Metoda de procesare	Eficiență recuperării Cu	Referințe	Metoda de procesare	Eficiență recuperării Cu	Referințe
Piroliză la 800°C timp de 20 de minute în atmosferă de argon.	Reziduu cu 91,7% conținut de Cu .	[13]	Pretratare combinată cu piroliză cu microunde și recuperarea Cu printr-un proces de leșiere acidă.	Randamentul total de recuperare a Cu poate ajunge la 96%.	[14]
Piroliză la 550°C timp de 120 min în vid.	Reziduu cu 99,5% conținut de Cu.	[15]	Utilizarea unei soluții alcaline de amoniac-sulfat de amoniu	În condiții optime de proces, eficiența de extracție a Cu a atins 100%.	[16]
Piroliză la 700°C în atmosferă de azot, urmată de separarea Cu, staniului și a altor metale din reziduu de piroliză prin concasare selectivă, cernere și alte metode fizice.	Randamentul total de recuperare a Cu este de 95%.	[17]	Leșiere într-o soluție de citrat de sodiu, urmată de electrodepunere directă, în timp ce soluția epuizată este reciclată înapoi în etapa de	După patru cicluri, eficiența de leșiere a Cu a atins 71%.	[18]

			leșiere.		
Pretratare prin concasare, combinată cu piroliza. Cu o dimensiune a particulelor de pretratare de 4 cm și o temperatură de piroliză de 330 °C.	Randamentul total de recuperare a Cu este de 92,38%.	[19]	În glicină 0,5 M, H ₂ O 1% v/v, o densitate a suspensiei de 20 g/l și temperatură ambiantă, se efectuează leșierea umedă a cuprului metalic.	Randamentul de extracție al Cu atinge 99,96%.	[8]

Reciclarea WPCBs constituie o componentă semnificativă a economiei, de exemplu, costul estimat al materiilor prime pentru cele 53,6 milioane de tone metrice de deșeuri electronice generate în 2019, ajungând la 57 de miliarde USD. Prin urmare, consolidarea mecanismelor de colectare și reciclare a deșeurilor electronice este crucială pentru economiile în curs de dezvoltare care se bazează pe minerale critice importate, cum ar fi cuprul, cobaltul și nichelul [6].

Evaluarea impactului asupra mediului al recuperării cuprului

Reciclarea WPCBs poate reduce semnificativ generarea de poluanți, combinând astfel principiile eficienței resurselor și sustenabilității mediului. Prin reciclare și reutilizare, cuprul poate circula continuu în economie, sporind eficiența utilizării resurselor și atenuând presiunea asupra mediului. Mai mult, utilizarea unor tehnici specializate de procesare permite rafinarea cuprului uzat în materiale de cupru de înaltă calitate, emisiile de poluanți din timpul acestui proces fiind semnificativ mai mici decât cele provenite din operațiunile miniere primare. În Tabelul 2 de mai jos se face o comparație între soluțiile tehnologice de recuperare a Cu, cu dezmembrare a WPCBs, (piroliza, bioleșiere și procese hidrometalurgice), din punctul de vedere al impactului asupra mediului [17].

Tabelul 2. Analiza critică privind aspectele economice și de mediu ale proceselor de piroliză, hidrometalurgice și biologice, de recuperare a Cu din WPCBs [6].

Metoda	Avantaje	Dezavantaje
Procese pirometalurgice	Eficiență ridicată, pot gestiona multe forme de WPCBs-uri	Consum ridicat de energie; procesul de incinerare generează gaze nocive cum ar fi dioxinele care provoacă poluarea aerului
Procese hidrometalurgice	Costuri reduse cu infrastructură; control avansat al proceselor	Produc cantități mari de ape reziduale; stabilitate scăzută a solvenților de leșiere; cost ridicat; consum ridicat de reactivi de extracție pentru unele procese
Procese de bioleșiere	Operare simplă; reducerea consumului de energie și a costurilor de operare, reducerea nevoii de forță de muncă calificată; reducerea poluării secundare; prietenoase cu mediul	Consumator de timp; necesită multă expertiză; procese lente;

În concluzie, putem spune că metodele mecanico-fizice îmbogățesc de obicei o fracțiune din WPCB în Cu, aproximativ 80%, deși cu o eficiență generală scăzută și o complexitate operațională redusă. Procesele pirometalurgice prezintă un randament ridicat, dar suferă de o eficiență și puritate scăzute a recuperării cuprului, ceea ce duce la un consum ridicat de energie și la costuri de întreținere a echipamentelor. În schimb, metodele hidrometalurgice, care implică leșierea metalelor prin sisteme acide sau alcaline, oferă o eficiență ridicată, în general depășind 95%, însă prezintă provocări semnificative de mediu din cauza deversării unor volume mari de ape uzate acide sau alcaline.

❖ *Act. 1.5. Elaborarea strategiei de cercetare bazată pe compararea datelor din literatură și a rezultatelor noastre preliminare disponibile înainte de proiect.*

Având în vedere compoziția complexă a WPCBs, potențialul economic al acestor surse secundare de cupru și materiale plastice, respectiv metodele de procesare din literatura de specialitate

analizate în cadrul obiectivului O.1.1., **strategia de cercetare** urmărește dezvoltarea direcțiilor de cercetare de mai jos, în concordanță cu planul proiectului de cercetare:

- I. Definirea cazurilor de referință pentru diferite subsisteme destinate producției de CuSO_4/Cu , procesarea fracției de plastic respectiv producerea de energie electrică.
- II. Elaborarea unui proces hidrometalurgic, cu soluție de leșiere regenerabilă, și definirea unei instalații experimentale adecvate și ușor scalabile care să permită dezmembrare a WPCBs-urilor în plastic și fracții bogate în Cu.
- III. Dezvoltarea unui proces electrochimic mediat pentru producția de CuSO_4/Cu cu regenerarea agentului de leșiere folosind sistemul redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- IV. Proiectarea, modelarea și simularea subsistemului de conversie a fracției de plastic în materiale combustibile pentru generarea de energie.
- V. Încorporarea modelului la scară largă a instalației de reciclare a WPCBs și al centralei electrice pe bază de combustibili fosili în configurații noi de proces cu capacități de operare flexibile.
- VI. Estimarea performanțelor economice și a impactului asupra mediului al configurațiilor noi de proces și compararea lor cu cazurile de referință.

- ❖ *Act. 1.6. Proiectarea aplicațiilor software pentru controlul proceselor și achiziția de date respectiv imprimarea 3D a componentelor necesare instalațiilor experimentale.*

Aplicația software pentru controlul potențostatului și implicit a procesului electrochimic, respectiv pentru achiziția datelor experimentale a fost dezvoltată în software-ul specific ingineriei de proces MATLAB, aplicația având următoarele elemente:

- Interfața grafică utilizator
- Diagrama bloc

Din Fig. 1. se poate observa că interfata grafică este compusă din două părți majore:

- Zona de programare a experimentului
- Zona de afisare grafică a datelor achizitionate

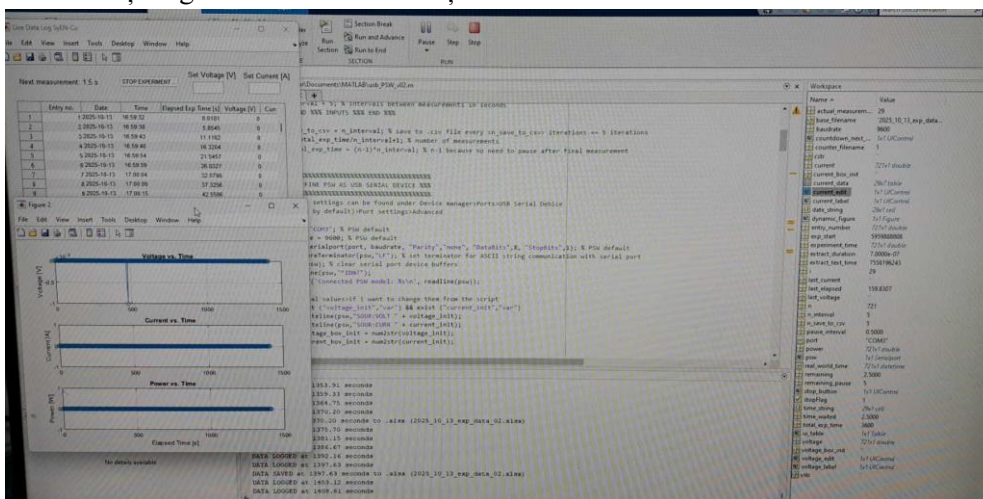


Fig. 1. Interfața aplicației software pentru controlul potențiostatului și achiziția datelor experimentale.

Zona de afișare grafică a datelor achiziționate include 3 grafice de tip XY, în care avem variația valorilor parametrilor de operare în timp real. Printre parametrii înregistrați se enumeră, tensiunea la borne, intensitatea curentului electric respectiv puterea totală consumată de reactorul electrochimic. Programul fiind dezvoltat și simulat în MATLAB are avantajul că poate fi ușor integrat/conectat și cu alte aplicații software cum este Excel și pot fi definite și moduri de operare dinamice. Zona de

programare a experimentului permite setarea valorilor maxime pentru intensitatea curentului electric respectiv tensiunii la borne în funcție de care poate fi setat modul de lucru galvanizat/potentiostat. Această zonă include și un tabel în care sunt centralizate datele experimentale, tabel care ulterior este salvat în format Excel.

Pentru dezmembrarea WPCBs-urilor a fost conceput un reactor chimic cu tambur rotativ perforat (Fig. 2. a.) care, prin dizolvarea părților metalice accesibile, conduce la desfacerea deșeurii și face posibilă separarea materialelor plastice de placa de bază fără componente electronice (CE). Sunt prezentate toate elementele componente imprimate 3D ale instalației de dezmembrare a WPCBs-urilor prin leșiere, precum cuva reactorului de leșiere, tamburul rotativ perforat respectiv sistemul de angrenare ale tamburului. De asemenea, au fost obținute prin imprimare 3D elementele din instalația experimentală a procesul electrochimic mediat dezvoltat pentru producția de CuSO_4/Cu cu regenerarea agentului de leșiere folosind sistemul redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. În Fig. 2. b. sunt prezentate reactorul electrochimic compartimentat cu camera de distribuție ale electrolitului, rama membranei schimbătoare de ioni.

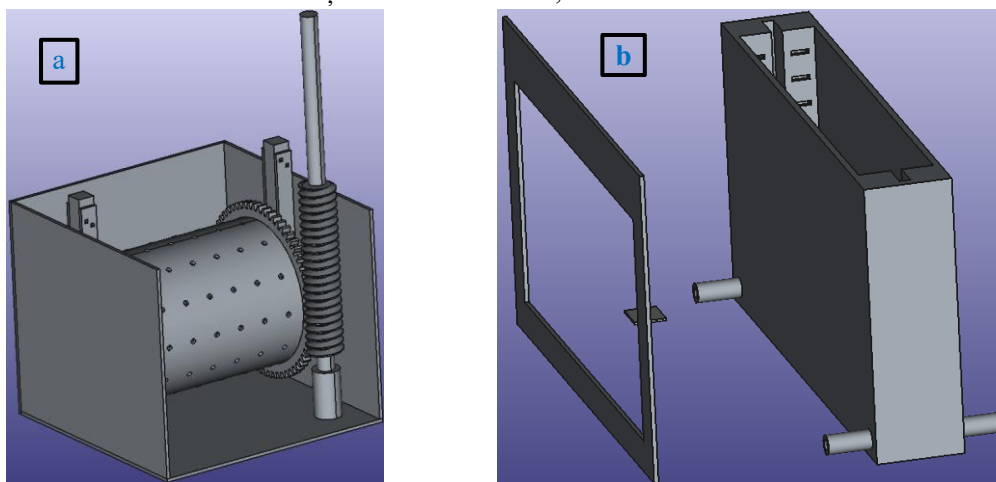


Fig. 2. Modelele 3D ale unor elemente componente ale instalațiilor experimentale dezvoltate în FreeCAD.

Proiectarea și dimensionarea parametrică a acestor utilaje cheie s-a realizat utilizând programul FreeCAD 0.19 care permite și ridicarea la scară a utilajului. Toate componentele necesare instalațiilor experimentale au fost imprimate folosind filamentul PLA respectiv ABS care au rezistență mecanică și chimică adecvata condițiilor de lucru. Pentru generarea Gcode-ului au fost utilizate software-le Bambu Studio și Voxelizer 3, care sunt specifice imprimantelor 3D Bambu Lab H2D respectiv Zmorph VX.

2. O.1.2. Identificarea celor mai adecvate cazuri de referință pentru a fi comparate cu conceptele de proces SyEN-Cu.

❖ *Act. 1.3. Stabilirea modelelor FFPP care pot fi integrate în conceptele de proces SyEN-Cu.*

Configurațiile instalațiilor care urmează să fie integrate în conceptul de proces SyEN-Cu au luat în considerare configurații de centrale electrice cu co-ardere directă a cărbunelui și a biomasei (i.e., rumeguș) pentru producerea de energie electrică, cu și fără captarea carbonului. Sistemul fără captarea carbonului produce 1000 MW de energie electrică, în timp ce cel cu integrarea captării carbonului generează 800 MW de energie electrică. Proprietățile materiilor prime, cărbune și rumeguș, sunt prezentate în Tabelul 3:

Tabelul 3. Compoziția și proprietățile termice ale cărbunelui și rumegușului.

	Cărbune	Rumeguș
	8,1	42
Analiză proximală (% uscat)	57,3	18,97
	28,51	80,05
	14,19	0,98
	100	100
Analiză elementară (% uscat)		

Cenusă	14,19	0,98
Carbon	72,04	49,2
Hidrogen	4,08	5,99
Azot	1,67	0,82
Clor	0,01	0
Sulf	0,65	0,03
Oxygen	7,36	42,98
Total	100	100
HHV (MJ/kg uscat)	28,7	19,44
LHV (MJ/kg uscat)	27,8	18,11

Centrala electrică cu co-ardere a biomasei este alcătuită din următoarele componente principale: unitate de uscare a biomasei, desulfurare a gazelor de ardere, unitate de eliminare a gazelor acide, uscare și comprimare a CO₂. În studiile de caz privind captarea dioxidului de carbon, eliminarea acestuia se realizează prin absorbție gaz-lichid utilizând metil-di-etanolamină (MDEA). Parametrii de proiectare și ipotezele utilajelor sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabelul 4. Parametrii de proiectare și ipotezele utilajelor.

Utilaj	Specificații
Uscarea rumegușului	Preîncălzire: abur 3 bar/250 °C Uscare: abur 2 bar/200 °C Cădere de presiune: 1 bar
Prelucrarea combustibilului	0,5% din energia termică LHV a materiei prime
Bloc energetic	Cazan pentru combustibil pulverizat Aer principal/secundar: 30%/70% Pierdere de căldură: 0,75% Cădere de presiune: 0,15 bar
Ciclu de abur	Subcritic: 170 bar/540 °C O supraîncălzire intermediară: 39 bar/540 °C Supercritic: 290 bar/582 °C Două supraîncălziri intermediare: 75 bar/580 °C and 20 bar/580 °C
Tratarea gazelor de ardere	Desulfurarea gazelor de ardere cu calcar Eficiență de îndepărtare Sox: 98-99%
AGR inclusiv consumul de energie pentru regenerarea solventului	MDEA (doar pentru instalația de captare a carbonului) 3000 kJ/kg CO ₂
Prelucrarea CO₂ captat (comprimare și eliminarea apei)	Presiune finală: 120 bar Deshidratare cu tri-ethylene-glycol (TEG)
Presiunea condensatorului	46 mbar
Temperatura apei de răcire	15 °C
ΔT_{min} schimbător căldură	10 °C
Cădere presiune în schimbătorul de căldură	1-3%

Schema diagramei de proces este prezentată Fig. 3. în pentru varianta fără captare CO₂ respectiv în Fig. 4. pentru cazul de studiu cu captare de CO₂ în postcombustie.

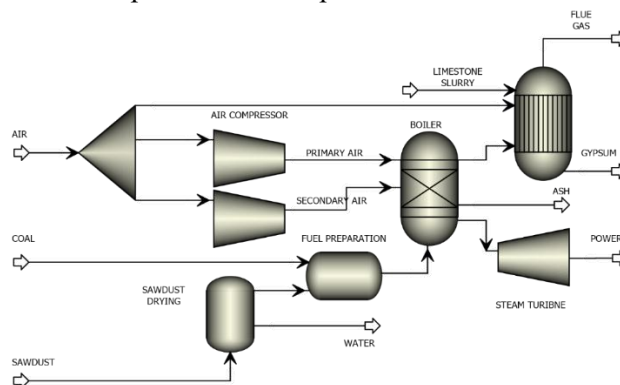


Fig. 3. Diagrama de proces pentru o centrală electrică pe cărbune fără captare CO₂.

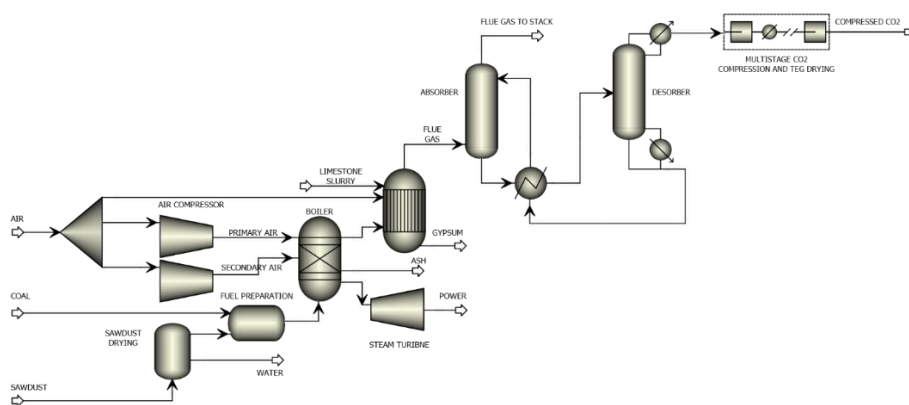


Fig. 4. Diagrama de proces pentru o centrală electrică pe cărbune cu captare CO₂ pe bază de MDEA.

❖ *Act. 1.4. Identificarea celor mai potrivite cazuri de referință cu care urmează să fie comparate configurațiile noi de proces.*

Procesul de piroliză a fracției de plastic

Cazul de referință pentru piroliza fracției de plastic a fost ales pe baza lucrării lui Zhou et al. [20], având în vedere două scenarii pentru piroliza a 40 kt/an de deșeuri plastice la 400 °C și 700 °C. Compoziția rezultată pentru motorină și benzină obținute prin piroliza deșeurilor plastice în Scenariul 1 este prezentată în Tabelul 5, iar în Scenariul 2 s-au produs 17 kt/an negru de fum și 12.6 kt/an gaz natural.

Tabelul 5. Compozițiile de motorină și benzină obținute prin simulare cu Aspen Plus [20].

Categorie	Compus în model	Conținut (% masic)	
		Motorină 1,69×10 ⁴ t/an	Benzină 1,34×10 ⁴ t/an
C1–5 alcani	Metan (CH ₄)	0,034	0,050
C5–10 alcani	Octan (C ₈ H ₁₈)	9,5	36,5
C10–20 alcani	Pentadecan (C ₁₅ H ₃₂)	41,8	4,48
C20 ⁺ alcani	Heneicosan (C ₂₁ H ₄₄)	24,9	0,059
C1–5 alcani	Propenă (C ₃ H ₆)	0,038	0,17
C5–10 alcani	Pentenă (C ₅ H ₁₀)	1,54	12,0
C10–20 alcani	Undecenă (C ₁₁ H ₂₂)	8,43	7,65
C20 ⁺ alcani	Heneicosenă (C ₂₁ H ₄₂)	3,14	0,006
Alifaticice ciclice	Metilciclohexan (C ₇ H ₁₄)	2,21	12,1
Benzeni	Toluen (C ₇ H ₈)	4,46	23,7
Hidrocarburi aromatice policiclice	Naftalen (C ₁₀ H ₈)	3,89	3,34
Cocs	C	0,016	-

Datele anuale de intrare și ieșire pentru cele două scenarii de piroliză a deșeurilor plastice modelate Zhou et al. [20] sunt prezentate în Tabelul 6. Cantități similare de materiale și energie au fost consumate în ambele Scenarii 1 și 2. Scenariul 1 a înregistrat un consum energetic al apei de răcire de 4,2×10⁷ MJ/an pentru condensarea combustibililor lichizi, în timp ce 9,90×10⁴ t/an de apă potabilă și 1,57×10⁷ MJ/an de abur au fost utilizate pentru spălarea și uscarea deșeurilor plastice. Aceeași cantitate de ape uzate a fost observată în Scenariul 2 datorită consumului de apă de spălare. În plus, ambele scenarii au evacuat CO₂ și deșeuri solide, însă, per total, cantități mai mari au fost generate în Scenariul 1 comparativ cu Scenariul 2.

Tabelul 6. Datele anuale de intrare și ieșire pentru cele două scenarii simulate pentru piroliza deșeurilor plastice [20].

		Unitate	Scenariul 1	Scenariul 2
Intrare	Deșeuri plastice	t	3,96×10 ⁴	3,96×10 ⁴
	Electricitate	MJ	3,48×10 ⁶	3,65×10 ⁶

Ieșire	Apă de răcire	MJ	4,20×10 ⁷	-
	Tap water	t	-	9,90×10 ⁴
	Abur	MJ	-	1,57×10 ⁷
	Transport	t km	2,38×10 ⁶	2,38×10 ⁶
	Motorină	t	1,53×10 ⁴	-
	Benzină	t	1,21×10 ⁴	-
	CO ₂	t	2,13×10 ⁴	1,15×10 ⁴
	Deșeuri solide	t	5,24×10 ³	3,76×10 ³
	Negru de fum	t	-	1,70×10 ⁴
	Gaz natural	t	-	1,26×10 ⁴
	Ape reziduale	t	-	9,90×10 ⁴

Centrală electrică pe combustibili fosili

Cazul de referință s-a bazat pe lucrarea publicată de Fogarasi și Cormos [21] și a avut în vedere o centrală pe combustibili fosili și biomasă, cu și fără captarea CO₂. Autorii au realizat o evaluare tehnică în care puterea electrică brută a fost menținută, pentru toate studiile de caz, la 1086 MW_e fără captare și la 908 MW_e cu captare. Indicatorii globali de performanță ai instalației pentru cazurile fără captare a CO₂ din

Tabelul 7 arată că eficiența electrică netă a rămas aproape constantă, ~43%, pe măsură ce ponderea rumegușului a variat între 0-100%, însă pentru a obține aceeași putere utilizând 100% rumeguș a fost necesar un debit de combustibil mult mai mare și un necesar ridicat de uscare. Puterea auxiliară a crescut cu ~50%, ceea ce a determinat o ușoară creștere a emisiilor specifice de CO₂ per MWh, efect dominat de consumul intern mai ridicat, nu de diferențele de conținut de carbon ale combustibilului.

Tabelul 7. Indicatori globali ai performanței instalației pentru diferite compoziții ale materiei prime fără captare CO₂ [21].

Date principale ale instalației	Unitate	Caz 1	Caz 2	Caz 3	Caz 4	Caz 5
Debit combustibil (a.r.)	kg/h	335800	367000	405000	453000	510000
LHV combustibil (a.r.)	MJ/kg	25353,38	23029,5	20705,62	18381,74	16057,86
Energia LHV termică a materiei prime (A)	MWth	2364,91	2353,96	2343,12	2336,09	2309,46
Puterea turbinei cu abur	MWe	1086,12	1086,12	1086,12	1086,12	1086,12
Putere electrică brută (B)	MWe	1086,12	1086,12	1086,12	1086,12	1086,12
Procesarea combustibilului (0.5% A)	MWe	11,82	11,77	11,72	11,68	11,55
Uscarea biomasei (WTA)	MWe	0	10,18	21,14	35,34	50,84
Consumul de putere al insulei de putere	MWe	47,24	46,55	45,98	45,40	44,40
Consumul total de putere auxiliară (C)	MWe	59,07	68,51	78,83	92,42	106,79
Putere electrică netă (D = B – C)	MWe	1027,06	1017,62	1007,29	993,70	979,34
Eficiență electrică brută (B/A×100)	%	45,93	46,14	46,35	46,49	47,03
Eficiență electrică netă (D/A×100)	%	43,43	43,23	42,99	42,54	42,41
Emisii specifice CO ₂	kg/MWh	797,75	806,54	817,33	833,91	846,60

Tabelul 8 prezintă rezultatele pentru captarea post-ardere, unde puterea netă scade la 754-799 MW, iar eficiența netă la ~33% în toate cazurile, în principal din cauza devierii aburului pentru regenerarea solventului/TEG. Indiferent de aceste penalități de eficiență, performanța a rămas relativ insensibilă la ponderea rumegușului, în timp ce ratele de captare s-au menținut peste 90%.

Tabelul 8. Indicatori globali ai performanței instalației pentru diferite compoziții ale materiei prime cu captare CO₂ [21].

Date principale ale instalației	Unitate	Caz 1	Caz 2	Caz 3	Caz 4	Caz 5
Debit combustibil (a.r.)	kg/h	335800	367000	405000	453000	510000
LHV combustibil (a.r.)	MJ/kg	25353,38	23029,5	20705,62	18381,74	16057,86
Energia LHV termică a materiei prime (A)	MWth	2364,91	2353,96	2343,12	2336,09	2309,46
Puterea turbinei cu abur	MWe	907,1	908,01	908,79	909,26	911,31
Putere electrică brută (B)	MWe	907,1	908,01	908,79	909,26	911,31

Procesarea combustibilului (0.5% A)	MWe	11,82	11,77	11,72	11,68	11,55
Uscarea biomasei (WTA)	MWe	0	10,18	21,14	35,34	50,84
Consumul de putere al insulei de putere	MWe	47,99	48,06	48,21	48,51	48,53
Consumul total de putere auxiliară (C)	MWe	48,57	47,89	47,31	46,74	45,74
Putere electrică netă (D = B – C)	MWe	108,4	117,9	128,4	142,3	156,7
Eficiență electrică brută (B/A×100)	%	798,7	790,1	780,4	767	754,7
Eficiență electrică netă (D/A×100)	%	38,36	38,57	38,79	38,92	39,46
Emisii specifice CO ₂	kg/MWh	33,77	33,56	33,31	32,83	32,68
Date principale ale instalației	Unitate	90,37	90,37	90,37	90,36	90,36
Debit combustibil (a.r.)	kg/h	88,4	88,9	89,9	92,2	93,1

Cazul de referință pentru instalația de reciclare WPCBs

În acest scop au fost alese din literatura de specialitate procesul și instalația de reciclare a WPCBs prezentate în studiul publicat de Torrubia și colaboratorii [22]. Este un studiu comprehensiv care evaluează performanța procesului de obținere a Cu folosind o rută pirometalurgică de procesare a 20t/h WPCBs respectiv 10t/h WPCBs amestecat cu 10t/h deșeu electronic bogat în Cu. Deși metoda pirometalurgică este predominantă în această variantă tehnologică, procesul include subsisteme cheie, similare cu cele dezvoltate în cadrul acestui proiect de cercetare, precum: subsistemul pentru procesarea electrochimică a fracțiilor bogate în Cu, subsistem pentru valorificarea fracției de plastic prin combustie, subsistem pentru integrarea surselor de energie regenerabilă în producția electrochimică a H₂ care este utilizat în instalația de reciclare WPCBs. Rezultatele au fost obținute prin modelarea și simularea procesului în FactSage și HSC Chemistry care sunt aplicat software des utilizate în acest domeniu de cercetare. În plus autorii au evaluat acest caz de referință și din punct de vedere al ciclului de viață (LCA) folosind OpenLCA. Gradul de recuperare al cuprului este de 95% și rezultatele au arătat că amprenta de carbon a producției de Cu a fost redusă cu 71–96% în scenariul convențional (0,3–0,5 kg-CO₂-echivalent/kg-Cu) și cu 93–97% în scenariul H₂ verde (0,1–0,2 kg-CO₂-echivalent/kg-Cu) comparativ cu producția primară. Cu toate acestea, utilizarea H₂ produs cu energie electrică din rețea a dus la o creștere semnificativă a amprente de carbon, depășind chiar scenariul convențional. Astfel, integrarea surselor de energie regenerabilă este crucială pentru realizarea unei producții secundare de Cu cu emisii reduse, contribuind la o aprovizionare cu metale mai curată pentru tranziția energetică [22].

3. O.2.1. Dezvoltarea procesului de dezmembrare a WPCBs-urilor și a MERP pentru producția de CuSO₄/Cu cu regenerarea agentului de leșiere folosind sistemul redox $SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$.

❖ *Act. 1.7. Efectuarea de studii experimentale pentru a evalua și în cele din urmă a modela tehnica inovatoare de dezmembrare a WPCBs-urilor în plastic și fracții bogate în Cu.*

Tehnica inovatoare de dezmembrare a WPCBs-urilor în fracții plastice și fracții bogate în Cu a implicat utilizarea sistemul redox $SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$, ca agent de leșiere regenerabil în cadrul MERP, pentru dizolvarea metalelor de pe suprafața WPCBs. Deoarece procesul este eterogen, în vederea intensificării transferului de masă, și implicit a vitezei de dizolvare ale metalelor, s-a recurs la utilizarea reactorului discontinuu cu tambur rotativ perforat prezentat în Fig. 2. a. și Fig. 6. Acest sistem are avantajul că, pe lângă facilitarea interacțiunii dintre oxidantul din soluție și metalele din deșeu, creează și o mișcare dinamică a deșeurilor în tambur ce generează solicitări mecanice care contribuie la dezmembrarea materialul. În cadrul studiilor experimentale au fost utilizate probe de WPCBs de 40g având compoziția din Tabelul 9. și de pe care au fost îndepărtate manual radiatoarele de Al, șuruburile și bateriile.

Tabelul 9. Compoziția procentual masică a probelor de WPCBs.

Cu	Au	Ag	Zn	Ni	Pb	Sn	Fe	Metale	Plastic	CE	Placa de bază fără CE
----	----	----	----	----	----	----	----	--------	---------	----	-----------------------

21,99	0,03	0,09	1,05	1,54	0,38	2,8	0,33	28,21	30,49	8,13	33,17%
-------	------	------	------	------	------	-----	------	-------	-------	------	--------

Studiile experimentale au fost realizate conform datelor din Tabelul 10 și au vizat evaluarea influenței concentrației de oxidant (C_{ox}) și a raportului solid:lichid (RSL) asupra performanței procesului de dezmembrare în fracții plastice și fracții bogate în Cu. Pentru a determina eficiența de utilizare a oxidantului modificarea RSL a fost efectuată doar prin modificarea volumului soluției de leșiere și fără a modifica cantitatea de oxidant utilizat. Rezultatele indică o creștere a gradului de dizolvare al metalelor cu creșterea concentrației de oxidant și scăderea RSL indiferent de cantitatea de oxidant utilizat. Această tendință se poate observa și în cazul gradului de dezmembrare al deșeurilor (G_{dez}) care atinge valoarea maximă la concentrația oxidantului de 0,95M și RSL 1:10. În aceste condiții de lucru are loc dezmembrarea completă a probelor de WPCBs deși gradul de dizolvare al metalelor este doar de 77%. Acest rezultat evidențiază importanța tamburului rotativ care în paralel cu dezmembrarea chimică realizează prin intermediul interacțiunilor mecanice dintre deșeu și tambur și o dezmembrare mecanică a WPCBs. Astfel, chiar dacă o parte din metale rămâne nedizolvată (cca. 23-46%) și acumulată în cuva reactorului, dezmembrarea totuși este destul de avansată ($G_{dez} > 80\%$). Valorile randamentului de dizolvare (R_{diz}) și a consumului specific de oxidant (CS_{ox}) arată că dezmembrarea completă a de WPCBs are loc cu aproape cele mai bune performanțe și din punct de vedere al utilizării a oxidantului.

Tabelul 10. Parametri de operare și de performanță pentru experimentele de dezmembrare a WPCBs.

Proba WPCBs	$mNa_2S_2O_8$ g	V ml	C_{ox} M	RSL g:ml	G_{diz}	R_{diz} %	G_{dez}	CS_{ox} kg $Na_2S_2O_8$ /kg metal dizolvat
40		400	0,32	1:10	29,09	38,08	34,18	9,42
	30	700	0,18	1:17.5	24,60	32,24	28,19	11,14
		1000	0,13	1:25	19,11	25,35	15,67	14,33
		400	0,63	1:10	49,02	31,71	75,88	11,17
	60	700	0,36	1:17.5	44,58	28,95	68,77	12,29
		1000	0,25	1:25	41,05	26,97	41,10	13,35
		400	0,95	1:10	77,23	33,79	100	10,64
	90	700	0,54	1:17.5	65,11	28,41	92,85	12,62
		1000	0,38	1:25	53,55	23,34	81,40	15,35

De asemenea, s-a efectuat modelarea procesului folosind modulul CFD (Computer Fluid Dynamics) din cadrul programului Comsol Multiphysics pentru a evalua pofilele de curgere și hidrodinamica reactorului de leșiere. Așa cum se poate observa din Fig. 11. curgerea este cea mai intensă în apropierea peretelui tamburului perforat și neglijabilă în centrul tamburului respectiv în cuva reactorului de leșiere. Din acest motiv, la tamburul rotativ perforat vor fi adăugați promotori de turbulență pentru a intensifica curgerea respectiv dezmembrarea deșeurilor.

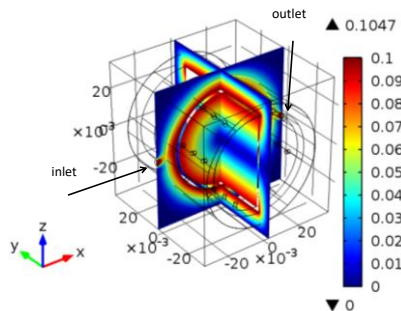


Fig. 5. Profilele de curgere în reactorul de leșiere pe baza simulărilor din Comsol Multiphysics.

- ❖ *Act. 1.8. Construirea cu cele mai potrivite echipamente a subsistemelor cheie pentru producerea CuSO_4/Cu și regenerarea agentului de leșiere folosind sistemul redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$*

Subsistemul utilizat pentru dezmembrarea WPCBs în fracții plastice și fracții bogate în Cu, Fig. 6., a fost compus din reactorul chimic discontinuu cu tambur rotativ perforat cu volum de 1.2 L. Antrenarea tamburului la o turație constantă de 200 rpm s-a realizat cu un agitator mecanic DLAB OS40. Acest subsistem a fost operat la temperatura camerei, durata experimentelor fiind de 2 ore. Pe lângă dezmembrarea WPCBs acest subsistem produce o soluție de CuSO_4 cu puritate de 90% prin leșierea deșeurii în prezența sistemului redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Pentru dizolvarea Cu din plăcile de WPCBs fără CE, obținute în etapa de decopertare cu H_2SO_4 conc., a fost dezvoltat subsistemul din Fig. 7 care implică un proces discontinuu de leșiere în prezența sistemului redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Reactorul chimic cu manta de încălzire este confecționat din sticlă și are volumul de 150 ml. Termostatul cu ulei a furnizat agentul termic de încălzire pentru efectuarea studiilor de *producere a CuSO_4* la diferite temperaturi cuprinse în domeniul 35-55 °C respectiv turații între 100-500 rpm asigurate de agitatorul mecanic DLAB OS40.

Fig. 6. Subsistemul pentru dezmembrarea WPCBs în fracții plastice și fracții bogate în Cu.



Fig. 7. Subsistemul pentru producerea CuSO_4 folosind sistemul redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.



În cazul procesului electrochimic mediat (MERP) instalația experimentală a fost construită dintr-un potențiostat PSW 30-72 pentru controlul procesului electrochimic, două pompe Masteflex cu roți dințate pentru vehicularea electrolitului. Reactorul electrochimic compartimentat a fost prevăzut cu o membrană schimbătoare de cationi, catod din oțel inoxidabil și anod de plumb. În conceperea experimentelor, parametrii de operare respectiv valoarea acestora a fost stabilită astfel încât rezultatele să releve performanța procesului elaborat.



Fig. 8. Subsistemul pentru producerea CuSO_4/Cu și regenerarea agentului de leșiere.

- ❖ *Act. 1.9. Stabilirea celor mai adecvate condiții de funcționare pentru dizolvarea Cu folosind sistemul redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$*

Studiile experimentale au fost realizate conform datelor din Tabelul 11 și descrierea de la *Act. 1.8.* cu scopul de a evalua influența concentrației de oxidant (C_{ox}), temperaturii de lucru respectiv

intensității de agitare asupra performanței procesului de dizolvare a Cu folosind sistemul redox $SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$. Așa cum era de așteptat, creșterea concentrației de oxidant accelerează procesul de dizolvare la toate turațiile și temperaturile de lucru. Aceeași influență a fost identificată și în cazul temperaturii de lucru, motiv pentru care viteza medie de dizolvare are valoare cea mai ridicată la temperatura de 55 °C respectiv concentrația de 0,6M. Prin urmare și gradul de dizolvare al cuprului atinge valoarea maximă de 37% în acest condiții de operare. În schimb randamentul de dizolvare este de 78% față de valoare maxima de 90% atins în cadrul experimentului nr. 2. Astfel, putem afirma că cele mai adecvate condiții pentru dizolvarea Cu sunt cele din experimentului nr. 2 deoarece cantitatea de Cu dizolvat este de aproape 3 ori mai mare în aceeași perioadă de timp decât în cadrul experimentului nr. 4.

Tabelul 11. Valoarea parametrilor de operare și de performanță pentru dizolvarea Cu folosind sistemul redox $SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$.

Nr.	Temperatura	$C_{Na_2S_2O_8}$	n	G_{diz}	R_{diz}	Viteza medie de dizolvare
	°C	M	rpm	%	%	mg/cm ² h
1	35	0,2	300	10,90	63,54	93,8
2	55	0,2	300	15,04	90,55	133,7
3	35	0,6	300	24,58	49,66	220
4	55	0,6	300	37,43	77,98	345,5
5	35	0,4	100	15,36	46,54	137,4
6	55	0,4	100	23,17	67,56	199,5
7	35	0,4	500	20,83	63,66	188
8	55	0,4	500	28,77	87,20	257,6
9	45	0,2	100	10,38	62,99	93
10	45	0,6	100	24,93	52,13	230,9
11	45	0,2	500	14,10	84,96	125,5
12	45	0,6	500	34,96	71,21	315,5
13	45	0,4	300	23,30	73,74	217,8
14	45	0,4	300	23,61	72,72	214,8
15	45	0,4	300	23,32	74,57	220,2

❖ *Act. 1.10. Analiza comparativă a performanțelor procesului de electroextracție a Cu și/sau de regenerare a agentului de leșiere pe diferite tipuri de electrozi.*

Au fost comparate două tipuri de sisteme electrochimice concepute pentru electroextracția Cu din fracțiile bogate în Cu obținute în etapa de dezmembrare a WPCBs. În primul sistem experimental reactorul electrochimic (RE) este constituit dintr-un anod de coș perforat de Pb în care sunt introduse bucățile tăiate de WPCBs și amestecate cu granule de grafit (colector de curent) respectiv o placă de oțel inoxidabil cu rol de catod, toate fiind imersate într-o soluție apoasă 2M de H_2SO_4 utilizată ca electrolit. Dizolvarea anodică și depunerea catodică are loc în regim galvanostatic cu o durată de 25 de ore. Al doilea sistem este format dintr-un RE compartiment cu membrana schimbătoare de cationi. Electrozii sunt plan paraleli și compacți, catodul fiind confecționat din oțel inoxidabil iar anodul din plumb. RE este legat în serie cu reactorul chimic discontinuu cu tambur rotativ perforat ce conține probele de WPCBs pretratate. Operarea sistemului și în acest caz are loc în regim staționar și galvanostatic la temperatura camerei. Pe baza rezultatelor obținute și prezentate în detaliu prin participarea la conferința menționată la Act. 1.19. se poate concluziona că varianta cu electrozi plan paraleli este mai performantă decât sistemul cu coșul de Pb din următoarele motive: (i) randamentul de extracție al Cu este de aproape

la fel în ambele variante de operare deși în cazul sistemului cu electrozi plan paraleli durată de procesare este de 10 ori mai mică; (ii) randamentul de curent este mai ridicat pentru al doilea sistem; (iii) depozitul de Cu obținut cu al doilea sistem de electrozi nu trebuie rafinat deoarece are o puritate peste 99%; (iv) al doilea sistem este mult mai flexibil și ușor de ridicat la scară decât sistemul cu electrodul de coș de Pb.

4. O.2.2. Investigarea performanței și flexibilității MERP pentru sinteza simultană a agentului de leșiere și producerea de CuSO_4/Cu .

❖ *Act. 1.11. Modelarea matematică a subsistemelor dezvoltate pentru a promova încorporarea lor în modulul experimental la scară de laborator construit pentru MERP integrat.*

Modelarea și optimizarea procesului de dizolvare a cuprului a fost efectuată prin aplicarea unui design Box-Behnken respectiv metoda statistică a analiza varianței (ANOVA). Pe baza datelor experimentale prezentate în Tabelul 11 au fost analizate modele polinomiale de ordinul doi (metoda suprafeței de răspuns) pentru a stabili dependența și influența temperaturii, concentrației și intensității de agitare asupra gradului de dizolvare a cuprului (Y_1), randamentului de dizolvare (Y_2) și vitezei de dizolvare (Y_3). Modele au avut o potrivire excelentă ($R^2 > 0,98$) și au condus la următoarele expresii:

$$Y_1 = 23,4 + 4,088A + 8,937B + 3,1C + 2,175AB + 0,05AC + 1,6BC - 0,237A^2 - 1,188B^2 - 1,113C^2$$

$$Y_2 = 73,667 + 12,5A - 6,387B + 9,738C + 0,3AB + 0,6AC - 0,725BC - 2,396A^2 - 0,821B^2 - 5,021C^2$$

$$Y_3 = 217,6 + 37,138A + 83,237B + 28,225C + 21,4AB + 1,875AC + 13,025BC - 7,475A^2 - 11,875B^2 - 14,5C^2$$

Variabilele codificate utilizate în modelare au fost definite prin relațiile: $A = (\text{Temp.} - 45)/10$; $B = (\text{Conc.} - 0,4)/0,2$; $C = (\text{Agit.} - 300)/200$. Analiza ANOVA a confirmat că modelele sunt semnificative statistic ($p\text{-value} < 0,001$) iar rezultatele relevă că temperatura și concentrația oxidantului au influența cea mai puternică asupra procesului de dizolvare. Intensitatea agitării are un impact pozitiv asupra performanței procesului dar mai moderat față de celelalte două mărimi de operare. Astfel, condițiile optime de dizolvare sunt la temperatura de 55°C , concentrația de oxidant de $0,6\text{M}$ și turația de 500rpm .

Pentru a defini varianta optimă de electrod pentru MERP integrat, au fost modelate din punct de vedere al distribuției de curent și variației grosimii depozitului de Cu două tipuri de electrozi: (i) electrodul plan paralel perforat respectiv (ii) electrodul plan paralel compact. Rezultatele simulărilor, Fig. 9., obținute în Comsol Multiphysics indică o distribuție mai uniformă a densității de curent în cazul electrodului compact.

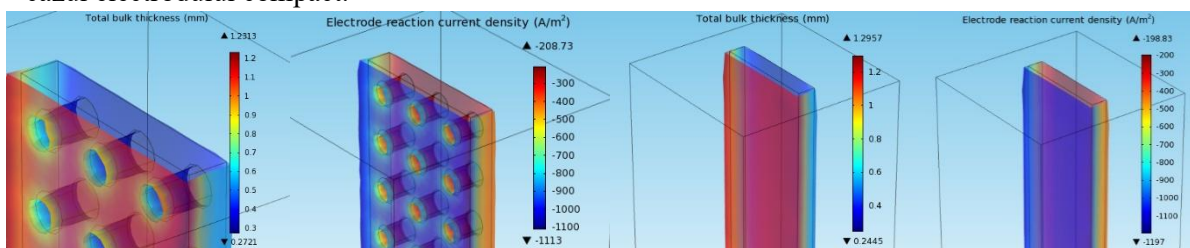


Fig. 9. Distribuția de curent și variația grosimii depozitului de Cu pe diferite tipuri de electrozi.

Gradul de neuniformitate mai pronunțat în cazul electrodului perforat se poate observa și în cazul depozitului format având o grosime variabilă pe suprafața electrodului, ceea ce ar putea conduce la un depozit pulverulent și neaderent. Din acest motiv s-a optat pentru utilizarea electrodului plan paralel compact în cadrul modulului experimental la scară de laborator construit pentru MERP integrat.

❖ *Act. 1.12. Evaluarea influenței parametrilor de funcționare cheie și impactul funcționării flexibile asupra performanței MERP integrat folosind simultan toate subsistemele dezvoltate.*

Rezultatele experimentale privind influența parametrilor de funcționare cheie și impactul operării flexibile asupra performanței MERP integrat, folosind simultan toate subsistemele dezvoltate, sunt prezentate în Tabelul 12. Au fost utilizate două tipuri de materiale catodice, două

debite de electrolit respectiv trei densități de curent iar durata experimentelor a fost de aproximativ 30 min. Procesul a fost operat în regim galvanostatic dar într-un regim cvasi dinamic pentru a studia impactul flexibilității și a capacității de producție variabile în timp. Astfel, la fiecare debit, densitatea de curent a fost crescut treptat din zece în zece minute de la cea mai mică la cea mai mare valoare din domeniul utilizat. Depunerea Cu a fost îmbunătățită prin utilizarea unui electrolit de CuSO_4 cu concentrația de 30 g/l Cu^{2+} . Din acest motiv formarea depozitului de Cu a fost realizat cu performanțe ridicate indiferent de varianta de operare. Viteza medie de depunere a Cu respectiv randamentul de curent catodic, determinate pe întreaga perioadă de lucru, sunt foarte ridicate chiar și în condițiile în care densitatea de curent are valori foarte mari și se modifică periodic.

Tabelul 12. Date experimentale privind performanța MERP integrat.

Material catodic	Debit	A	i	t	E _b	Cu _{depus}	grosime depozit	viteza medie de depunere	η _f	W
	mL/min	cm ²	A/m ²	s	V	g	μm	μm/h	%	kWh/kg
Aluminiu	50	200	250	720	2.28	4.866	27.15	51.34	99.04	3.22
			400	564	3.64					
			550	620	4.66					
	100		250	709	1.93	4.826	26.93	51.45	99.36	2.67
			400	571	3.18					
			550	604	3.77					
Oțel inoxidabil	50		250	613	5.61	4.837	26.99	50.95	97.31	4.04
			400	664	3.00					
			550	630	4.47					
	100		250	629	4.54	4.906	27.38	52.23	98.86	3.33
			400	634	2.54					
			550	624	3.90					

Consumul specific de energie (W) este parametrul de performanță cel mai important și conform datelor obținute evidențiază că procesul MERP operat flexibil decurge cel mai eficient pe catodul de aluminiu la debitul de 100 ml/min. Studiul experimental a demonstrat că procesul nu doar că este eficient dar în același timp conduce la formarea unui depozit de Cu aderent cu o puritate de 99.99% pe ambii electrozi.



Fig. 10. Depozitului de Cu format pe catodul de aluminiu (a) respectiv catodul de oțel inoxidabil (b).

5. O.3.1. Proiectarea, modelarea și simularea subsistemului de conversie a fracției de plastic în materiale combustibile pentru generarea de energie.

❖ *Act. 1.13. Stabilirea celor mai potrivite echipamente și condiții de operare pentru procesul de conversie termică a fracției de plastic în materiale combustibile.*

Două scenarii au fost analizate pentru procesul de conversie termică a deșeurilor plastice în materiale combustibile. Scenariul 1 presupune piroliza la 450 °C pentru obținerea de combustibili lichizi, iar Scenariul 2 a considerat piroliza la 700 °C pentru producerea de gaz natural și înlocuitori de negru de fum. Pentru **Scenariul 1** Parametrii de proiectare și ipotezele utilajelor sunt prezentate în Tabelul 13 iar pentru **Scenariul 2** în Tabelul 14.

Tabelul 13. Parametrii de proiectare pentru Scenariul 1.

Unitate	Specificații
Pretratare	
Concator	Concator cu mai multe role. Zdrobește deșeurile plastice (PWs) în bucăți cu dimensiunea particulei < 5 cm.
Sită	Cernerea particulelor de deșeuri de plastic. Particulele < 5 cm au fost trimise către unitățile ulterioare, iar celelalte au fost reintroduse în Concator.
Piroliză	
Reactor	Piroliză la presiune autogenă a deșeurilor de plastic. Separarea produsului solid. Condiții de reacție: 450 °C și 1 MPa.
Recuperarea produselor	
Filtrare	Filtru textil. Îndepărtează particulele solide din gazele de ardere. Eficiență de filtrare: 99,5%.
Condensator	Condensator în două trepte. Condensează combustibilii lichizi. Temperaturi de condensare: 170 °C pentru treapta 1, 60 °C pentru treapta 2.
Recuperare de energie	
Camără de ardere	Arderea (parțială) a gazului de piroliză pentru energie. Temperatură: 1000 °C.

Tabelul 14. Parametrii de proiectare pentru Scenariul 2.

Unitate	Specificații
Pretratare	
Concator	Concator cu mai multe role. Zdrobește deșeurile plastice în bucăți cu dimensiunea particulei < 5 cm.
Sită	Cernerea particulelor de deșeuri de plastic Particulele < 5 cm au fost trimise către unitățile ulterioare, iar celelalte au fost reintroduse în Concator.
Spălare	Spălarea particulelor de deșeuri de plastic cu apă fierbinte. Încălzire cu abur. Consum: 2,5 t apă per t deșeu plastic.
Uscare	Uscarea particulelor de deșeuri de plastic spălate. Încălzire cu abur. Umiditate la ieșire: 5%.
Piroliză	
Reactor	Piroliză la presiune autogenă a deșeurilor plastice. Separarea produsului solid. Condiții de reacție: 700 °C și 7 MPa.
Recuperarea produselor	
Filtrare	Filtru textil. Îndepărtează particulele solide din gazele de ardere. Eficiență de filtrare: 99,5%.
Recuperarea de energie	
Camără de ardere	Arderea (parțială) a gazului de piroliză pentru energie. Temperatură: 1000 °C.

❖ *Act. 1.14. Elaborarea modelului matematic pentru procesarea la scară largă a deșeurilor de plastic în materiale combustibile.*

Modele detaliate de proces pentru cele două scenarii sunt dezvoltate folosind software-ul ASPEN Plus, pentru evaluarea bilanțurilor de materiale și energie ale procesului, în vederea activităților ulterioare de studiu la scară mare. Capacitatea de tratare s-a presupus a fi de 40 kt/an. Proporțiile diferiților polimeri plastici au fost: 31,4% polietilenă cu densitate mică (LDPE), 22,1% polietilenă cu densitate mare (HDPE), 34,6% polipropilenă (PP) și 11,9% polistiren (PS), cu dimensiuni ale particulelor deșeurilor plastice între 20 și 40 cm. Diagrama de proces considerată în **Scenariul 1** este ilustrată în Fig. 11.

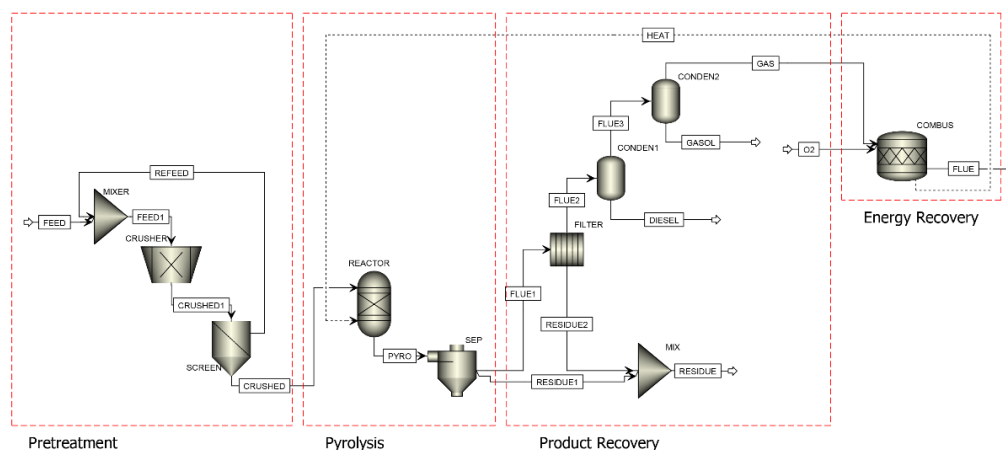


Fig. 11. Diagrama de proces pentru piroliza deșeurilor plastice în Scenariul 1

Secțiunea de pretratare: deșeurile plastice au fost mai întâi zdrobite cu un concasor tip multi-rolă și apoi cernute pe sită. Particulele zdrobite < 5 cm au fost trimise către unitățile de proces următoare, în timp ce particulele mai mari au fost recirculate în Concasor și zdrobite din nou împreună cu noua alimentare. **Secțiunea de piroliză:** fracția plastic este convertit în produse cu valoare adăugată în secțiunea de piroliză, apoi separate în vapori organici și solide într-un separator. Reacția din Scenariul 1 a avut loc la 450 °C și o presiune autogenă de 1 MPa. **Secțiunea de recuperare a produselor:** vaporii organici rezultați din piroliza fracțiilor plastice au fost filtrați printr-un filtru textil, apoi condensați în două rezervoare de condensare consecutive. Ulterior, reziduul de filtrare a fost trimis la o instalație de eliminare împreună cu produsul solid al pirolizei. Primul rezervor de condensare a funcționat la 170 °C și a generat fracții de motorină, iar al doilea rezervor a funcționat la 60 °C și a produs benzină. Fracția necondensabilă a fost direcționată către secțiunea de recuperare a energiei pentru ardere și furnizare de energie. **Secțiunea de recuperare a energiei:** gazul de piroliză recuperat a fost ars, iar căldura a fost recuperată pentru a alimenta reactorul de piroliză. Eficiența energetică globală a fost presupusă a fi 40%, datorită pierderilor de căldură la transfer și utilizare. Diagrama de proces considerată în **Scenariul 2** este ilustrată în Fig. 12.

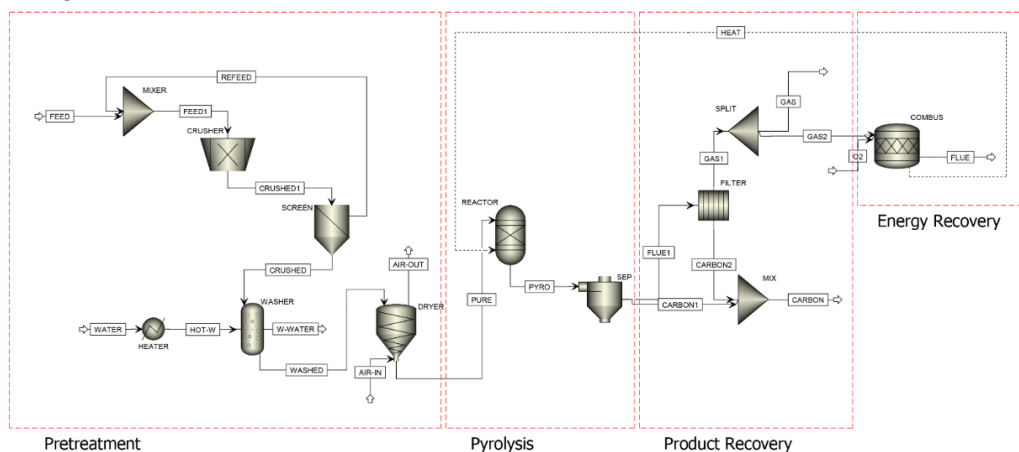


Fig. 12. Diagrama de proces pentru piroliza deșeurilor plastice în Scenariul 2

Secțiunea de pretratare: în completarea zdrobirii și cernerii din Scenariul 1, particulele de deșeuri plastice au fost spălate suplimentar pentru îndepărtarea impurităților care ar afecta produsul solid, astfel consumul de apă al utilajului pentru spălare a fost de 2,5 t per t de deșeu plastic. Înainte de spălare, apa a fost încălzită la 90 °C folosind abur într-un încălzitor, apoi particulele spălate au fost uscate în uscător, cu abur ca agent termic. **Secțiunea de piroliză:** conversia deșeurilor plastice în produse cu valoare adăugată s-a realizat prin piroliză, în Scenariul 2, la 700 °C și o presiune autogenă de 7 MPa. **Secțiunea de recuperare a produselor:** au fost obținute doar solide și gaze necondensabile în

timpul pirolizei; această separare a fost realizată ușor prin filtrare. Reziduul de filtrare a fost amestecat cu produsul solid de piroliză, care poate fi utilizat ca înlocuitor de negru de fum. O parte din gazul filtrat a fost trimisă către secțiunea de recuperare a energiei, iar restul a fost colectat ca produs separat. **Secțiunea de recuperare a energiei:** gazul de piroliză recuperat din secțiunea de recuperare a produselor a fost ars pentru a furniza energie reactorului de piroliză, presupunând o eficiență energetică globală de 40% a procesului de recuperare, din cauza pierderilor energetice inevitabile.

6. O.6.1. Managementul și controlul eficient al proiectului.

- ❖ *Act. 1.15. Organizarea de întâlniri regulate de proiect pentru revizuirea și ajustarea continuă a strategiei de lucru.*

Au fost constituite trei grupuri de lucru pentru o implementare mai eficientă a planului proiectului. Primul grup, condus de doamna Florica Imre-Lucaci, era responsabil pentru studiile experimentale planificate pentru această etapă. Domnul Sandu Vlad era responsabilul grupului care s-a ocupat de identificarea cazurilor de referință respectiv de activitățile privind modelarea diferitelor subsisteme. Domnul Szima Szabolcs a fost responsabilul grupului care gestiona activitățile privind diseminarea rezultatelor obținute. Grupurile de lucru aveau întâlniri din două-n două săptămâni iar directorul de proiect, care era și membru în fiecare grup de lucru, a organizat întâlniri periodice între grupurile de lucru pentru revizuirea și ajustarea continuă a strategiei de lucru.

- ❖ *Act. 1.16. Evaluarea riscurilor și gestionarea schimbărilor necesare.*

În cadrul acestei etape singurul risc cu impact major care putea afecta realizarea proiectului era de natura financiară datorită modificărilor fiscale la nivel național. Fiind un an cu buget mare alocat la capitolul de cheltuieli cu logistica, modificarea cotei de TVA a pus presiune și în pericol achiziționarea unor echipamente necesare implementării planului acestei etape. Pentru a contracara și minimiza acest risc, s-a recurs la restructurarea bugetului respectiv utilizarea și a altor surse financiare în procesul de achiziție așa cum se poate observa și din raportul financiar. Tot datorită motivelor mai sus menționate, având în vedere că echipa proiectului a participat la conferința internațională cu două postere, în loc de un singur poster cum era inițial planificat, au fost accesate și alte surse de finanțare deoarece exista riscul ca bugetul alocat inițial pentru această activitate să nu poată fi suplimentat.

- ❖ *Act. 1.17. Gestionarea livrabilelor proiectului și realizarea raportării proiectului (raport tehnic și financiar).*

Toate livrabilele planificate pentru această etapă a proiectului au fost realizate și detaliate în cadrul acestui raport. Astfel, conform descrierii de la Act. 1.19., a fost efectuată o participare la o conferință internațională cu două prezentări de tip poster. Instalația experimentală la scară de laborator pentru dezmembrarea WPCBs este prezentată în Fig. 6. și descris în detaliu în cadrul activităților 1.7. și 1.8. Instalația experimentală la scară de laborator pentru MERP este prezentată în Fig. 8. și descrisă în detaliu în cadrul activităților 1.8., 1.10. și 1.12. Conform prevederilor contractuale a fost realizată pagina de web a proiectului, raportul tehnic de progres respectiv raportul tehnic și financiar.

7. O.6.2. Informarea publicului prin intermediul paginii web a proiectului.

- ❖ *Act. 1.18. Publicarea rezultatelor obținute pe site-ul proiectului.*

Pagina web a proiectului poate fi accesată pe adresa: [proiect_TE_SyEN-Cu](#) pe care au fost publicate în limba română și engleză: titlul, rezumatul, obiectivele, componența echipei proiectului. De asemenea site-ul a fost actualizat privind progresul realizat în această etapă prin încărcarea celor două postere respectiv al raportului științific.

8. O.6.3. Diseminare și participare la o manifestare științifică

- ❖ *Act. 1.19. Participare la conferință științifică de prestigiu în domeniul proiectului.*

Echipa proiectului a participat la conferința internațională „CYPRUS 2025 12th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Paphos, Cyprus” cu următoarele două prezentări

de tip poster: (i) Mediated electrochemical recovery process of copper from WPCBs; (ii) Solder mask removal and copper recovery from electronic components free WPCBs.

❖ *Act. 1.20. Trimiterea unui articol științific spre publicare în reviste cotate ISI (Q1 sau Q2).*

A fost trimis spre publicare și se află în etapa de recenzare în revista Crystals (Q2) un articol de tip Review cu titlul “*Recovery of critical metals from waste printed circuit boards for sustainable energy transition*”. De asemenea este în pregătire un articol privind conversia termică a fracției de plastic respectiv un alt articol privind influența parametrilor de funcționare cheie și impactul funcționării flexibile asupra performanței MERP integrat.

○ Concluzii

Pentru raportul proiectului pentru anul 2025 se desprind următoarele concluzii punctuale:

- Cu privire la activitățile desfășurate se poate concluziona că toate obiectivele etapei I, derulată în 2025, au fost atinse,
- Pe baza studiului de literatură au fost identificate cazurile de referință cu care se vor compara conceptele de proces SyEN-Cu,
- Procesul inovativ cu reactorul chimic discontinuu cu tambur rotativ perforat a permis dezmembrarea completa a WPCBs, în fracții bogate în material plastic respectiv Cu, la concentrația oxidantului de 0.95M și RSL 1:10.
- Au fost stabilite ca cele mai adecvate condiții de operare pentru dizolvarea Cu sunt temperatura de 55 °C, turația de 500 rpm respectiv concentrația de oxidant de 0.6M.
- Privind performanța și flexibilitatea MERP integrat, rezultatele obținute din studiile experimentale și simularea modelelor matematice arată că reactorul electrochimic cu catod compact din aluminiu asigură configurația cea mai eficientă care permite obținerea unui depozit de Cu aderent, cu puritate peste 99.99%, la un consum specific de energie de doar 2.67 kWh/kg Cu.

Bibliografie

- [1] S. Udayakumar, M.I.B.A. Razak, S. Ismail, *Materials Today: Proceedings*, **2022**, 66, 3062-3070.
- [2] X. Pan, C.W.Y. Wong, C. Li, *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 365, 132671.
- [3] K. Mishra, S.S. Siwal, V.K. Thakur, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2024**, 47, 100900.
- [4] X.-n. Zhu, L.-y. Zhang, S.-l. Dong, W.-j. Kou, C.-c. Nie, X.-j. Lyu, J. Qiu, L. Li, Z.-x. Liu, P. Wu, *Waste Management*, **2020**, 109, 222-230.
- [5] J. Hao, Y. Wang, Y. Wu, F. Guo, *Resources, Conservation and Recycling*, **2020**, 157, 104787.
- [6] F. Yang, Y. Wu, Q. Zhang, *Journal of Cleaner Production*, **2024**, 484, 144286.
- [7] Q. Zhao, L. Tong, A.R. Kamali, W. Sand, H. Yang, *Hydrometallurgy*, **2020**, 197, 105437.
- [8] M. Rezaee, R. Saneie, A. Mohammadzadeh, H. Abdollahi, M. Kordloo, A. Rezaee, E. Vahidi, *Journal of Cleaner Production*, **2023**, 389, 136016.
- [9] S. Guo, J. He, L. Zhu, H. Chen, K. Zhou, J. Xu, Z. Chen, *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 357, 131732.
- [10] B. Ravi, P. Duraisamy, T. Marimuthu, *Journal of Cleaner Production*, **2023**, 383, 135457.
- [11] K. Kurniawan, J.-c. Lee, M. Bae, H. Lee, H. Kim, S. Kim, *Journal of Cleaner Production*, **2024**, 470, 143229.
- [12] IEA, Global Critical Minerals Outlook 2025, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-critical-minerals-outlook-2025>, Licence: CC BY 4.0, 2025.
- [13] R. Cayumil, M. Ikram-Ul-Haq, R. Khanna, R. Saini, P.S. Mukherjee, B.K. Mishra, V. Sahajwalla, *Waste Management*, **2018**, 73, 556-565.
- [14] Y.-F. Huang, M.-W. Pan, S.-L. Lo, *Resources, Conservation and Recycling*, **2020**, 163, 105090.

- [15] L. Long, S. Sun, S. Zhong, W. Dai, J. Liu, W. Song, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 177, 1, 626.
- [16] P.R. Jadhao, A. Pandey, K.K. Pant, K.D.P. Nigam, *Journal of Environmental Management*, **2021**, 296, 113154.
- [17] X. Wang, F. Jiao, W. Qin, Z. Li, N. Wang, W. Liu, C. Yang, *JOM*, **2020**, 72, 9, 3179-3185.
- [18] R. Torres, G.T. Lapidus, *Waste Management*, **2017**, 60, 561-568.
- [19] Y. Chen, S. Liang, K. Xiao, J. Hu, H. Hou, B. Liu, H. Deng, J. Yang, *Journal of Cleaner Production*, **2021**, 280, 124505.
- [20] X. Zhou, P. He, W. Peng, J. Zhou, M. Jiang, H. Zhang, W. Dong, *Resources, Conservation and Recycling*, **2023**, 193,
- [21] S. Fogarasi, C.C. Cormos, *Journal of Cleaner Production*, **2015**, 103, 0, 140-148.
- [22] J. Torrubia, A.M. Parvez, M. Sajjad, F.A. García Paz, K.G. van den Boogaart, *Journal of Cleaner Production*, **2024**, 485, 144349.

Rezumat executiv al activităților realizate în etapa 1

În anul 2025, în cadrul etapei 1 a proiectului: *Sistem avansat cu funcționare flexibilă pentru a exploata sinergia dintre producția de energie și recuperarea Cu: Viziune pentru o dezvoltare durabilă* (acronim: SyEN-Cu), cod proiect: PN-IV-P2-2.1-TE-2023-1152, nr. contract: 72TE/08.01.2025, au fost prevăzute și realizate în proporție de 100 % următoarele obiective:

- O.1.2. Identificarea celor mai adecvate cazuri de referință pentru a fi comparate cu conceptele de proces SyEN-Cu.
- O.2.1. Dezvoltarea procesului de dezmembrare a WPCBs-urilor și a MERP pentru producția de CuSO_4/Cu cu regenerarea agentului de leșiere folosind sistemul redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
- O.2.2. Investigarea performanței și flexibilității MERP pentru sinteza simultană a agentului de leșiere și producerea de CuSO_4/Cu .
- O.3.1. Proiectarea, modelarea și simularea subsistemului de conversie a fracției de plastic în materiale combustibile pentru generarea de energie.
- O.6.1. Managementul și controlul eficient al proiectului.
- O.6.2. Informarea publicului prin intermediul paginii web a proiectului.
- O.6.3. Diseminare și participare la o manifestare științifică

Descrierea detaliată a modului de realizare a acestor obiective, cu punerea în evidență a rezultatelor obținute, poate fi accesat pe [pagina de web a proiectului](#). În ceea ce privește rezultatele majore a acestei etape, este important de menționat că a fost conceput un proces inovativ cu reactor chimic discontinuu cu tambur rotativ perforat care a permis dezmembrarea completă a WPCBs în două fracții de materiale, primul cu conținut ridicat de Cu respectiv al doilea format preponderent din materiale plastice. Pentru fracția de materiale plastice a fost dezvoltat un proces care face posibilă conversia termică a plasticului în materiale combustibile respectiv materii prime valorificabile în diferite ramuri industriale. Procesarea fracției de material cu conținut ridicat de Cu a fost realizat în cadrul unui proces hidrometalurgic complex care implică îndepărtarea lacului protector urmat de recuperarea Cu prin utilizarea unui sistem chimic-electrochimic combinat (MERP). În acest sistem are loc sinteza simultană a agentului de leșiere și producerea de CuSO_4/Cu . În plus, rezultatele au demonstrat că acest MERP poate fi operat cu o capacitate de producție flexibilă fără a pierde din performanțe, permițând obținerea unui depozit de Cu aderent, cu puritate peste 99.99%.

Director Proiect,
Conf. dr. ing. FOGARASI Szabolcs

