

## RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

### □ RST - Raport științific și tehnic in extenso

#### ○ Cuprins

Acest raport științific și tehnic prezintă rezultatele obținute în anul 2018 în cadrul proiectului: *Dezvoltarea unui proces inovativ și ecologic pentru recuperarea cuprului și a fracțiilor nemetalice din deșeuri de plăci de circuite imprimate fără componente electronice* (acronim: ECOTEC\_RCu\_WPCBB), cod proiect: PN-III-P1-1.1-PD-2016-0139, nr. contract: 57/2018.

#### ○ Obiective an 2018

Pentru anul 2018 au fost prevăzute următoarele activități care s-au realizat integral:

- *Studii de literatura privind stadiul actual al cunoașterii privind decopertarea Cu și separarea fracțiunilor nemetalice din deșeuri de plăci de circuite imprimate fără componente electronice (WPCBBs);*
- *Elaborarea strategiei de cercetare bazată pe analiza datelor din literatura de specialitate și a rezultatelor preliminare proprii obținute înainte de propunerea de proiect.*
- *Proiectarea echipamentelor și a experimentelor pentru evaluarea alternativelor identificate privind decopertarea Cu și a fracțiunilor nemetalice din WPCBBs.*
- *Evaluarea tehnică a separării rășinii epoxidice prin dizolvare selectivă/tratare chimică, cu decopertarea simultană a Cu.*
- *Testarea decopertării mecanice a Cu și separării fizice a fracțiunilor nemetalice rămase după dizolvarea Cu.*
- *Diseminare și participare la manifestări științifice*

Toate rezultatele obținute în anul 2018 și prezentate în cadrul acestui raport vor fi incluse și vor sta la baza publicațiilor și participărilor la manifestări științifice în următoarele faze ale proiectului.

- **Descrierea științifică și tehnică, cu punerea în evidență a rezultatelor etapei și gradul de realizare a obiectivelor**

## **1. Documentarea bibliografică și sinteza datelor de literatură**

În conformitate cu planul de realizare al proiectului, în prima etapă, 2018, s-a realizat analiza critică a datelor de literatură în vederea stabilirii strategiei de cercetare privind ECOTEC\_RCu\_WPCBB. Activitatea prevăzută pentru atingerea acestui obiectiv a constat într-o documentare bibliografică privind decopertarea Cu și separarea fracțiunilor nemetalice din WPCBBs. În mod concret, au fost studiate în jur de 40 referințe bibliografice analizându-se în principal:

- Procedeele generale de tratare a metalelor din WPCBBs în vederea valorificării acestora;

- Importanța recuperării și decopertării Cu respectiv separarea fracțiunilor nemetalice din WPCBBs;

- Medii de dizolvare utilizate;

În literatura de specialitate din ultimii ani există o preocupare deosebită pentru recuperarea metalelor din diferite tipuri de DEEE, generate în cantități mari datorită dezvoltării într-un ritm accelerat a industriilor producătoare de echipamente electrice și electronice [1-3]. Gestionarea și valorificarea deșeurilor este deosebit de importantă, atât din punctul de vedere al protecției mediului cât și pentru conservarea resurselor naturale. WPCBBs reprezintă o categorie de DEEE cu un conținut ridicat de Cu de peste 20 % [4-6]. Prelucrarea profitabilă a WPCBBs constă în recuperarea cuprului, care reprezintă cca. 75 % din profitul rezultat din procesarea WPCBBs, respectiv a fracțiunilor nemetalice [7-9]. Pentru decopertarea Cu și separarea fracțiunilor nemetalice din WPCBBs au fost dezvoltate **diferite procedee**: fizico-mecanice, incinerarea deschisă necontrolată, pirometalurgia, piroliza, hidrometalurgia, care sunt descrise în detaliu în continuare.

*Procedeele fizico-mecanice* de reciclare a DEEE se bazează pe caracteristicile fizice (densitate, susceptibilitate magnetică, conductivitate electrică, etc.) diferite ale materialelor care se găsesc în compoziția deșeurilor. Cea mai importantă metodă de prelucrare mecanică este măcinarea WPCBBs care permite transformarea deșeurilor într-un material format din fracțiuni de

dimensiuni mai mici și o mai bună omogenizare a acestuia. Materialului rezultat în urma măcinării i se aplică metode fizico-chimice de separare dintre care cele mai utilizate sunt [23]:

- Separarea gravimetrică este prima metodă aplicată deșeurii măcinată și se bazează pe dependența vitezei de antrenare a particulelor de densitatea acestora. Prin antrenarea particulelor de WPCBBs la viteze bine stabilite se poate realiza separarea Cu de materialele plastice. Dezavantajul acestei metode este că împreună cu particule de plastic pot fi antrenate și particule de cupru de dimensiuni mai mici [10, 11].
- Separarea în câmp electrostatic se bazează pe existența unei diferențe semnificative între materialele plastice și cupru din punct de vedere al raportului conductivitate electrică/densitate. Pe această cale se poate realiza o separare avansată a cuprului de componentele nemetalice [12, 13].
- Metoda triboelectrică permite separarea în câmp electric a materialelor plastice în funcție de încărcarea electrică dobândită în urma frecării particulelor [12-14].

Inițial, *incinerarea deschisă necontrolată* a WPCBBs a fost adoptată pentru recuperarea cuprului din aceste tipuri de deșeuri. Acest proces este o amenințare din punctul de vedere al protecției mediului și al sănătății umane prin emisiile toxice în atmosferă [15, 16]. Bazate pe temperatura ridicată au fost dezvoltate procedee cum sunt pirometalurgia și piroliza [17].

*Pirometalurgia* este o tehnologie tradițională pentru recuperarea metalelor neferoase din WPCBBs care include incinerare, topire în cuptoare cu (arc) descărcare în plasmă, sau cuptoare cu explozie, sinterizare, topire și reacții în fază gazoasă la temperaturi ridicate. Această tehnologie este puternic dependentă de investițiile în echipamente pentru tratarea emisiilor de gaze [18-20].

*Piroliza* este un alt procedeu care se bazează pe încălzirea la temperatură ridicată a deșeurii în absența oxigenului. Și acest procedeu este puternic dependent de eficiența echipamentele pentru tratarea emisiilor de gaze și are ca reziduu un amestec de material organic și cupru care necesită o separare ulterioară [21-24].

*Hidrometalurgia* este o altă metodă tradițională pentru recuperarea metalelor din WPCBBs. Principalele etape în hidrometalurgie constau într-o serie de dizolvări selective fie a părții metalice a deșeurii, fie a părții nemetalice utilizând medii de dizolvare adecvate: acizi minerali, solvenți organici, soluții amoniacale, etc. [25-30]. Soluțiile astfel obținute fiind supuse unor etape de separare și purificare prin diferite procedee: precipitare, extracția cu solvenți,

adsorbție pe schimbători de ioni, procedee de electroextracție, pentru concentrarea sau separarea metalelor de interes [31-35]. Pe baza datelor de literatură existente se poate spune ca parametrii de operare cu cel mai mare impact asupra procesului de dizolvare sunt: pH, raport solid/lichid, medii de dizolvare, temperatura și condițiile hidrodinamice [36-39].

## **2. Elaborarea strategiei de cercetare**

Având în vedere compoziția complexă a WPCBBs [40] și potențialul economic al acestor surse secundare de cupru și de materiale nemetalice [39] respectiv metodele de procesare existente în literatura de specialitate, **strategia de cercetare** are în vedere implementarea următoarelor procedee:

- I. utilizarea unor solvenți pentru dizolvarea selectivă a rășinii epoxidice cu decopertarea simultană a Cu.
- II. Procesarea deșeurilor de aliaje de lipit obținute ca fracții secundare în etapa de dizolvare selectivă a rășinii epoxidice cu decopertarea simultană a Cu.
- III. Decopertarea mecanică a Cu și separarea fizică a fracțiunilor nemetalice rămase după dizolvarea Cu.

## **3. Proiectarea echipamentelor și a experimentelor pentru evaluarea alternativelor identificate privind decopertarea Cu și a fracțiunilor nemetalice din WPCBBs**

În cazul procesului cu solvenți instalația experimentală era compusă dintr-un agitator magnetic cu încălzire, balon și refrigerent pentru condensarea vaporilor de solvent. În ceea ce privește procesul de recuperare a Sn și Pb din deșeurile de aliaje de lipit instalația proiectată și utilizată pentru studiul experimental al procesului a fost compusă din: potențostat pentru controlul procesului electrochimic, pompa pentru vehicularea electrolitului, reactor electrochimic compartimentat. În conceperea experimentelor, parametrii de operare respectiv valoarea acestora a fost stabilită astfel încât rezultatele să releve performanța procesului elaborat.

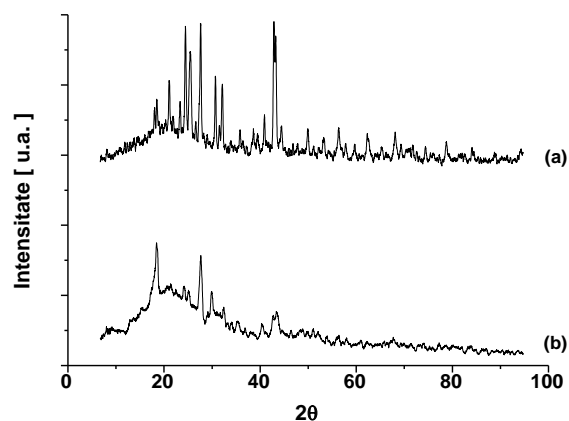
Pentru decopertarea mecanică a Cu și separarea fizică a fracțiunilor nemetalice rămase după dizolvarea Cu s-a conceput un reactor chimic cu tambur rotativ perforat în care poate avea loc atât procesul de dizolvare a cuprului cât și separarea fracțiilor nemetalice. Proiectarea și

dimensionarea acestui utilaj cheie s-a realizat utilizând programul COMSOL Multiphysics, care permite și ridicarea la scara a utilajului.

#### **4. Evaluarea tehnică a separării rășinii epoxidice prin dizolvare selectivă/tratare chimică, cu decopertarea simultană a Cu.**

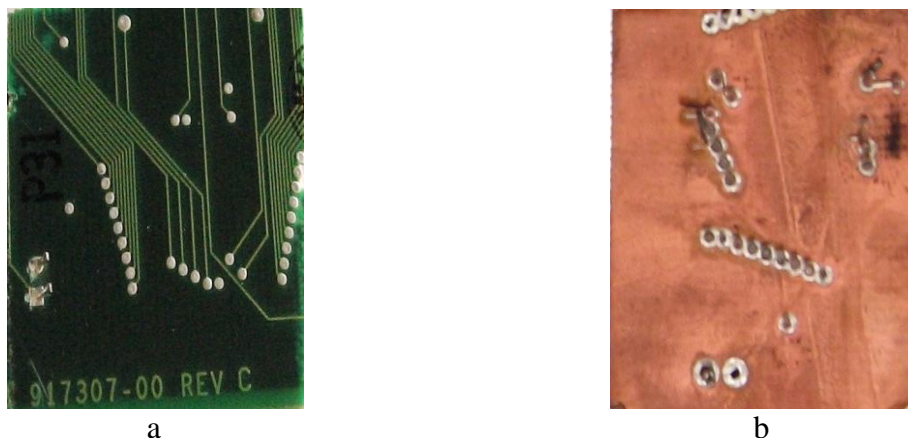
##### *4.1 . Utilizarea solvenților pentru dizolvarea selectivă a rășinii epoxidice cu decopertarea simultană a Cu.*

Pentru a avea acces la staturile de Cu de pe plăci s-a îndepărtat lacul protector și rășina epoxidică prin utilizarea de solvenți care au fost recirculate folosind aceeași cantitate de deșeu proaspăt determinându-se concentrația respectiv pH-ul după fiecare utilizare. În cadrul dizolvării selective a rășinii epoxidice cu decopertarea simultană a Cu s-a studiat influența, condițiilor hidrodinamice, raportului solid-lichid, temperaturii de operare și dimensiunea probelor utilizate. Lacul separat a fost uscat și studiat în comparație cu lacul inițial îndepărtat mecanic de pe suprafața WPCBBs. Sistemele în studiu au fost analizate prin difracție de raze X pe un difractometru Shimadzu XRD-6000. Identificarea calitativă a picurilor s-a realizat prin comparare cu o bază de date JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Spectrele XRD ale lacului inițial (Fig.3.a) care a fost îndepărtat mecanic de pe placă și respectiv lacul separat confirmă prezența aceleași faze doar că pic-urile au intensități diferite. În ambele spectre apar faze cristaline. Pic-urile care apar între 26.9 și 53.2 grade sunt specifice pentru Sn, Pb și Cu. Picuri caracteristice pentru SnPb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apar la valori ale lui 2θ de: 26.92, 31.94, 32.5, 35.2, 49.3, 51.0 și 53.2 iar pentru Pb la: 31.4, 36.4, 52.4, iar picurile caracteristice Cu apar la 43.2, 50.4 și la 74.1 grade. Metalele apar în ambele spectre pentru că la separarea lacului atât mecanic cât și cu ajutorul solvenților se antrenează și o parte metalică.



**Fig.1.** Spectrele XRD pentru lacul inițial (a) și lacul separat cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b)

După tratarea cu solvenți, deșeurul este trecut apoi printr-o fază de separare și una de spălare cu apă. Probele de WPCBBs în diferite etape ale procesului de dizolvare selectivă a rășinii epoxidice sunt prezentate în Fig. 2.



**Fig. 2.** Probe de WPCBBs în diferite faze ale procesului de dizolvare selectivă a rășinii epoxidice cu decopertarea simultană a Cu; a - Inițial; b – după tratarea suprafeței cu solvenți

#### 4.2 . *Procesarea deșeurilor de aliaje de lipit obținute ca fracții secundare în etapa de dizolvare selectivă a rășinii epoxidice cu decopertarea simultană a Cu.*

În urma dizolvării selective a rășinii epoxidice cu decopertarea simultană a Cu a rezultat și o fracțiune secundară de deșeurii de aliaje de lipit care au fost procesate în vederea recuperării selective a Sn și Pb având în vedere potențialul economic și impactul asupra mediului a acestui material în cazul netratării. Procesul electrochimic a fost studiat la nivel de laborator după care a fost ridicat la scara, modelat și simulat pentru tratarea a 100 Kg/h de deșeurii de aliaje de lipit.

Simularea procesului a permis evaluarea tehnica si a altor subsisteme decât a reactorului electrochimic, astfel încât bilanțul energetic și masic total au putut fi utilizate pentru evaluarea impactului ecologic al procesului. Pe baza rezultatelor obținute se poate concluziona ca procesul dezvoltat pentru recuperarea selectiva a Sn și Pb din deșeuri de aliaje de lipit este eficient atât din punct de vedere tehnic cât și ecologic.

#### **5. Testarea decopertării mecanice a Cu și separării fizice a fracțiunilor nemetalice rămase după dizolvarea Cu.**

Pentru studiul decopertării mecanice a Cu și separării fizice a fracțiunilor nemetalice, rămase după dizolvarea Cu, s-a utilizat WPCBBs în formă fin măcinata respectiv reactorul cu tambur rotativ perforat și un agent oxidant. În prima etapa a fost evaluata separarea gravimetrică a celor două materiale, datorită dependenței vitezei de antrenare a particulelor de densitatea acestora, în absența agentului de leșiere. Prin antrenarea particulelor de WPCBBs la turații bine stabilite se poate realiza separarea Cu de materialele plastice. Dezavantajul acestei metode este că împreună cu particule de plastic sunt antrenate și particule de cupru de dimensiuni mai mici. Prin urmare, s-a studiat și separarea fracțiunilor nemetalice prin dizolvarea Cu din probele de WPCBBs fin măcinate. Rezultatele au arătat că separarea gravimetrică este mult mai eficienta dacă se realizează simultan cu dizolvarea cuprului. Utilizarea acestui concept pentru separarea Cu de fracțiile nemetalice va fi reevaluată, în etapa următoare, prin prisma studiilor experimentale privind dizolvarea cuprului din WPCBBs respectiv recuperarea acestuia din soluțiile de leșiere. Cu toate acestea, este important de menționat faptul că, în cadrul etapei proiectului din 2018, nu a fost studiat în detaliu procesul de leșiere, deoarece agentul de leșiere a fost utilizat doar în scopul separării Cu de fracțiile nemetalice prin dizolvare chimică. Performanțele procesului de dizolvare, utilizarea și a altor agenți de leșiere respectiv impactul acestor elemente tehnice asupra separării Cu de fracțiile nemetalice prin dizolvare chimică se va cuantifica în cadrul următoarelor etape ale proiectului.

#### **6. Diseminare și participare la manifestări științifice**

Privitor la activitatea de diseminare a rezultatelor proiectului a fost realizată o mobilitate la *a XXXV-a Conferință Națională de Chimie*, Căciulata, Romania, 02-05.10.2018 de către un membru din echipa de cercetare: Lect. dr. ing. Fogarasi Szabolcs. La aceasta manifestare științifica

au fost prezentate rezultatele originale obținute privind dizolvarea selectivă a rășinii epoxidice cu decopertarea simultană a Cu. De asemenea, a fost trimis un articol în revista Journal of Cleaner Production în vederea publicării rezultatelor obținute privind recuperarea selectivă a Sn și Pb din deșeuri de aliaje de lipit.

### ○ **Concluzii**

Pentru raportul proiectului pentru anul 2018 se desprind următoarele concluzii punctuale:

- Cu privire la activitățile desfășurate se poate concluziona că toate obiectivele primei etape, derulată în 2018, au fost atinse, iar suplimentar s-a dezvoltat un proces și pentru tratarea fluxurilor secundare reprezentate de deșeurile de aliaje de lipit.
- Pe baza studiului exhaustiv al literaturii de specialitate a fost elaborată strategia care urmărește decopertarea Cu și separarea fracțiunilor nemetalice WPCBBs.
- Rezultatele experimentale au dovedit că utilizarea solvenților pentru dizolvarea selectivă a rășinii epoxidice cu decopertarea simultană a Cu este o alternativă tehnologică viabilă.
- Pe baza rezultatelor obținute se poate concluziona că procesul dezvoltat pentru recuperarea selectivă a Sn și Pb din deșeuri de aliaje de lipit este eficient atât din punct de vedere tehnic cât și ecologic.
- În ceea ce privește decopertarea mecanică a Cu și separarea fizică a fracțiunilor nemetalice rămase după dizolvarea Cu, rezultatele au confirmat că această alternativă tehnologică poate constitui o soluție atractivă.

### ○ **Bibliografie**

- [1] L. Barbieri, R. Giovanardi, I. Lancellotti, M. Michelazzi, *Environ Chem Lett*, **2010**, 8, 2, 171-178.
- [2] G.C. de Oliveira Neto, A. de Jesus Cardoso Correia, A.M. Schroeder, *Resources, Conservation and Recycling*, **2017**, 127, 42-55.
- [3] M. Ghodrati, M.A. Rhamdhani, G. Brooks, S. Masood, G. Corder, *Journal of Cleaner Production*, **2016**, 126, 178-190.
- [4] M. Oguchi, H. Sakanakura, A. Terazono, H. Takigami, *Waste management*, **2012**, 32, 1, 96-103.
- [5] T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya, Z. Takacova, *Journal of hazardous materials*, **2010**, 183, 1-3, 866-873.
- [6] R.S. Rubin, M.A.S.d. Castro, D. Brandão, V. Schalch, A.R. Ometto, *Journal of Cleaner Production*, **2014**, 64, 0, 297-305.



- [7] X. Zeng, J. Li, A.L.N. Stevels, L. Liu, *Journal of Cleaner Production*, **2013**, *51*, 0, 80-87.
- [8] I. Birloaga, I. De Michelis, F. Ferella, M. Buzatu, F. Vegliò, *Waste management*, **2013**, *33*, 4, 935-941.
- [9] A. Kumar, M. Holuszko, D.C.R. Espinosa, *Resources, Conservation and Recycling*, **2017**, *122*, 32-42.
- [10] L. Meng, Z. Wang, Y. Zhong, L. Guo, J. Gao, K. Chen, H. Cheng, Z. Guo, *Chemical Engineering Journal*, **2017**, *326*, 540-550.
- [11] J. Ruan, Z. Huang, J. Huang, Z. Yuan, M. Huang, C. Du, T. Zhang, R. Qiu, *Energy*, **2018**, *142*, 191-195.
- [12] G. Zhang, Y. He, H. Wang, T. Zhang, X. Yang, S. Wang, W. Chen, *Journal of Cleaner Production*, **2017**, *142*, 1911-1917.
- [13] G. Zhang, H. Wang, Y. He, X. Yang, Z. Peng, T. Zhang, S. Wang, *Waste management*, **2017**, *60*, 42-49.
- [14] F. Wang, Y. Zhao, T. Zhang, G. Zhang, X. Yang, Y. He, L. Wang, C. Duan, *Journal of Cleaner Production*, **2017**, *165*, 452-457.
- [15] K. Huang, J. Guo, Z. Xu, *Journal of hazardous materials*, **2009**, *164*, 2-3, 399-408.
- [16] A. Sepúlveda, M. Schluep, F.G. Renaud, M. Streicher, R. Kuehr, C. Hagelüken, A.C. Gerecke, *Environmental Impact Assessment Review*, **2010**, *30*, 1, 28-41.
- [17] C. Zhao, X. Zhang, L. Shi, *Waste management*, **2017**, *61*, 354-361.
- [18] M. Andersson, M. Knutson Wedel, C. Forsgren, J. Christéen, *Minerals Engineering*, **2012**, *29*, 105-111.
- [19] Y. Zhou, K. Qiu, *Journal of hazardous materials*, **2010**, *175*, 1-3, 823-828.
- [20] H. Wang, S. Zhang, B. Li, D.a. Pan, Y. Wu, T. Zuo, *Resources, Conservation and Recycling*, **2017**, *126*, 209-218.
- [21] L. Long, S. Sun, S. Zhong, W. Dai, J. Liu, W. Song, *Journal of hazardous materials*, **2010**, *177*, 1-3, 626-632.
- [22] W. Wu, K. Qiu, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.011> 0,
- [23] J. Sun, W. Wang, Z. Liu, C. Ma, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, *50*, 20, 11763-11769.
- [24] W.J. Hall, P.T. Williams, *Resources, Conservation and Recycling*, **2007**, *51*, 3, 691-709.
- [25] M. Bigum, L. Brogaard, T.H. Christensen, *Journal of hazardous materials*, **2012**, *207-208*, 8-14.
- [26] J. Cui, L. Zhang, *Journal of hazardous materials*, **2008**, *158*, 2-3, 228-256.
- [27] S. Syed, *Hydrometallurgy*, **2012**, *115-116*, 30-51.
- [28] E.Y. Kim, M.S. Kim, J.C. Lee, B.D. Pandey, *Journal of hazardous materials*, **2011**, *198*, 206-215.
- [29] H. Yang, J. Liu, J. Yang, *Journal of hazardous materials*, **2011**, *187*, 1-3, 393-400.
- [30] M. Tatarants, S. Yousef, G. Denafas, M. Tichonovas, R. Bendikiene, *Journal of Cleaner Production*, **2018**, *172*, 2811-2823.
- [31] S.I. El Dessouky, Y.A. El-Nadi, I.M. Ahmed, E.A. Saad, J.A. Daoud, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2008**, *47*, 2, 177-183.
- [32] M.I. Jeffrey, D.M. Hewitt, X. Dai, S.D. Brunt, *Hydrometallurgy*, **2010**, *100*, 3-4, 136-143.
- [33] R.S. Marinho, C.N. da Silva, J.C. Afonso, J.W. da Cunha, *Journal of hazardous materials*, **2011**, *192*, 3, 1155-1160.

- [34] O. Abdelwahab, N.K. Amin, E.S.Z. El-Ashtoukhy, *Chemical Engineering Research and Design*, **2013**, *91*, 1, 165-173.
- [35] H.R. Verma, K.K. Singh, T.R. Mankhand, *Waste management*, **2017**, *60*, 652-659.
- [36] F. Imre-Lucaci, S. Fogarasi, P. Ilea, M. Tămășan, *Environmental Engineering and Management Journal*, **2012**, *11*, 8, 1439-1444.
- [37] E.-y. Kim, M.-s. Kim, J.-c. Lee, J. Jeong, B.D. Pandey, *Hydrometallurgy*, **2011**, *107*, 3-4, 124-132.
- [38] H. Long Le, J. Jeong, J.-C. Lee, B.D. Pandey, J.-M. Yoo, T.H. Huyunh, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **2011**, *32*, 2, 90-104.
- [39] Y.J. Park, D.J. Fray, *Journal of hazardous materials*, **2009**, *164*, 2-3, 1152-1158.
- [40] N. Menad, S. Guignot, J.A. van Houwelingen, *Waste management*, **2013**, *33*, 3, 706-713.

**Director de proiect**  
**Lect. dr. ing. Fogarasi Szabolcs**

