

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

□ RST - Raport științific și tehnic in extenso

○ Cuprins

Acest raport științific și tehnic prezintă rezultatele obținute în anul 2019 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 2019

Pentru anul 2019 au fost prevăzute următoarele activități care s-au realizat integral:

- *Identificarea și testarea agenților de leșiere compatibili și regenerabili, luând în considerare particularitățile procesului de leșiere.*
- *Stabilirea celui mai adecvat tip de reactor chimic pentru leșierea Cu (fix/pat fluidizat, reactor rotativ cu tambur, etc.) pe baza caracteristicilor WPCBBs pretratate.*
- *Dezvoltarea de modele cinetice adecvate pentru descrierea procesului de dizolvare Cu din WPCBBs pretratate.*
- *Participare la manifestări științifice.*
- *Determinarea celor mai fezabile condiții de operare pentru dizolvarea Cu din WPCBBs pretratate folosind agenți regenerabili de leșiere.*
- *Proiectarea echipamentului și a aplicației LabView pentru controlul procesului electrochimic și achiziția de date.*
- *Analiza comparativă a performanțelor proceselor de electroextracție a Cu și/sau regenerare a agentului de leșiere pe diferite tipuri de electrozi (plan paraleli și hidrodinamici).*
- *Diseminare și participare la manifestări științifice.*
- *Evaluarea influenței parametrilor cheie de funcționare (de exemplu: densitatea de curent, debitul, etc.) asupra electroextracției Cu și a regenerării agentului de leșiere.*

Rezultatele obținute în anul 2019 și prezentate în cadrul acestui raport au fost parțial publicate respectiv 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. Identificarea și testarea agenților de leșiere compatibili și regenerabili, luând în considerare particularitățile procesului de leșiere

Procesul de solubilizare pentru recuperarea și reciclarea cuprului a fost intens studiat conform literaturii de specialitate folosind diferiți agenți de dizolvare, incluzând acidul sulfuric, cianură, halogeni [1]. Având în vedere proprietățile materialului obținut în etapa de decopertare a cuprului din WPCBBs și experiența grupului de cercetare în domeniu, au fost selectați doi agenți de leșiere compatibili și regenerabili electrochimic: $FeCl_3$ respectiv $Na_2S_2O_8$. Experimentele de solubilizare au fost efectuate timp de 90 minute într-un reactor discontinuu izoterm cu agitare având o capacitate de 100 ml. Probele supuse procesului de dizolvare au fost cântărite înainte și după ce au fost supuse solubilizării. S-a studiat influența diferitelor concentrații de agenți de leșiere și temperaturi (30-60 °C) asupra procesului de dizolvare a cuprului. În cazul $FeCl_3$ domeniul de concentrație era în 0.2-0.4 M iar pentru $Na_2S_2O_8$ concentrațiile erau cuprinse în domeniul 0.1 – 0.3 M. Pentru a facilita dizolvarea cuprului pH-ul a fost menținut în domeniul acid prin adăugarea HCl în concentrația de 0.5 M. Concentrația cuprului în soluții și în reziduu a fost determinată prin spectroscopie de absorbție atomică (AVANTA PM, GBC - Australia).

Reacțiile globale, care descriu procesul de dizolvare a cuprului folosind persulfatul de sodiu și clorura ferica sunt următoarele:



Rezultatele experimentale relevă, că dizolvarea cuprului are loc cu o viteză mai ridicată în prezența clorurii ferice decât în cazul persulfatului de sodiu. La concentrația de 0.2 M al agenților de leșiere și o temperatura de 30 °C, cantitatea de cupru dizolvat în soluția de clorură ferică este dublu iar la temperatura de 45 °C cu 50 % mai mare decât cea dizolvată în prezența persulfatului de sodiu. Diferența între performanța celor doi agenți de leșiere este similară și în alte condiții de lucru. Cu toate acestea rezultatele indică o sensibilitate mai ridicată la variația temperaturii de operare în cazul procesului de dizolvare cu persulfatul de sodiu deoarece discrepanța între cantitatea de cupru dizolvat cu cele două medii de leșiere scade cu creșterea temperaturii. Astfel, la temperatura de 60 °C cantitatea de cupru dizolvat este aproximativ identică în ambele variante de lucru indiferent de concentrația agenților de leșiere.

2. Stabilirea celui mai adecvat tip de reactor chimic pentru leșierea Cu pe baza caracteristicilor WPCBBs pretratate

Dintre reactoarele eterogene din industria de proces, prezentate în literatura de specialitate, cele mai adecvate pentru realizarea procesului de dizolvare a cuprului cu separarea

concomitentă a fracțiilor nemetalice sunt următoarele: reactor cu pat fix/fluidizat, reactor cu tambur rotativ, reactor cu amestecare perfectă [2, 3].

În ceea ce privește reactoarele eterogene cu pat fix/fluidizat, deși conduc la intensificarea procesului de dizolvare și atingerea unor conversii ridicate, au anumite dezavantaje care ar scădea semnificativ performanța procesului respectiv flexibilitatea utilizării acestor reactoare [4, 5]. Printre cele mai importante dezavantaje se enumeră controlul dificil al temperaturii respectiv realizarea problematică al transferului termic între stratul solid fix sau fluidizat respectiv mantaua de răcire ale reactorului având în vedere că procesul de dizolvare este puternic exoterm [6]. De asemenea, formarea și antrenarea de particule fine de cupru și materiale nemetalice, apărute în urma eroziunii, pot conduce la perturbarea funcționării și nu ultimul rând la defectarea utilajelor de transport al soluției de leșiere. În plus, reactoarele cu pat fluidizat implica și căderi mai ridicate de presiune ceea ce ar conduce la consumuri energetice mai mari la nivelul pompelor, implicit la costuri de operare mai ridicate. În cazul reactoarelor cu amestecare perfectă dezavantajul pentru care aceste tipuri de utilaje devin neadecvate este acumularea materialului procesat în așa zise zone moarte ce ar putea conduce la o dizolvare neuniformă a materialului procesat.

Ținând cont de caracteristicile WPCBBs pretratate respectiv de modul de funcționare ale acestor tipuri de reactoare eterogene, compatibilitatea cea mai ridicată cu procesul dezvoltat are reactorul cu tambur rotativ. Acest tip de reactor permite o amestecare avansată între mediul de solubilizare și materialul solid procesat ceea ce ar conduce la condiții de operare uniforme (temperatura, concentrație, raport solid/lichid, etc.) și performanțe ridicate. De asemenea, reactorul cu tambur rotativ nu necesită utilizarea utilajelor pentru transportul soluției de leșiere, în vederea intensificării procesului de dizolvare, acest rol fiind îndeplinit de tamburul rotativ. Având în vedere că reactor chimic conceput pentru dizolvarea cuprului este prevăzut cu un tambur rotativ perforat va permite desfășurarea simultană atât a procesului de dizolvare a cuprului cât și separarea fracțiilor nemetalice de soluția de leșiere, eliminând utilizarea unei etape ulterioare de filtrare. Proiectarea și dimensionarea acestui utilaj cheie s-a realizat utilizând programul COMSOL Multiphysics, care permite și ridicarea la scară a utilajului.

3. Dezvoltarea de modele cinetice adecvate pentru descrierea procesului de dizolvare Cu din WPCBBs pretratate.

Pe baza datelor experimentale obținute și ținând cont de particularitățile procesului de dizolvare s-a dezvoltat un model cinetic care să descrie matematic dependentă vitezei procesului de dizolvare de parametri de operare cruciali. Plecând de la reacțiile de solubilizare definite în cazul celor doi agenți de leșiere, modelele cinetice sunt următoarele:

I. Procesul de dizolvare cu clorură ferică:

Ecuatiile de viteză:

$$r_1 = k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A_1}}{R \cdot T}\right) \cdot (C_{Fe^{3+}})^{n_1} \quad (3)$$

$$r_2 = k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A_2}}{R \cdot T}\right) \cdot (C_{Cu^{2+}})^{n_2} \quad (4)$$

$$\frac{dm_{Cu}}{dt} = -A \cdot (r_1 + r_2) \cdot M_{Cu} \quad (5)$$

II. Procesul de dizolvare cu persulfat de sodiu:

În mod similar, dizolvării cuprului cu clorură ferică, au fost definite ecuațiile și în cazul procesului cu persulfat de sodiu, iar parametrii cinetici identificați sunt prezentate în tabelul 4.

$$r = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A_1}}{R \cdot T}\right) \cdot (C_{S_2O_8^{2-}})^n \quad (6)$$

$$\frac{dm_{Cu}}{dt} = -A \cdot r \cdot M_{Cu} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{S_2O_8^{2-}}}{dt} = -\frac{A \cdot r}{V_0} \quad (8)$$

Fiind vorba de un proces eterogen, modelele cinetice țin cont de influența variației suprafeței de reacție asupra procesului de dizolvare având în vedere faptul că în experimentele de validare ale modelelor s-a utilizat probe de Cu de geometrie cilindrică. Ecuațiile diferențiale care cuantifică variația volumului probelor de cupru sunt următoarele:

Variația lungimii:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{dm/dt}{\frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot L}{d}\right) \cdot \rho} \quad (9)$$

Variația diametrului:

$$\frac{dd}{dt} = d - d^{0.5} \cdot \left(L - \frac{dL}{dt}\right)^{-0.5} \cdot \left(d \cdot L - d \cdot \frac{dL}{dt} - 2 \cdot L \cdot \frac{dL}{dt}\right)^{0.5} \quad (10)$$

4. Determinarea celor mai fezabile condiții de operare pentru dizolvarea Cu din WPCBBs pretratate folosind agenți regenerabili de leșiere

În vederea determinării celor mai fezabile condiții de operare pentru dizolvarea Cu din WPCBBs pretratate s-a dezvoltat un model matematic ce permite găsirea configurației optime ale reactorului de leșiere care să asigure performanțele cele mai bune. În acest scop s-a utilizat simulatorul CFD (Computer Fluid Dynamics) care, pe baza literaturii de specialitate, este dovedit de a fi un instrument excelent în evaluarea performanțelor diverselor procese chimice [7]. Prin urmare a fost evaluată influența diferitelor variante constructive ale reactorului cu tambur rotativ perforat asupra performanțelor procesului de dizolvare urmat de validarea acestui model matematic pe baza unor studii experimentale. Un aspect foarte important este legat de faptul că modelul CFD ține cont și de influența parametrilor geometrici (dimensiunea și numărul găurilor, diametrul tamburului, etc.) asupra vitezei globale ale procesului. Astfel, au fost definite

diferitelor variante constructive ale reactorul cu tambur rotativ perforat pentru dizolvarea cuprului modificând valoare parametrilor constructivi în domeniile de mai jos:

- Numărul de găuri: 2-6
- Diametrul găurilor: 2-5 cm
- Diametrul tamburului: 0.3- 0.5 m

Prin combinarea diferitelor valori ale parametrilor de mai sus au fost definite 30 de studii de caz.

Bilanțul de masă pentru geometriile implementate a fost rezolvat utilizând câmpul de viteză obținut pe baza modelului hibrid CFD-compartimentat. În studiul efectuat, volumul compartimentelor a fost calculat pe baza volumului real al reactorului de leșiere. Modelele hibride construite pentru cele 30 de studii de caz au permis evaluarea performanțelor procesului de dizolvare a cuprului pe o perioadă de două ore, la debite cuprinse între 0.2-1 L/min folosind diferite concentrații de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. După simularea hidrodinamicii procesului au fost calculate rapoartele de distribuție ținând cont de variația geometriei și volumului compartimentelor definite. Pe baza acestor rezultate și a cineticii procesului de dizolvare a cuprului s-a determinat dependența conversiei de configurația reactorului de leșiere. Se poate observa că la debite mici nu există diferență semnificativă între performanțele diferitelor configurații de reactoare de leșiere. La concentrația de 0.3 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, conversia procesului este modestă și variază doar cu 2 % între cazul de studiu 1 și 30. În schimb la o concentrație mai ridicată, 0.6 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, chiar dacă conversa variază doar cu 3 % între cazul de studiu 1 și 30, se poate observa că se dublează față de varianta cu 0.3 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Pe baza rezultatelor obținute se poate concluziona că reactorul de leșiere cu configurația cea mai adecvată pentru scara pilot este cel cu mărimile geometrice din studiul de caz 15 indiferent de concentrația de oxidant sau debit de soluție. Cea mai mare concentrație și număr de găuri respectiv cel mai mic diametru.

5. Proiectarea echipamentului și a aplicației LabView pentru controlul procesului electrochimic și achiziția de date.

În ceea ce privește procesul de recuperare a cuprului din deșeurile pretratate instalația proiectată și utilizată pentru studiul experimental al procesului este prezentat în Figura 1. În conceperea experimentelor, parametrii de operare respectiv valoarea acestora a fost stabilită astfel încât rezultatele să releve performanța procesului elaborat.

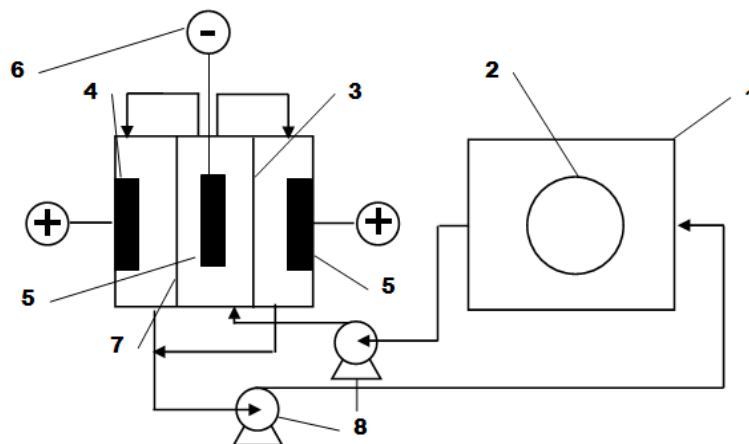


Fig. 1. Reactor chimic (1), tambur rotativ perforat (2), compartiment catodic (3) și anodic (4), anodi de grafit (5) și catozi de oțel (6), separator interpolar (7), pompe (8).

Aplicație LabView, dezvoltată cu scopul controlării procesului electrochimic și achiziția datelor experimentale, are în componentă următoarele elemente:

- Interfața grafică utilizator
- Diagrama bloc

Interfața grafică este compusă din două părți:

- Zona de programare a experimentului
- Zona de afișare grafică a datelor achiziționate

Zona de afișare grafică a datelor achiziționate include 9 grafice de tip XY, în care avem variația valorilor parametrilor de operare în timp real. Printre parametrii înregistrați se enumeră potențialul electrodului de lucru și al contraelectrodului, tensiunea la borne, intensitatea curentului electric, temperatura, conductivitatea electrică și pH-ul soluției procesate. În mod similar zona de programare a experimentului este organizată pe mai multe module cum ar fi de exemplu: blocul de parametri P/G-stat în care avem scala de măsurare a curentului și conductivității electrice ale soluției respectiv modul de lucru galvanostat/potentiostat. De asemenea, aceasta zona include și indicatoare numerice referitoare la durata experimentului respectiv blocul de avertizări prin care utilizatorul este atenționat asupra abaterii experimentului de valorile prestabilite.

6. Analiza comparativă a performanțelor proceselor de electroextracție a Cu și/sau regenerare a agentului de leșiere pe diferite tipuri de electrozi (plan paraleli și hidrodinamici).

Pentru a asigura performanțe ridicate pentru procesului de electroextracție a cuprului și/sau regenerării agentului de leșiere este necesar să se asigure următoarele condiții în reactorul electrochimic (RE) [8]:

- distribuție de potențial cât mai uniformă pe suprafața catodului pentru a realiza un randament de curent ridicat;
- tensiune la borne suficient de mică pentru a minimiza consumul de energie;
- suprafața de electrod mare pe unitatea de volum de reactor electrochimic pentru a asigura o folosire intensivă a curentului în raport cu spațiul ocupat de RE
- un transport de masă intensificat;
- distribuție de curent cât mai uniformă în și pe electrod pentru a realiza o exploatare avansată a suprafeței active a electrodului

Aceste cerințe tehnice pot fi atinse prin alegerea celui mai adecvat tip de electrod procesului electrochimic. În literatură de specialitate sunt recomandate următoarele tipuri de electrozi în funcție de concentrația ionilor de metal din soluție [9]:

- când concentrația ionilor de metal sunt în domeniul g/l, se folosesc, în general, catozi bidimensionali, caz în care concentrația poate fi redusă cu un ordin de mărime. Ulterior, efluentul rezultat poate fi supus fie recirculării în proces fie unei noi etape de purificare chimică sau electrochimică;

- când concentrația ionilor de Cu^{2+} este de sute de ppm sau mai mică, se apelează la electrozi volumici. După recuperarea metalului pe acești electrozi, efluentul ce rezultă poate fi recirculat în proces sau deversat în emisari [2].

Unul dintre principalele neajunsuri ale utilizării electrozilor volumici este legat de rezistența electrică mare a electrolitului din interiorul electrodului volumic respectiv de colmatarea porilor în timp datorita metalului depus. Din această cauză, ținând cont de concentrația ridicată a ionilor de Cu^{2+} în cazul studiilor efectuate s-a utilizat doar electrozi bidimensionali: electrozi plan paraleli și hidrodinamici.

Reactorul electrochimic cu electrozi plan paraleli (REPP) [9] este cel mai răspândit în industria electrochimică, cunoscând mai multe variante adaptate unor tehnologii specifice. Pentru a evalua efectul pozitiv al intensificării transportului de masă asupra electroextracției cuprului, s-au efectuat măsurători la diferite valori ale debitului de electrolit Q_R , 25, 50, 75 și 100 mL/min. Pe baza construcției REPP, a modului de operare și în urma rezultatelor obținute în experimentale efectuate, REPP utilizat a fost asimilat cu un reactor electrochimic cu amestecare perfectă (REAP) cu recirculare.

Pentru un REAP cu recirculare expresia conversiei fracționare X este [8]:

$$X = 1 - \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} \left[1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{k_m A}{Q_R}} \right) \right] \right\}, \text{ unde} \quad (11)$$

t este timpul în minute, $\tau = \frac{V_R}{Q_R}$, $V_R = 250$ mL.

Dacă grupăm termenii, obținem:

$$1 - X = e^{-\frac{t}{\tau} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_m A}{Q_R}} \right)} \quad (12)$$

Dacă logaritmăm expresia de mai sus, avem:

$$\ln(1 - X) = -\frac{t}{\tau} \left(1 - \frac{Q_R}{Q_R + k_m A} \right) \quad (13)$$

Reprezentarea grafică a $\ln(1 - X) = f(t)$, la diferite debite de recirculare ale electrolitului, de forma $y = -bx$, au următoarele expresii:

$$y = -0.0316x, \text{ pentru } Q_R = 25 \text{ mL/min.}$$

Panta dreptei, $b = -0.0316$

$$y = -0.0585x, \text{ pentru } Q_R = 50 \text{ mL/min.}$$

Panta dreptei, $b = -0.0585$

$$y = -0.0664x, \text{ pentru } Q_R = 100 \text{ mL/min.}$$

Panta dreptei, $b = -0.0664$

Dacă grupăm termenii expresiei (8), obținem:

$$b\tau = -1 + \frac{Q_R}{Q_R + k_m A} \text{ sau} \quad (14)$$

$$1 + b\tau = \frac{Q_R}{Q_R + k_m A}$$

Pentru cazul debitul $Q_R = 25$ mL/min. vom avea $b = -0.0316$; $\tau = 10$;

Expresia (9) devine:

$$1 - 0.0316 \cdot 10 = \frac{25}{25 + k_m A} \quad (15)$$

După rezolvarea ecuației (10) rezultă:

$$k_{m_{25}} A = 11.55 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ sau } k_{m_{25}} A = 0.19 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Pentru cazul $Q_R = 50$ mL/min. vom avea $b = -0.0585$; $\tau = 5$;

Expresia (9) devine:

$$1 - 0.0585 \cdot 5 = \frac{50}{50 + k_m A} \quad (16)$$

După rezolvarea ecuației (16) rezultă:

$$k_{m_{50}} A = 20.67 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ sau } k_{m_{50}} A = 0.34 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Pentru cazul $Q_R = 100 \text{ mL/min}$. vom avea $b = -0.0664$; $\tau = 2.5$;

Expresia (9) devine:

$$1 - 0.0664 \cdot 2.5 = \frac{100}{100 + k_m A} \quad (17)$$

După rezolvarea ecuației (17) rezultă:

$$k_{m_{100}} A = 19.90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ sau } k_{m_{100}} A = 0.33 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

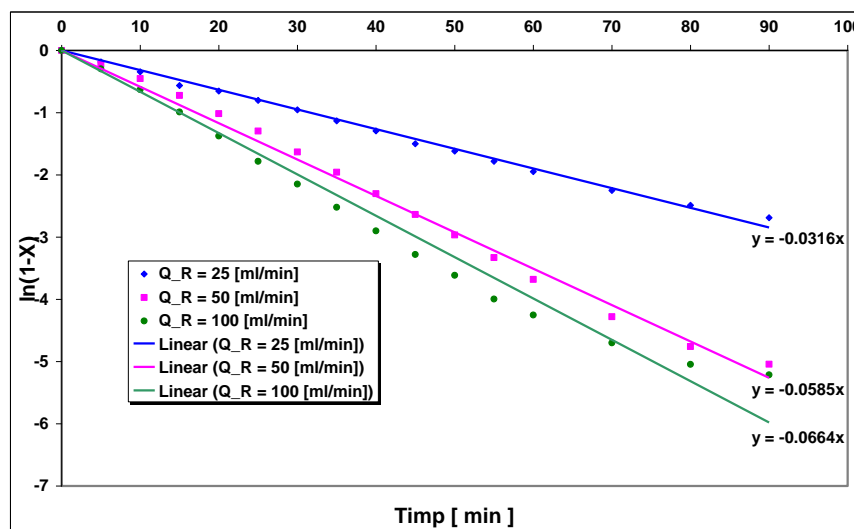


Fig. 2. Evoluția conversiei funcție de timp la diferite debite de recirculare.

Rezultatele indică o creștere bruscă a produsului $k_m A$ de la 25 la 50 mL/min datorită intensificării transportului de masă odată cu creșterea debitului. La debite mai mari de 50 mL/min are loc o ușoară scădere a produsului $k_m A$ datorită influenței concentrației mari de ale ionilor Cl^- .

Reactorul electrochimic echipat cu electrozi hidrodinamici

Transportul de masă poate fi intensificat prin utilizarea electrozilor în mișcare cum este electrodul disc rotitor. În acest scop s-a utilizat un electrod disc rotitor (EDR) din grafit ($\phi = 10 \text{ mm}$, aria = 0.785 cm^2) respectiv un contraelectrod din bară din grafit ($\phi = 12 \text{ mm}$, $L = 30 \text{ mm}$). Testele au fost realizate cu ajutorul unui potențiosat controlat de un calculator echipat cu o placă de achiziții de date PCI 6024 E.

Pentru determinarea parametrilor specifici transferului de masa s-a utilizat ecuația curentului limită (I_L), ec. Levich:

$$I_L = 0.62 z F C A \nu^{-1/6} D^{2/3} \omega^{1/2} \quad (18)$$

În ec. (18) I_L este curentul limită, z nr. de electroni implicați în proces, F constanta lui Faraday, C este concentrația reactantului, A suprafața electrodului. Pentru ECu $z = 2$, $C = 78.6 \text{ mol/m}^3$, $A = 0,785 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $\nu = 1.2591 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Pentru determinarea lui I_L s-au efectuat teste de VH la diferite viteze de rotație a EDR-ului de lucru din grafit ($\phi = 10 \text{ mm}$) în soluție mixtă, curbele de polarizare fiind prezentate în Fig. 8. Din curbele de polarizare s-a determinat I_L pentru fiecare viteză de rotație.

Cunoscând valoarea coeficientului de difuzie $D = 2.796 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ s-a putut calcula coeficientul de transport de masă (k_m): după relația:

$$k_m = 0.62 \cdot \nu^{-1/6} \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \quad (19)$$

și grosimea stratului de difuzie Nernst (δ_N) corespunzătoare EDR-ului utilizat, pentru fiecare ω , după relația:

$$\delta_N = 1.61 \nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (20)$$

Din Rezultatele obținute se observă că odată cu intensificarea transportului de masă are loc desprinderea stratului limită ceea ce se observă și din scăderea stratului de difuzie Nernst. Valorile obținute pentru D și k_m sunt comparabile cu cele prezentate în literatura de specialitate.

7. Evaluarea influenței parametrilor cheie de funcționare (de exemplu: densitatea de curent, debitul, etc.) asupra electroextracției Cu și a regenerării agentului de leșiere.

7.1. Condiții experimentale. Materiale și metode

Scopul acestui studiu a fost recuperarea cuprului din probele de WPCBBs pretratate prin dizolvare chimică într-o soluție apoasă de FeCl_3 și depunerea simultană a cuprului la catod și regenerarea Fe^{3+} la anod. Probele de WPCBBs supuse procesului de recuperare au fost tratate într-o etapă preliminară cu o soluție concentrată de H_2SO_4 pentru decopertarea cuprului prin îndepărtarea lacului protector.

Pentru realizarea experimentelor s-a folosit o instalație (Figura 1) formată dintr-un reactor chimic (RC), în care a fost introdus WPCBBs, conectat în serie cu un reactor electrochimic (RE) tricompartiment, ambele reactoare fiind operate în regim staționar. Circulația soluției s-a făcut cu ajutorul pompelor peristaltice. Catodul a fost confecționat din oțel inoxidabil, iar anodul a fost format din grafit. Pentru a înregistra potențialul catodic și cel anodic au fost utilizați doi electrozi de referință Ag/AgCl/KCl sat.

Toate testele s-au efectuat la temperatura camerei, durata unuia fiind de patru ore. La realizarea acestora s-au folosit mai multe debite 15 ml/min , 30 ml/min și 45 ml/min și diferite densități de curent 5 mA/cm^2 , 10 mA/cm^2 , 15 mA/cm^2 . Procesul electrochimic a avut loc în regim galvanostatic. Experimentele au fost realizate cu ajutorul unui potențiostat controlat de un calculator, iar pentru controlul procesului și obținerea datelor a fost folosit aplicația dezvoltată în software-ul LabView. Performanțele procesului au fost evaluate pe baza indicatorilor tehnici de performanță.

Pentru un experiment s-a utilizat un volum de electrolit de 75 ml format din $\text{FeCl}_3 0.3 \text{ M}$ și $\text{HCl} 0.3 \text{ M}$. Depozitul de cupru obținut a fost dizolvat în 50 ml de HNO_3 concentrat pentru

determinarea cantității de cupru depus. Concentrația cuprului, în soluția obținută prin dezagregarea depozitului și în probele colectate, a fost determinată utilizând un spectrofotometru de absorbție atomică.

7. 2. *Parametri de performanță*

Evaluarea tehnică a procesului s-a bazat pe următorii indicatori tehnici de performanță:

- Randamentul de dizolvare (%) reprezintă raportul dintre cantitatea de cupru dizolvat și cantitatea de cupru care poate fi teoretic dizolvat de cantitatea inițială de FeCl_3 , HCl și FeCl_3 generat electrochimic considerând un randament de curent anodic de 100%.
- Randamentul de extracției (%) a fost calculat ca raportul dintre cantitatea de cupru electrodepus și cantitatea totală de cupru dizolvat.
- Randamentul de curent catodic (%) a fost definit ca raportul dintre cantitatea de energie electrică utilizată pentru formarea depozitului catodic și cantitatea totală de energie electrică consumată în proces.
- Consumul specific de energie pentru procesul catodic (kWh/kg) indică cantitatea de energie utilizată pentru formarea unui kilogram de cupru.
- Consumul specific de energie pentru procesul de dizolvare (kWh/kg) indică cantitatea de energie necesară pentru a dizolva un kg de cupru din probele de WPCBBs.

7.3. *Rezultate și discuții*

În urma experimentelor efectuate se poate constata că randamentul de dizolvare crește odată cu creșterea densității de curent (Figura 3). Atunci când se utilizează un debit constant de 30 ml/min și o densitate de curent de 10 mA/cm² randamentul are valoarea de 56,36%, iar dacă se utilizează o densitate de curent de 15 mA/cm² randamentul de dizolvare crește ajungând la valoarea de 66,24%. Dacă însă densitatea de curent rămâne constantă dar variază debitul de electrolit randamentul de dizolvare crește odată cu creșterea debitului. Pentru un debit de 15 ml/min și o densitate de 5 mA/cm² randamentul este de 39,91%, iar la debitul de 45ml/min valoarea crește la 47,90%.

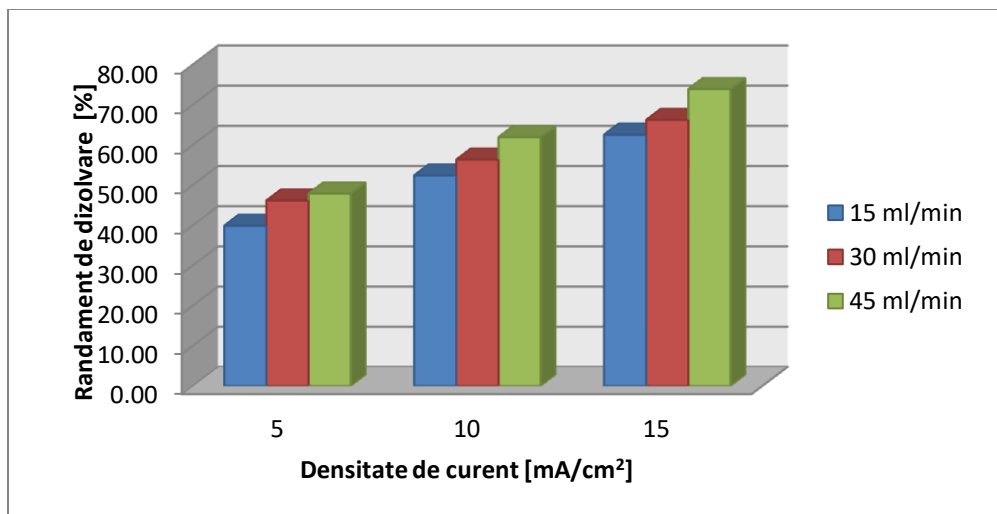


Fig. 3. Randamentul de dizolvare în funcție de densitatea de curent la diferite debite

Asemenea randamentului de curent catodic randamentul de extracție scade pe măsură ce densitatea de curent crește (Figura 4). Astfel că pentru o valoare a densității de curent de 10 mA/cm² și un debit de 30 ml/min vom avea un randament de extracție de 63,36%, iar pentru aceeași valoare a debitului de electrolit însă la o densitate de curent de 15 mA/cm² randamentul va scădea la 53,69%. În cazul în care densitatea de curent se menține constantă însă variază debitul soluției de electrolit randamentul de extracție crește pe măsură ce crește debitul la fel ca și în cazul randamentului de dizolvare. Valoarea randamentului de extracție la o densitate de 5 mA/cm² și un debit de 15 ml/min este de 62,12%, în timp ce pentru aceeași densitate de curent dar un debit de 45 ml/min randamentul ajunge la valoarea de 74,51%.

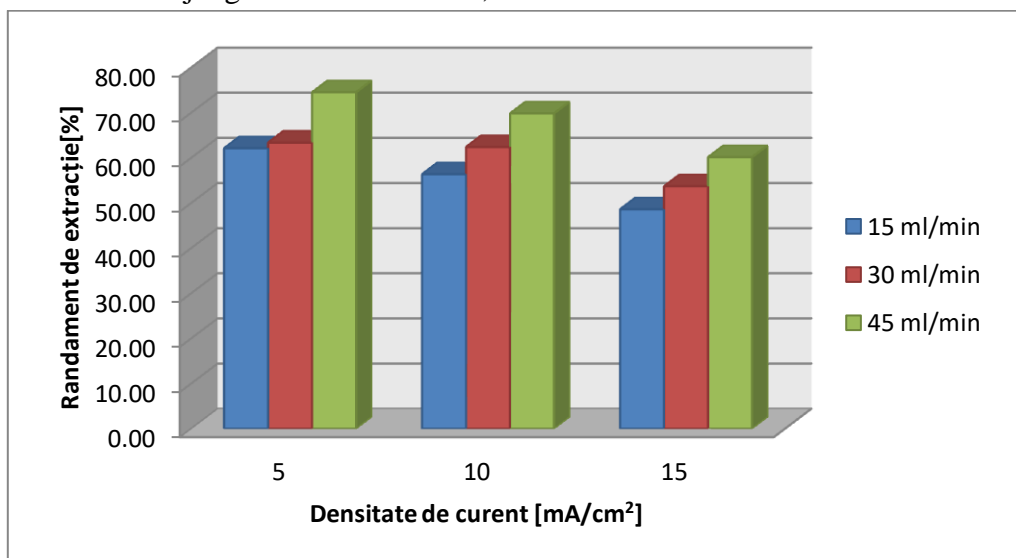


Fig. 4. Randamentul de extracție în funcție de densitatea de curent la diferite debite

După cum se poate observa în Figura 5 randamentul de curent catodic scade odată cu creșterea densității de curent. Dacă pentru o densitate de curent de 10 mA/cm^2 randamentul are valoarea de $56,66\%$ în cazul în care densitatea se mărește la 15 mA/cm^2 valoarea randamentului scade la $50,06\%$ pentru un debit constant de 30 ml/min . Se poate observa de asemenea că atunci când densitatea de curent se menține constantă însă se variază debitul de electrolit randamentul de curent crește odată cu creșterea debitului. Atunci când debitul crește de la 15 ml/min la 45 ml/min , iar densitatea are valoare constantă de exemplu 5 mA/cm^2 , valoarea randamentului crește de la $55,06\%$ la $79,26\%$.

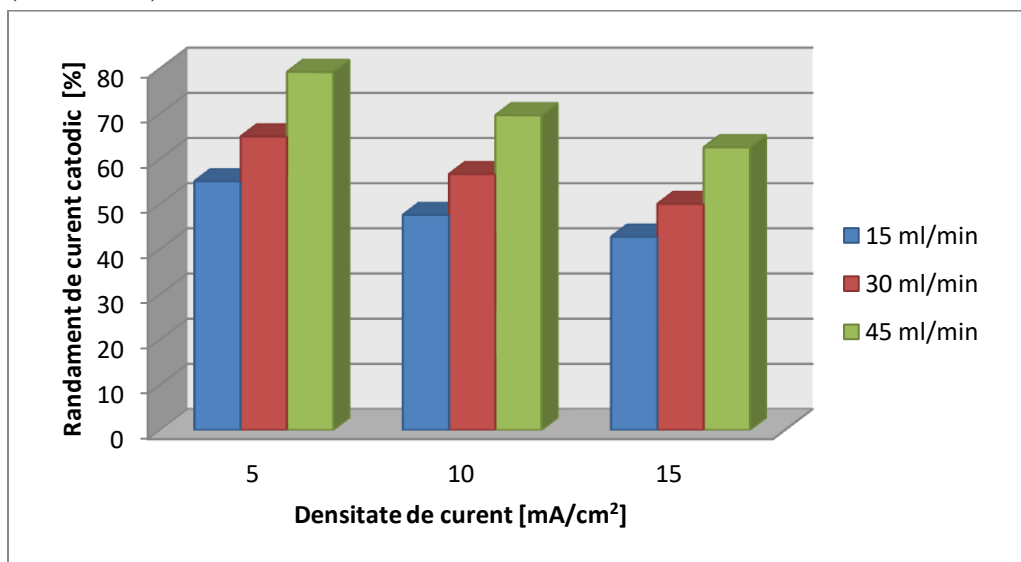


Fig. 5. Randamentul de curent catodic în funcție de densitatea de curent la diferite debite.

În cazul consumului specific de energie al cuprului dizolvat acesta crește pe măsură ce densitatea de curent are valori mai mari (Figura 6). Aplicând o densitate de 10 mA/cm^2 se obține un consum specific de energie de $2,74 \text{ kWh/Kg Cu}$ dizolvat în timp ce dacă se crește densitatea de curent aplicată la 15 mA/cm^2 vom avea un consum specific de energie de $4,41 \text{ kWh/Kg Cu}$ dizolvat. Aceste valori se obțin atunci când se lucrează cu un debit constant de electrolit de 30 ml/min . De altfel se mai poate observa că la o creștere a debitului de electrolit are loc o scădere a consumului specific de energie pentru cuprul dizolvat. Astfel că pentru debitul de 15 ml/min și o densitate de curent constantă de 5 mA/cm^2 se obține un consum specific de $2,19 \text{ kWh/kg}$ cupru dizolvat, iar pentru 45 ml/min valoarea consumului specific ajunge la $1,36 \text{ kWh/kg}$ cupru dizolvat.

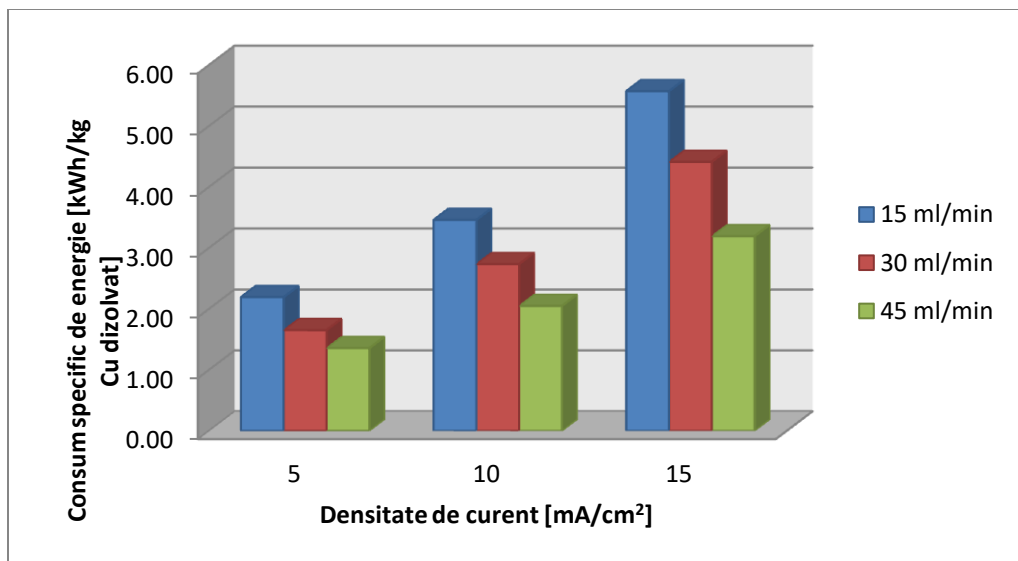


Fig. 6. Consumul specific de energie al cuprului dizolvat în funcție de densitatea de curent.

Consumul specific de energie al cuprului depus crește proporțional cu creșterea densității de curent după cum este ilustrat în Figura 7. Atunci când pentru realizarea experimentelor se utilizează un debit de electrolit constant de 30 ml/min și o densitate de curent de 10 mA/cm² se obține un consum specific de energie este de 4,38 kWh/kg cupru depus, iar în momentul creșterii densității de curent la 15 mA/cm² consumul specific crește cu 3,84 kWh/kg ajungând la valoarea de 8,22 kWh/kg cupru depus. Tot în aceeași figură se poate observa că consumul specific de energie al cuprului depus scade odată cu creșterea debitului de electrolit. Pentru valoarea de 15 ml/min consumul specific este de 3,53 kWh/kg cupru depus iar pentru 45 ml/min acesta scade la 1,82 kWh/kg cupru depus. Aceste rezultate au fost obținute utilizând o densitate de curent constantă de 5 mA/cm².

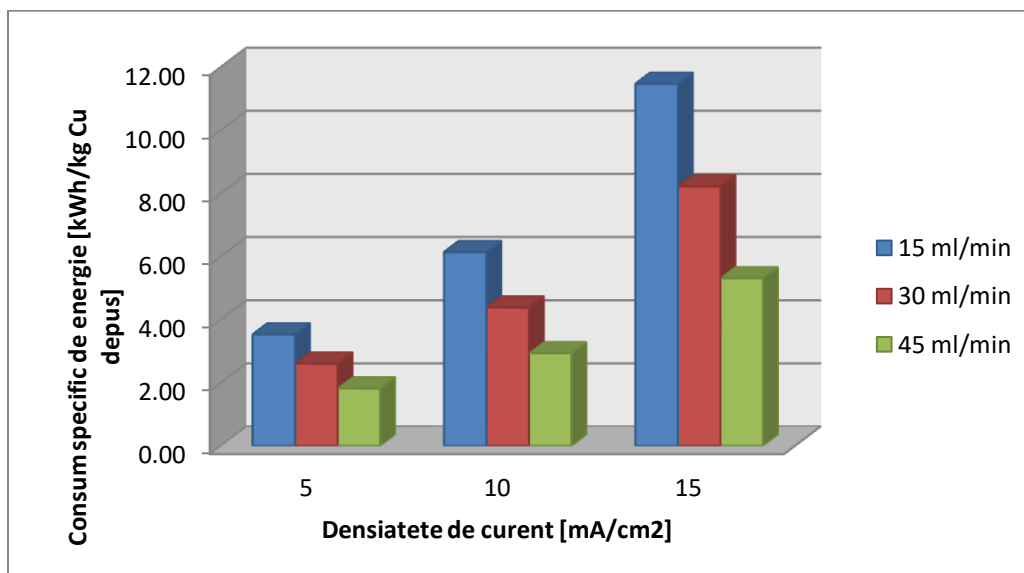


Fig. 7. Consumul specific de energie al cuprului depus în funcție de densitatea de curent

8. Diseminare și participare la manifestări științifice

Privitor la activitatea de diseminare a rezultatelor proiectului au fost realizate două participări la manifestări științifice conform celor două activități de diseminare prevăzute în planul acestei etape:

- la “*11th World Congress and Expo on Recycling*”, Edinburgh, Regatul Unit, 12-14.06.2019 de către un membru din echipa de cercetare: Lect. dr. ing. Fogarasi Szabolcs. La aceasta manifestare științifică au fost prezentate rezultatele originale obținute privind recuperarea selectivă a cuprului și a fracțiilor nemetalice din WPCBBs.
- la “*21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*”, Constanta -Mamaia, Romania, 03-08.09.2019 de către un membru din echipa de cercetare: Lect. dr. ing. Fogarasi Szabolcs. La aceasta manifestare științifică au fost prezentate rezultatele originale obținute privind evaluarea performanțelor tehnice pentru procesarea WPCBBs în vederea obținerii cuprului metalic.

Articolul trimis spre publicare în revista *Journal of Cleaner Production* în vederea publicării rezultatelor obținute, în etapa precedentă a proiectului, privind recuperarea selectivă a Sn și Pb din deșeurile de aliaje de lipit a fost acceptată spre publicare (<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.101>). De asemenea, a fost trimis un articol în revista *Journal of Hazardous Materials* în vederea publicării rezultatelor obținute privind evaluarea influenței parametrilor cheie de funcționare asupra electroextracției Cu și a regenerării agentului de leșiere.

○ Concluzii

Pentru raportul proiectului pentru anul 2019 se desprind următoarele concluzii punctuale:

- Cu privire la activitățile desfășurate se poate concluziona că toate obiectivele etapei, derulată în 2019, au fost atinse.
- Au fost identificate și testate experimental doi agenți de leșiere compatibili și regenerabili electrochimic, FeCl_3 respectiv $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, în vederea evaluării performanței acestora în dizolvarea cuprului din probele WPCBBs pretratate.
- Ținând cont de caracteristicile WPCBBs pretratate respectiv de modul de funcționare ale reactoarelor eterogene identificate în literatura de specialitate, s-a stabilit că cea mai ridicată compatibilitate cu procesul dezvoltat ar avea reactorul cu tambur rotativ perforat.
- Modele cinetice dezvoltate și validate pe baza rezultatelor experimentale descriu fidel dependentă vitezei de dizolvare de parametri de operare cruciali respectiv au permis determinarea valorilor parametrilor cinetici ai procesului de dizolvare.

- Prin utilizarea simulatorului CFD s-a determinat cea mai adecvată variantă constructivă a reactorului cu tambur rotativ perforat pentru a asigura cele mai fezabile condiții de operare pentru dizolvarea Cu din WPCBBs pretratate folosind agenți de leșiere regenerabili.
- Pe baza rezultatelor experimentale s-a comparat performanța procesului electrochimic desfășurat pe două tipuri de electrozi (plan paraleli și electrod disc rotitor), ceea ce a condus la concluzia că la nivelul de concentrație a cuprului din soluțiile de leșiere nu este necesară utilizarea electrodului disc rotitor.
- Rezultatele originale obținute privind electroextracția cuprului și a regenerării agentului de leșiere arată că procedeul chimic-electrochimic combinat dezvoltat, permite recuperarea eficientă a cuprului din WPCBBs pretratate prin utilizarea sistemului redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ în soluție de HCl.

○ Bibliografie

- [1] H. Long Le, J. Jeong, J.-C. Lee, B.D. Pandey, J.-M. Yoo, T.H. Huyenh, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **2011**, 32, 2, 90-104.
- [2] P.S. Song, S.H. Kang, W.K. Choi, C.H. Jung, W.Z. Oha, Y. Kang, Recovery of Copper Powder from Wastewater in Three-Phase Inverse Fluidized-Bed Reactors, in: H.-K. Rhee, I.-S. Nam, J.M. Park (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2006, pp. 537-540.
- [3] V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, 3 - Heterogeneous Processes and Reactor Analysis, in: V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos (Eds.) *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 57-242.
- [4] T.M. Knowlton, 10 - Fluidized bed reactor design and scale-up, in: F. Scala (Ed.) *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*, Woodhead Publishing 2013, pp. 481-523.
- [5] S. Li, Chapter 8 - Fluidized Bed Reactor, in: S. Li (Ed.) *Reaction Engineering*, Butterworth-Heinemann, Boston, 2017, pp. 369-403.
- [6] Q. Hou, J. Gan, Z. Zhou, A. Yu, Chapter Four - Particle Scale Study of Heat Transfer in Packed and Fluidized Beds, in: G.B. Marin, J. Li (Eds.) *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press 2015, pp. 193-243.
- [7] T. Song, K. Jiang, J. Zhou, D. Wang, N. Xu, Y. Feng, *International Journal of Mineral Processing*, **2015**, 142, 63-72.
- [8] S. Li, Chapter 13 - Introduction to Electrochemical Reaction Engineering, in: S. Li (Ed.) *Reaction Engineering*, Butterworth-Heinemann, Boston, 2017, pp. 599-651.
- [9] P. Ilea, *Electrosinteze anorganice*, Casa Cartii de Stiinta, Cluj-Napoca, România, 2005.

Director de proiect
Lect. dr. ing. Fogarasi Szabolcs