



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ



TEZĂ DE DOCTORAT

MODELAREA PROCESULUI DE DIZOLVARE PENTRU RECICLAREA UNOR METALE DIN DEȘEURI SOLIDE

(Rezumatul tezei de doctorat)

Conducător științific

Prof. univ. dr. ing. Petru ILEA

Doctorand

Ing. Ioana-Alina POPESCU

2015

Mulțumiri

O dată cu finalizarea acestei etape din viața mea, doresc să adresez câteva cuvinte de mulțumire celor care m-au îndrumat sau mi-au acordat suportul pe parcursul acestei lucrări de doctorat.

În primul rând doresc să mulțumesc coordonatorului meu științific, **Prof. dr. ing. Petru Ilea**, pentru permanența sa îndrumare, sprijinire și încurajare de-a lungul perioadei de pregătire a doctoratului și de elaborare a tezei. În egală măsură, doresc să îi mulțumesc domnului **Lector dr. ing. Tamás Varga**, cel care m-a introdus în lumea modelării matematice și m-a sprijinit în mod constant pe perioada studiilor doctorale.

În continuare, doresc să îmi exprim gratitudinea față de membrii comisiei de evaluare a lucrării: **Prof. dr. ing. Călin-Cristian Cormoș, Prof. dr. ing. Nicolae Vaszilcsin, Prof. dr. ing. Dănuț-Ionel Văireanu, Prof. dr. ing. Vasile Mircea Cristea**, pentru sfaturile și sugestiile oferite.

Doresc să mulțumesc comisiei de îndrumare: **Prof. dr. Liana Maria Mureșan, Conf. dr. ing. Árpád Imre-Lucaci, Conf. dr. ing. Sorin Dorneanu**, pentru ideile și ajutorul efectiv pe care mi le-au dat în abordarea inginerescă a proceselor.

Mulțumesc domnului **Conf. dr. ing. Chován Tibor** și echipei sale minunate din cadrul Institutului de Chimie și Inginerie de Proces din Veszprém, Ungaria pentru sprijinul acordat pe parcursul stagiilor de mobilitate.

Mulțumiri deosebite tuturor colegilor mei din colectivul de cercetare, în special, **Emiliei, Nicoletei, doamnei Ligia** și lui **Zsolt** pentru tot suportul moral atunci când mi-a fost greu, dar și pentru clipele frumoase petrecute de-a lungul anilor de doctorat.

Mulțumesc în mod special bunului meu prieten **Victor**, care m-a sprijinit necondiționat pe toată perioada studiilor doctorale.

Nu în ultimul rând, adresez mulțumiri deosebite familiei mele, în special mamei și tatălui meu pentru sprijinul permanent acordat și care, întotdeauna au subliniat importanța unei bune educații. De asemenea, doresc să îi mulțumesc surorii mele **Iulia** și nepoțelului meu **Eric**, pentru toată dragostea oferită necondiționat, cărora le dedic această teză.

De asemenea, țin să mulțumesc suportului financiar din cadrul proiectelor:

Investește în oameni!

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Axa prioritară:1„Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere”

Domeniul major de intervenție:1.5 „Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării”

Titlul proiectului: “Tineri cercetători de succes – dezvoltare profesională în context interdisciplinar și internațional”

Cod Contract: POSDRU/159/1.5/S/132400

Romanian-Hungarian Bilateral Program under project no. 673/2013, TET_12-RO-1-2013-0017 and by the European Union and the State of Hungary, cofinanced by the European Social Fund in the framework of TÁMOP-4.2.2/A-11/1/KONV-2012-0071 project.

Cuprins

Lista notațiilor utilizate	1
Lista abrevierilor utilizate	4
Introducere	5
PARTEA I. STUDIU BIBLIOGRAFIC	8
1. Sursele de poluare cu DEEE și evoluția lor pe plan național și internațional	9
1.1. Legislația privind DEEE	12
1.2. Clasificările DEEE	13
1.3. Substanțe potențial periculoase din DEEE	14
1.4. Poluarea cu substanțe periculoase din DEEE	16
1.4.1. Poluarea cu Plumb	17
1.4.2. Poluarea cu Cadmiu	17
1.4.3. Poluarea cu Mercur	17
1.4.4. Poluarea cu Crom (VI)	18
1.4.5. Poluarea cu Beriliu	18
1.4.6. Poluarea cu Cupru	18
1.4.7. Poluarea cu Zinc	19
1.4.8. Poluarea cu Staniu	19
2. Reciclarea DEEE	21
2.1. Colectarea, sortarea și tratarea preliminară a DEEE	23
2.2. Tehnologii de reciclare a DEEE	25
2.2.1. Reciclarea DEEE prin procedee hidrometalurgice	27
2.2.2. Procedee de prelucrarea preliminară a DEEE în vederea reciclării hidrometalurgice	28
2.3. Aspecte specifice ale reciclării LCD	33
2.3.1. Procese de reciclare pentru LCD	37
2.3.2. Materiale periculoase conținute în LCD	39

2.3.3. Recuperarea materialelor valoroase din LCD	40
3. Modelarea proceselor de dizolvare a metalelor din DEEE	42
3.1. Metode statistice de design experimental	42
3.1.1. Modele de ordin I	43
3.1.2. Modele de ordin superior	44
3.1.3. Aplicații ale modelului BBD în procesele de dizolvare a metalelor din DEEE	50
3.2. Modelarea cineticii proceselor (MCP)	50
3.3. Tehnici experimentale	52
3.4. Modele cinetice de estimare a parametrilor în procesul de leșiere a metalelor din DEEE	53
3.5. Modele matematice ale cineticii proceselor în sistemele solid-lichid	56
3.5.1. Modelul matematic al miezului care se contractează/micșorează (SCM)	56
3.5.2. Aplicații ale modelor cinetice în procesele de leșiere a metalelor din DEEE	57
4. Concluzii parțiale	59
PARTEA II. CONTRIBUȚII PERSONALE	61
5. Evaluarea statistică a factorilor care afectează procesul de dizolvare a DEEE folosind $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	62
5.1. Motivația și scopul studiului	62
5.2. Procedura experimentală	63
5.2.1. Descrierea materialului	63
5.2.2. Procesul experimental	63
5.3. Reacții de dizolvare	63
5.4. Modelele de design experimental dezvoltate prin metoda Box-Behnken (BBD)	64
5.5. Modelele dizolvării separată a cuprului (M1) și zincului (M2) din metal pur	68
5.6. Modelele dizolvării separată a cuprului (M3) și zincului (M4) din	

	alamă	71
5.7.	Modelul raportului de masă combinat a cuprului și zincului dizolvate din alamă (M5)	73
5.8.	Modelul raportului de masă combinat a cuprului și zincului dizolvat din metal pur și alamă (M6)	75
5.9.	Modelul dizolvării cuprului din metal pur și alamă (M7)	77
5.10.	Modelul dizolvării zincului din metal pur și din alamă (M8)	80
5.11.	Analiza modelor utilizate	82
5.12.	Analiza de cost în vederea optimizării parametrilor	83
5.13.	Concluzii parțiale	86
6.	Modele cinetice bazate pe analiza dizolvării Cu, Zn și alamei din DEEE în mediu de Na₂S₂O₈	88
6.1.	Motivația și scopul studiului	88
6.2.	Materialul și procedura experimentală	88
6.3.	Rezultate și discuții	89
	6.3.1. Efectul agitării	90
	6.3.2. Efectul temperaturii	90
6.4.	Modelare cinetică	92
	6.4.1. Modelul cinetic de dizolvare a zincului	93
	6.4.2. Modelul cinetic de dizolvare a cuprului pur	96
	6.4.3. Modelul cinetic de dizolvare a alamei	99
6.5.	Concluzii parțiale	102
7.	Studii de dizolvare a metalelor provenite din placi LCD utilizând Na₂S₂O₈	103
7.1.	Motivația și scopul studiului	103
7.2.	Materialul folosit în studiul de dizolvare a metalelor din DPCI-LCD	103
	7.2.1. Pregătirea plăcilor LCD	104
7.3.	Procedura experimentală	105
7.4.	Teste de dizolvare DPCI-LCD în prezența persulfatului de sodiu	106
	7.4.1. Influența temperaturii asupra eficienței de dizolvare a metalelor	107

7.4.2. Influența concentrației de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ asupra eficienței de dizolvare a metalelor	108
7.4.3. Evoluția pH-ului în procesul de dizolvare a metalelor	109
7.5. Reacțiile implicate în dizolvarea a metalelor din DPCI-LCD prin oxidare cu persulfat	111
7.6. Concluzii parțiale	115
8. Modelarea matematică a dizolvării metalelor din DPCI-LCD în mediu de persulfat	116
8.1. Motivația și scopul studiului	116
8.2. Descrierea modelului matematic	116
8.2.1. Ipotezele SCM	116
8.2.2. Modelul matematic	117
8.2.3. Identificarea parametrilor modelului	120
8.3. Concluzii parțiale	125
9. Concluzii finale	126
10. Bibliografie	130
Publicații și participări la conferințe	145

INTRODUCERE

Literatura de specialitate din ultimii ani, consemnează numeroase studii dedicate reciclării deșeurilor de echipamente electrice și electronice (DEEE) pentru recuperarea metalelor din acestea (Jaiswala et al., 2015).

Gestionarea și valorificarea deșeurilor este deosebit de importantă, atât din punctul de vedere al protecției mediului cât și pentru conservarea resurselor naturale, iar reglementările naționale și internaționale sunt din ce în ce mai restrictive în legătură cu DEEE (Lui et al., 2015).

DEEE conțin 60 % metal (platină, aur, argint, paladiu, cupru, ruteniu, staniu, zinc, nichel, indiu, galiu etc.), regăsindu-se, de asemenea, în componente metalice din plăci de circuite imprimate - PCI (2 %), echipamente cu display-uri cu cristale lichide - LCD (12 %), cabluri și amestecuri metal-plastic (7 %), alături de plastic (15 %), și alte deșeuri (4 %) ce conțin și sticlă sau materiale ceramice (Bakas et al., 2014). În consecință, reciclarea prezintă un potențial ridicat în creșterea cantității de metale disponibile pentru societate, cu condiția să existe și tehnologii de reciclare adecvate.

Deșeurile provenite din LCD, reprezintă o categorie de DEEE de interes mare datorită (Sawilotidou et al., 2015):

- i. vitezei de acumulare mare, care este direct proporțională cu evoluția tehnologiilor moderne în domeniul televizoarelor și a monitoarelor;
- ii. conținutului ridicat în substanțe toxice și nocive;
- iii. stocării inadecvate și volumului mare pe care îl ocupă;
- iv. lipsei de date disponibile cu privire la construcția și conținutul material al acestui echipament;
- v. lipsei unei tehnologii complexe de reciclare care, la rândul lor, să nu polueze mediul înconjurător.

Pentru recuperarea metalelor valoroase din DEEE au fost cercetate diferite procedee: fizico-mecanice, incinerarea deschisă necontrolată, pirometalurgia, piroliza, biometalurgia și hidrometalurgia, aflate în diferite stadii de implementare.

Cele mai noi reglementări de mediu și politici energetice europene stimulează cercetările privind dezvoltarea unor procedee de reciclare ecologice și eficiente energetic (Bigum et al., 2012; Hong and Valix, 2013; Sanyal et al., 2013). Aceste cerințe sunt îndeplinite de procedeele hidrometalurgice, care fac parte din categoria procedeeelor mai puțin nepoluante, ele conduc la performanțe superioare față de cele pirometalurgice, deoarece se pot realiza cu consumuri mai mici de energie, sunt flexibile, cu un grad mare de selectivitate și economice (Virolainen, 2013).

Dezvoltarea unor tehnologii eficiente de recuperare necesită dezvoltarea unor modele matematice adecvate care să descrie în ansamblu procesele și fenomenele ce pot avea loc în cadrul dizolvării metalelor conținute în DEEE. Modelele elaborate în literatura de specialitate pentru recuperarea metalelor din DEEE acoperă doar anumite aspecte ale procesului de dizolvare.

În prezent, odată cu dezvoltarea capacității calculatoarelor precum și a programelor specifice ingineriei chimice, tot mai multe mijloace stau la dispoziția cercetătorilor, asigurând suportul necesar pentru abordarea globală a diverselor probleme ingineresti. Un astfel de instrument este cel al metodelor numerice, aplicate în modelarea cinetică și în metodele de design experimental. Prin utilizarea acestora devine posibilă cunoașterea mai amplă și identificarea parametrilor implicați în proces, iar informațiile astfel obținute pot ajuta la rezolvarea problemelor ingineresti din domeniul proiectării, dezvoltării tehnologiilor sau al operării proceselor (Alaoui et al., 2015; Perumal et al., 2013).

Dezvoltarea modelelor cinetice detaliate este necesară pentru proiectarea și optimizarea sistemelor chimice complexe. Aceste modele sunt, utilizate de asemenea, pentru determinarea etapei determinante de viteză într-un mecanism de reacție complex (Zapico et al., 2015).

Prezenta teză de doctorat abordează o temă de cercetare de actualitate, legată de protecția mediului urmărind să aducă o serie de contribuții originale, în domeniul deosebit de complex al recuperării unor metale din DEEE, utilizând modele matematice originale în prelucrarea datelor obținute experimental.

Având în vedere compoziția complexă a DEEE și potențialul economic al acestor surse secundare de metale, respectiv metodele de dizolvare existente în literatura de specialitate, strategia de cercetare a tezei are în vedere implementarea unor procedee

hidrometalurgice care să permită dizolvarea eficientă a metalelor și/sau aliajelor. În acest sens, studiile noastre, au recurs la utilizarea unui agent oxidant energetic cu sisteme redox ($S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$). Utilizarea ionului persulfat ca agent oxidant în dizolvarea DEEE are avantajul că poate fi regenerat electrochimic (Liu et al., 2014; Turan and Altundoğan, 2013).

Cercetările întreprinse în cadrul tezei au vizat recuperarea metalelor precum Cu și Zn din DEEE, folosind soluții pe bază de persulfat, cu parcurgerea diferitelor etape, care vor fi detaliate în cele ce urmează:

- i. evaluarea statistică a factorilor care afectează procesul de dizolvare a DEEE folosind persulfatul;
- ii. dezvoltarea unor modele matematice, capabile să descrie cu acuratețe procesul de dizolvare a cuprului, zincului și alamei din DEEE în mediu de persulfat;
- iii. studiu detaliat de dizolvare a metalelor din componente specifice a DEEE, în cazul nostru materialul folosit a fost placa electronică găsită în LCD-uri;
- iv. dezvoltarea unui model matematic, menit să descrie procesul de dizolvare al metalelor din plăci LCD.

În finalul tezei sunt prezentate sintetic concluziile și contribuțiile proprii în ceea ce privește abordarea cercetărilor și se face o evaluare globală a subiectului dezvoltat pe parcursul tezei.

Cuvinte cheie: DEEE, LCD, BBD, SCM, ANOVA, proces de dizolvare, cupru, zinc, nichel, platină, staniu, alamă, persulfat, design experimental, modelare cinetică, analiză de cost.

La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri și tabele utilizate în cadrul tezei de doctorat.

STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT

Teza este structurată în nouă capitole importante; primele patru sunt dedicate studiului de cercetare bibliografic, iar celelalte patru capitole se adresează cercetărilor originale, și se încheie cu concluziile generale a tezei. Conținutul tezei este extins pe 154 de pagini cu un număr de 42 de tabele, 35 de figuri și 96 de ecuații.

STUDIU DE CERCETARE BIBLIOGRAFIC

Primele trei capitole oferă un studiu de literatură cât mai exhaustiv posibil, configurând faza de pornire în cercetarea originală a tezei, iar în **Capitolul 4** sunt prezentate concluziile generale ale studiului bibliografic.

4. Concluzii parțiale

Creșterea explozivă a consumului de EEE a dus la o evoluție similară a cantității de DEEE (Khaliq et al., 2014). DEEE sunt formate, în mare parte, din aparatele electronice casate, dintre care televizoarele, monitoarele, computerele și telefoanele mobile sunt abundente, în mod disproporționat, din cauza duratei de viață reduse a acestora (aproximativ 2 ani) (Robinson, 2009). În acest context, este de așteptat ca volumul global al DEEE generate, să ajungă, în anul 2016, la 93.5 milioane de tone față de 41.5 milioane de tone în anul 2011, deșeuri ce pot polua grav mediul înconjurător în cazul în care nu sunt eliminate corespunzător (Bales et al., 2014). Prin urmare, multe țări și organizații au elaborat reglementări naționale și internaționale cu scopul de a minimiza impactul electronicelor scoase din uz asupra mediului, prin creșterea reutilizării, reciclării și reducerii cantității de DEEE ajunse în depozitele de deșeuri (Bereketli et al., 2011).

La nivel global, creșterea cererii de monitoare LCD a generat o cantitate considerabilă de deșeuri electronice, ca urmare a înlocuirii rapide a CRT, cu LCD (Peeters et al., 2013). LCD-urile sunt clasificate ca elemente cu risc ridicat din cauza diverselor substanțe periculoase pe care le conțin, cum ar fi Hg, Be, Pb, Cd, As, Sb etc. De asemenea, LCD-uri conțin și o cantitate considerabilă de metale prețioase (Au, Ag, Pd și Pt), metale de bază (Fe, Cu, Al, Ni, Zn, Sn etc.) și metale rare (In, Ga) (Savilotidou et al., 2015).

Recuperarea metalelor din DEEE poate oferi un venit suplimentar atractiv în cadrul procesului de eliminare a dispozitivelor electronice scoase din uz. Prelucrare profitabilă a DEEE poate fi realizată prin recuperarea Pt, Au, Ag și Cu cu profit important pentru procesatori (Kumar et al., 2013; Birloaga et al., 2013).

Până în prezent, cele mai eficiente metode pentru a recupera metale valoroase din DEEE sunt procesele pirometalurgice și hidrometalurgice (Bigum et al., 2012). Pentru recuperarea metalelor din diferite tipuri de DEEE, metodele hidrometalurgice sunt mai precise, mai previzibile și mai ușor de controlat decât cele pirometalurgice. În general, procesele hidrometalurgice prezintă costuri de funcționare mai mici și pot fi operate economic chiar și la o scală mică (Zhou and Qiu, 2010).

Agenții de leșiere cel mai des utilizați pentru solubilizarea DEE sunt: "apa regală" (HCl, HNO₃), H₂SO₄, HNO₃ și HCl (Petter et al., 2014; Jung Oh et al., 2012; Kumar et al., 2014), dar din cauza reglementărilor stricte de mediu și din cauza naturii lor corozive, acești reactivi sunt considerați inadecvați pentru procesele de hidrometalurgie industriale (Jha et al., 2011; Yang et al., 2011a; Parga et al., 2007).

O potențială alternativă față de leșierea acidă sau alcalină a metalelor constă în utilizarea persulfatului (S₂O₈²⁻) ca agent de oxidare (Liu et al., 2014). Persulfat este unul dintre cei mai puternici agenți oxidanți și oferă față de alți oxidanți următoarele avantaje: stabilitate mai ridicată, solubilitate mare în apă, un cost relativ scăzut și ecologic (Havlik et al., 2010; Yang et al., 2011a; Liu et al., 2014).

Pe baza datelor de literatură existente, parametrii de operare cu cel mai mare impact asupra procesului de dizolvare al metalelor sunt: pH-ul, raportul solid/lichid, compoziția mediului de dizolvare, temperatura și condițiile hidrodinamice (Long Le et al., 2011; Park and Fray, 2009). Dezvoltarea unor tehnologii eficiente de recuperare necesită includerea acestor parametri în modele matematice adecvate care să descrie în ansamblu procesele și fenomenele ce pot avea loc în cadrul dizolvării metalelor conținute în DEEE. (Li and Miller, 2007; Rivero et al., 2010; Souza et al., 2007).

Metodele statistice de design experimental și modelarea cinetică sunt cel mai des întâlnite în procesele de dizolvare a metalelor din DEEE. Prin utilizarea acestora devine posibilă cunoașterea mai amplă și identificarea parametrilor implicați în proces, iar

informațiile astfel obținute pot ajuta la rezolvarea problemelor ingineresti din domeniul proiectării, dezvoltării tehnologiilor sau al operării proceselor.

Dezvoltarea modelelor cinetice detaliate este necesară pentru proiectarea și optimizarea sistemelor chimice complexe. Aceste modele sunt, utilizate de asemenea, pentru determinarea etapei determinante de viteză într-un mecanism de reacție complex (Zapico et al., 2015).

Modelele cinetice pentru recuperarea metalelor din DEEE dezvoltate în literatura de specialitate se referă numai la anumite aspecte ale procesului de dizolvare. În plus, cele mai multe lucrări s-au bazat pe expresii cinetice globale, mai degrabă decât expresii care permit evidențierea influenței specifice a condițiilor de funcționare de operare, care sunt foarte utile pentru proiectarea sistemelor chimice complexe. În plus, până în prezent, în literatură nu au fost raportate modele cinetice care să descrie procesul de dizolvare a metalelor din plăci LCD, cabluri, baterii etc., folosind persulfatul ca oxidant.

CONTRIBUȚII PERSONALE

5. Evaluarea statistică a factorilor care afectează procesul de dizolvare a DEEE folosind $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

5.1. Motivația și scopul studiului

În ultimii ani, DEEE au atras atenția, ca o secțiune foarte special de deșeuri, datorită conținutului ridicat de metal. Cu, Zn și aliajele acestora (de exemplu, alama) reprezintă aproximativ 22 % din totalul de materiale valoroase din DEEE. Ca rezultat, studiile noastre se focusează în planificarea experimentelor de dizolvare a Cu, Zn și alamă folosind metodologii statistice de design experimental și optimizare a parametrilor cruciali din procesul de dizolvare, în mediu de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Aceste studii sunt justificate suplimentar de faptul că folosirea persulfatului ca agent de oxidare, pentru aceste tipuri de DEEE, nu a fost raportată, până în prezent, în literatura de specialitate.

Design-ul experimental ne permite crearea și testarea planurilor practice în scopul de a colecta date statistice pentru modelare. Condițiile optime de funcționare sunt atinse prin utilizarea modelelor de proiectare experimentală mai complexe, cum ar fi modelul Box-Behnken (BBD). Tabelele analizei de variație (ANOVA) sunt aplicate pentru verificarea calității modelului.

Scopul acestui studiu este de a dezvolta mai multe modele care descriu în mod adecvat comportamentul factoriilor care afectează viteza procesului de dizolvare utilizat în recuperarea metalelor din DEEE. Evaluarea statistică și optimizarea parametrilor care afectează performanța de leșiere, cum ar fi temperatura, concentrația $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ și timpul de leșiere, s-au efectuat pe dizolvarea Cu, Zn, și alamei (compoziția aliajului: 35 % Zn și 65 % Cu) din DEEE. Efectele principalele și interacțiunile acestor trei factori au fost studiate la trei nivele, folosind o metodă de design experimental BBD, care oferă un model matematic de ordinul doi și valorile optime pentru parametrii de leșiere. În scopul de a analiza modul în care conținutul de Cu și Zn afectează viteza de dizolvare și de a face posibilă proiectarea la scală pilot a echipamentelor de leșiere, s-a introdus al patrulea factor (conținutul de Cu).

Două modele extinse (M7 și M8) au fost dezvoltate pentru optimizarea parametrilor implicați în procesului investigat.

5.2.1. Descrierea materialului

Materialele utilizate în procesul de dizolvare derivă din DEEE, sârmă de cupru metalic, plăcuțe de zinc și bare cilindrice din alamă (65 % Cu și 35 % Zn). Compoziția aliajului a fost determinată prin dizolvarea completă a metalului în HNO₃, iar analiza componentelor a fost realizată prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS) folosind un spectrometru Avanta PM (GBC, Australia).

5.2.2. Procesul experimental

Experimentele de leșiere au fost realizate într-un reactor izoterm discontinuu, cu agitare, de formă cilindrică, având o capacitate de 150 mL. Reactorul a fost echipat cu un termometru și un agitator mecanic (Heating Magnetic Stirred FB 15001 – Fisher Scientific). Temperatura a fost menținută constantă (la 30, 45 și 60 °C), cu ajutorul unui termostat electric (Thermostat U1 – Rheotest MLW). Viteza de agitare a fost menținută la 350 rpm. Pentru fiecare experiment, în reactor s-au introdus 100 mL de soluție Na₂S₂O₈, iar când s-a atins viteza de agitare și temperatura de reacție dorită, proba solidă s-a adăugat, de asemenea, în reactor. 1 ml de soluție s-a extras la anumite intervale de timp (10, 35 și 60 min) pentru analiza concentrației de cupru/zinc, utilizând AAS. Probele de metal sau de aliaj au fost cântărite înainte și după ce au fost supuse solubilizării.

5.3. Reacții de dizolvare

Reacțiile globale ce descriu procesul de leșiere a Cu și Zn folosind Na₂S₂O₈ ca agent de oxidare sunt:



Aceleași reacții au fost propuse și pentru procesul de dizolvare a Zn și Cu din alamă.

Experimentele au fost efectuate pentru a investiga, separat, performanța și eficiența soluției de Na₂S₂O₈ în dizolvarea eșantioanelor de Cu, Zn și alamă. Pentru a identifica

etapele determinante ale procesului de dizolvare, s-a studiat efectul temperaturii, concentrației de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, timpului de leșiere și conținutul de Cu asupra procesului.

În secțiunile următoare, vom prezenta o analiză detaliată pentru M6, M7 și M8. Aceste modele prezintă o abordare mai interesantă în descrierea procesului de dizolvare; toate datele experimentale sunt utilizate ca valori de intrare și conținutul de Cu al deșeurilor ca al patrulea factor principal.

5.8. Modelul raportului de masă combinat a cuprului și zincului dizolvat din metal pur și alamă (M6)

M6 se bazează pe setul complet de date experimentale. Scopul acestui model este de a fi aplicabil pe toate procesele de dizolvare ce implică aliaj de tip Cu/Zn.

Factorii testați în procesul de dizolvare au fost temperatura, concentrația de oxidant, timpul de leșiere și conținutul de Cu al solidului.

Metodologia ANOVA a fost aplicată pentru a deduce parametrii procesului semnificativi din punct de vedere statistic asupra performanței de leșiere.

Rezultatele obținute din Tabelul 5.15. conțin valorile estimate pentru coeficienții modelului, precum și statisticile necesare verificării ipotezelor uzuale asupra coeficienților.

Rezultatele obținute evidențiază o ecuație de ordinul I, iar modelul simplificat poate descrie 97.4 % din variația totală a cantității de metal dizolvat (Cu, Zn respectiv Cu și Zn din alamă), în condițiile în care toți factorii care influențează procesul de dizolvare au fost luați în considerare. Dacă sunt luate în considerare doar efectele principale, ordinea factorilor care influențează procesul de dizolvare este: timpul de leșiere, temperatura, conținutul de Cu și concentrația oxidantului (vezi Tabelul 5.16.). Combinațiile optime ale parametrilor procesului pot fi determinate aplicând ANOVA. Nivelul optim cantitativ al procesului în ceea ce privește influența factorilor poate fi obținut la o temperatură de 30 °C, timp de leșiere de 35 min și o concentrație de 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Tabelul 5.15. Estimarea coeficienților de regresie pentru model M6 (simplificat)

Termenul	Coeficienții	Eroarea Standard	t Stat	Valoarea - P (< 0.05)
Intercept	21.736	6.578	3.304	0.004
X ₁	-0.580	0.137	-4.224	0.001
X ₂	-66.276	25.326	-2.617	0.019
X ₃	-0.484	0.111	-4.371	0.000
X ₄	-0.140	0.046	-3.080	0.007
X ₁ ·X ₂	1.573	0.512	3.075	0.007
X ₁ ·X ₃	0.014	0.002	6.779	0.000
X ₁ ·X ₄	0.004	0.001	4.062	0.001
X ₂ ·X ₃	0.778	0.303	2.570	0.021
R²: 97.4 %				

Tabelul 5.16. Analiza de variație (ANOVA) pentru modelul M6

Sursa de variație →	dF	SS	MS	Valoarea F	Valoarea P (<0.05)
Efectele principale	4	125.459	31.365	13.320	0.002
X ₁	1	42.006	42.006	17.839	0.001
X ₂	1	16.125	16.125	6.848	0.019
X ₃	1	44.988	44.988	19.105	0.000
X ₄	1	22.340	22.340	9.487	0.007
Modul de interacțiune	4	184.867	46.217	19.627	0.001
X ₁ ·X ₂	1	22.262	22.262	9.454	0.007
X ₁ ·X ₃	1	108.210	108.210	45.953	0.000
X ₁ ·X ₄	1	38.843	38.843	16.496	0.001
X ₂ ·X ₃	1	15.552	15.552	6.605	0.021
Eroarea reziduală	16	37.675	2.355	-	-

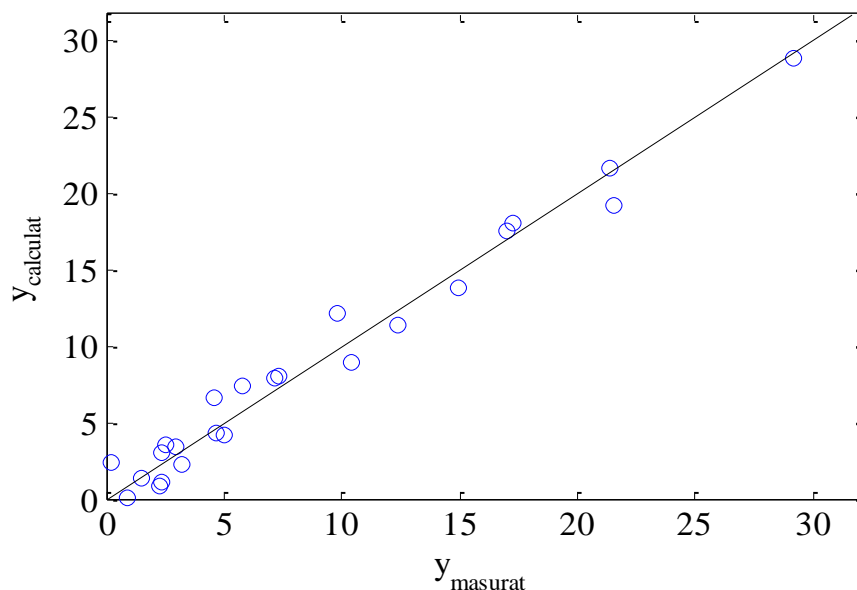


Fig. 5.2. Corelația dintre valorile măsurate (o) și valorilor calculate (–) ale modelului M6

5.9. Modelul dizolvării cuprului din metal pur și alamă (M7)

Coeficienții de regresie estimați și termenii statistici aferenți, obținuți în prima simulare, au fost supuși ipotezei nule. Tabelul 5.17. prezintă rezultatele modelului simplificat, în care se regăsesc termenii cu un efect semnificativ asupra masei de Cu dizolvat din metal pur și alamă.

În acest caz, coeficientul de determinare R^2 prezentat în Tabelul 5.17., descrie 94.5 % din variația totală a cuprului dizolvat din metal pur și din alamă, valoare ce poate fi atribuită factorilor experimentali studiați și interacțiunilor dintre aceștia.

Pe baza rezultatelor obținute, modelul dezvoltat pentru procesul de dizolvare a cuprului poate fi descris printr-o ecuație de ordinul I (vezi Tabel 5.17).

Identificarea parametrilor efectivi și nivelele intervalelor de încredere în procesul de dizolvare s-a realizat prin analiza de variație. Rezultatele ANOVA sunt prezentate în Tabelul 5.18. De obicei, o valoare mare a lui F redă efectul cel mai ridicat asupra valorii de dizolvare, datorită modificărilor parametrilor din proces. Din datele obținute în urma simulărilor, se poate observa că factorul cel mai influent, în ceea ce privește efectele principale, în procesul de dizolvare este conținutul de Cu al deșeurilor solide, urmat de temperatură, timpul de dizolvare și concentrația de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. De asemenea, interacțiunea

conținutului de Cu și timpului de dizolvare are cel mai mare impact asupra procesului de leșiere, urmat de interacțiunea dintre temperatură și timpul de dizolvare.

Tabelul 5.17. Coeficienții de regresie estimați pentru modelul M7 (simplificat)

Termenul	Coeficienții	Eroarea Standard	t Stat	Valoarea P (<0.05)
Intercept	19.633	7.031	2.792	0.014
X ₁	-0.424	0.145	-2.919	0.011
X ₂	-38.635	26.582	-1.453	0.167
X ₃	-0.340	0.105	-3.237	0.006
X ₄	-0.254	0.061	-4.164	0.001
X ₁ ·X ₂	0.829	0.542	1.530	0.147
X ₁ ·X ₃	0.007	0.002	3.262	0.005
X ₁ ·X ₄	0.004	0.001	4.252	0.001
X ₂ ·X ₄	0.252	0.158	1.595	0.132
X ₃ ·X ₄	0.003	0.001	4.376	0.001
R²: 94.5%				

Dacă luăm în calcul doar efectele principale, se poate constata că factorul nesemnificativ din procesul de dizolvare a cuprului (cu o valoare a lui P > 0.05) este concentrația de persulfat. De asemenea, interacțiunea dintre temperatură și concentrație și interacțiunea dintre concentrație și conținut de Cu (vezi Tabel 5.18.).

Tabelul 5.18. Analiza de variație (ANOVA) pentru modelul M7

Sursa de variație	dF	SS	MS	Valoarea F	Valoarea P (<0.05)
Efectele principale	4	101.636	25.409	9.612	0.009
X ₁	1	22.520	22.520	8.519	0.011
X ₂	1	5.584	5.584	2.113	0.167
X ₃	1	27.700	27.700	10.479	0.006
X ₄	1	45.832	45.832	17.338	0.001
Modul de interacțiune	5	139.466	27.893	10.552	0.005
X ₁ ·X ₂	1	6.188	6.188	2.341	0.147
X ₁ ·X ₃	1	28.130	28.130	10.641	0.005
X ₁ ·X ₄	1	47.797	47.797	18.081	0.001
X ₂ ·X ₄	1	6.727	6.727	2.545	0.132
X ₃ ·X ₄	1	50.625	50.625	19.151	0.001
Eroarea reziduală	15	39.652	2.644	-	-

În Fig. 5.3. se poate observa că există un grad de corelare ridicat între valorile prezise de model și cele experimentale.

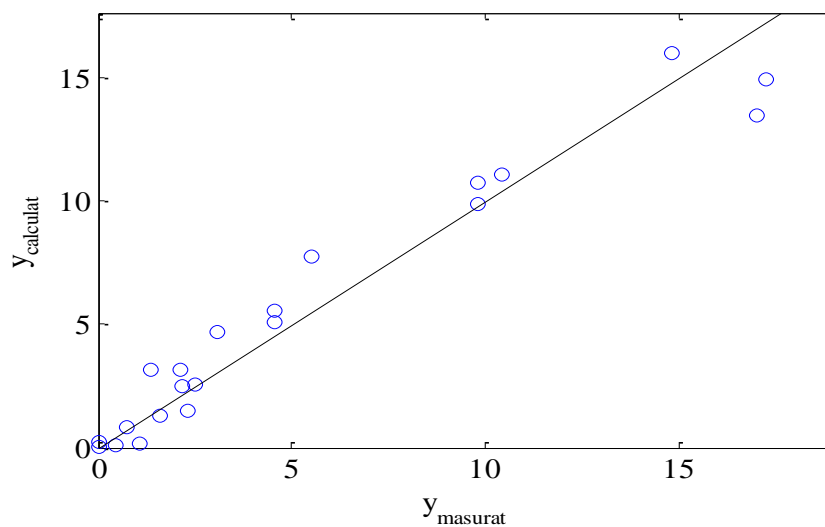


Fig. 5.3. Corelația dintre valorile măsurate (o) și valorilor calculate (–) ale modelului M7

5.10. Modelul dizolvării zincului din metal pur și din alamă (M8)

Coeficienții din ecuația de regresie, obținuți în urma simulărilor, se regăsesc în Tabelul 5.19. ca o funcție de temperatură, concentrație de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, timp de dizolvare și conținut de Cu. Valoarea R^2 de 94.5 % indică faptul că modelul simplificat descrie adecvat procesul de dizolvare, și toți factorii care afectează procesul au fost luați în calcul. Modelul obținut descrie un sistem multivariabil de ordinul II.

După cum se poate observa în Tabelul 5.20., conținutul de Cu și interacțiunile dintre conținutul de Cu și timpul de leșiere, temperatură și timpul de leșiere, respectiv, concentrație și conținutul de Cu, au efecte semnificative asupra procesului de dizolvare. În schimb, nu se poate respinge ipoteza nulă privind coeficienții $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_7, \alpha_9$ și α_{10} (0.286, 0.717, 0.574, 0.177, 0.670 și 0.195 > 0.05).

Tabelul 5.19. Coeficienții de regresie estimați pentru modelul M8 (simplificat)

Termenul	Coeficienții	Eroarea Standard	t Stat	Valoarea P (<0.05)
Intercept	-2.564	7.021	-0.365	0.721
X ₁	-0.155	0.140	-1.112	0.286
X ₂	-10.095	27.263	-0.370	0.717
X ₃	-0.068	0.118	-0.577	0.574
X ₄	0.260	0.064	4.047	0.001
X ₄ ²	-0.001	0.000	-4.640	0.000
X ₁ ·X ₂	0.744	0.520	1.429	0.177
X ₁ ·X ₃	0.007	0.002	3.266	0.006
X ₁ ·X ₄	0.000	0.001	-0.436	0.670
X ₂ ·X ₃	0.421	0.308	1.365	0.195
X ₂ ·X ₄	-0.356	0.152	-2.344	0.036
X ₃ ·X ₄	-0.003	0.001	-4.761	0.000
R²: 94.5%				

Tabelul 5.20. Analiza de variație (ANOVA) pentru modelul M8

Sursa de variație	dF	SS	MS	Valoarea F	Valoarea P (<0.05)
Efectele principale	5	96.544	19.309	7.924	0.030
X ₁	1	3.013	3.013	1.236	0.286
X ₂	1	0.334	0.334	0.137	0.717
X ₃	1	0.812	0.812	0.333	0.574
X ₄	1	39.913	39.913	16.378	0.001
X ₄ ²	1	52.472	52.472	21.532	0.000
Modul de interacțiune	6	104.596	17.433	7.154	0.030
X ₁ ·X ₂	1	4.977	4.977	2.042	0.177
X ₁ ·X ₃	1	25.994	25.994	10.667	0.006
X ₁ ·X ₄	1	0.464	0.464	0.190	0.670
X ₂ ·X ₃	1	4.539	4.539	1.863	0.195
X ₂ ·X ₄	1	13.392	13.392	5.496	0.036
X ₃ ·X ₄	1	55.230	55.230	22.664	0.000
Eroarea reziduală	13	31.680	2.437	-	-

5.12. Analiza de cost în vederea optimizării parametrilor

În vederea optimizării parametrilor implicați în procesul de dizolvare a metalelor din DEEE, au fost alese modelele M7 și M8, deoarece ambele pot descrie în mod adecvat evoluția masei dizolvată de cupru și zinc din metal pur și din aliaj.

S-au luat în considerare patru factori care afectează procesul de dizolvare: temperatura (X_1), concentrația de oxidant (X_2), timpul de leșiere (X_3) și conținutul de Cu din aliaj (X_4). Modelele simplificate după aplicarea metodei BBD sunt prezentate în următoarele ecuații:

$$y_{Cu} = 19.63 - 0.42 \cdot X_1 - 3.63 \cdot X_2 - 0.34 \cdot X_3 - 0.25 \cdot X_4 + 0.82 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0.007 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0.005 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0.25 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0.003 \cdot X_3 \cdot X_4 \quad (5.8)$$

$$y_{Zn} = -2.57 - 0.16 \cdot X_1 - 10.1 \cdot X_2 - 0.07 \cdot X_3 + 0.25 \cdot X_4 - 0.001 \cdot X_4^2 + 0.74 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0.007 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0.0004 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0.42 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0.36 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0.003 \cdot X_3 \cdot X_4 \quad (5.9)$$

unde, y_{Cu} și y_{Zn} reprezintă valorile de ieșire (procentul de metal dizolvat) ale modelelor M7 și M8 (vezi Tabelul 5.4.).

Pentru optimizarea procesului de leșiere a fost aplicată o abordare economică, bazată pe următoarea ecuație:

$$y = y_{Cu} \cdot C_{Cu} + y_{Zn} \cdot C_{Zn} - F_l \cdot X_2 \cdot C_{Na_2S_2O_8} - f(X_1) \cdot C_e - I \cdot f(V)/t \quad (5.10)$$

unde, $y_{Cu} \cdot C_{Cu}$ reprezintă veniturile totale din recuperarea Cu și $y_{Zn} \cdot C_{Zn}$ reprezintă veniturile totale din recuperarea Zn. A doua parte a funcției se referă la costurile de producție; $F_l \cdot X_2 \cdot C_{Na_2S_2O_8}$ reprezintă costul total al soluției de persulfat, $f(X_1) \cdot C_e$ descrie costul de energie electrică pentru generarea agentului termic și $I \cdot f(V)/t$ reprezintă rata amortizării liniare pe perioada definită de timp.

Costul soluției de persulfat poate fi calculat folosind următoarea funcție:

$$f(X_2) \cdot C_{Na_2S_2O_8} = F_l \cdot X_2 \cdot C_{Na_2S_2O_8} \quad (5.11)$$

unde, debitul volumic lichid F_l poate fi obținut ca o relație între debitul masic al lichidului m_s și raportul solid/lichid α .

Pe baza legii de conservare a energiei, s-a determinat consumul de energie electrică din proces. În cazul în care cantitatea de energie intrată în proces $f(X_1)$ este cantitatea de energie care rezultă din acest proces; în cazul nostru, reprezintă suma pierderilor de căldură ($Q_{pierdută}$) și căldura introdusă ($Q_{intrată}$) în procesul de dizolvare:

$$f(X_1) = Q_{pierdută} + Q_{intrată} \quad (5.12)$$

Pierderea de căldură este descrisă ca o funcție ce ia în calcul căldura disipată din procesul transferului de căldură corelat cu diferența dintre temperatura amestecului (T) și temperatura ambiantă (T_0) care este temperatura camerei, în cazul nostru. Luând în considerare a vitezei transferului de căldură (U) și contactul de suprafață (A), ecuația poate fi descrisă ca:

$$Q_{pierdută} = U \cdot A \cdot (T - T_0) \quad (5.13)$$

Căldură transferată poate fi definită ca o funcție a debitului de masă și schimbarea temperaturii. În cazul nostru, putem împărți ecuația în două părți, abordând separat cele două stări ale amestecului, lichid și solid, ca în următoarea ecuație:

$$Q_{intrată} = F_s \cdot \delta_s \cdot C_{p_s} \cdot (T - T_s^{in}) + F_l \cdot \delta_l \cdot C_{p_l} \cdot (T - T_l^{in}) \quad (5.14)$$

unde F_l – debitul volumetric lichid ($m^3 \cdot lună^{-1}$); F_s – debitul volumetric solid ($m^3 \cdot lună^{-1}$); T_l^{in} – temperatura inițială a lichidului ($^{\circ}C$); T_s^{in} – temperatura inițială a solidului ($^{\circ}C$); T_0 – temperatura ambiantă ($^{\circ}C$); δ_s – densitatea materialelor plastice ($kg \cdot m^{-3}$); δ_l – densitatea apei ($kg \cdot m^{-3}$); C_{p_s} – capacitatea termică a solidului ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$); C_{p_l} – capacitatea termică a lichidului ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).

Pentru costurile de investiție asociate echipamentului folosit în configurația experimentală (în cazul nostru am inclus doar vasul reactorului), funcția de cost este exprimat ca o corelație între materialul folosit și volumul recipientului, așa cum se observă în ecuația (5.15) (Walas, 1990):

$$f(V) = F_M \exp[2.631 + 1.3673(\ln V) - 0.06309(\ln V)^2] \quad (5.15)$$

F_M reprezintă factorul de cost pentru tipul de material utilizat. Pentru a menține costul curent am multiplicat întreaga funcția cu indexul de cost (I) pentru anul în curs.

Cantitățile rezultate de Cu și Zn au fost obținute folosind modele M7 și M8 pentru datele de ieșire din cantitate prestabilită de DEEE, procesate pe lună. Tabelul 5.22. prezintă conținutul DEEE investigate. Valorile pentru al patrulea factor în procesul de optimizare au fost alese ca 20 % conținut de Cu solid și 1 % conținut de Zn din masa totală de DEEE.

Tabelul 5.22. Compoziția DEEE (Gramatyka et al., 2007)

DEEE	Plastic	Oxizi	Cu	Fe	Sn	Ni	Pb	Al	Zn	Ag	Au	Pd
%	30.23	30.23	20.12	8.11	4	2	2	2	1	0.2	0.1	0.01

Calculul profitului se face pe baza următoarelor condiții:

- Preț Cu: 119.04 (euro kg^{-1})
- Preț Zn: 56.24 (euro kg^{-1})
- Preț $Na_2S_2O_8$: 9.81 (euro kg^{-1})
- Preț energie electrică: 0.12 (euro kWh^{-1})
- Cantitatea presupusă de DEEE prelucrate: 1000 (kg)
- Cantitatea inițială de Cu din DEEE (20 %): 200 (kg)

- Cantitatea inițială de Zn din DEEE (1 %): 10 (kg)
- Raportul solid/lichid: 20 (kg m⁻³)
- Debitul masic al lichidului: 1000 (kg lună⁻¹)
- Temperatura inițială a lichidului: 25 (°C)
- Temperatura inițială a solidului: 25 (°C)
- Temperatura ambiantă: 25 (°C)
- Densitatea materialelor plastice: 400 (kg m⁻³)
- Densitatea apei: 1000 (kg·m⁻³)
- Capacitatea calorică a solidului: 1670 (J kg⁻¹ K⁻¹)
- Capacitatea termică a lichidului: 4182 (J kg⁻¹ K⁻¹)
- Viteza transferului de căldură: 10 (W m⁻² K⁻¹)
- Factorul de cost pentru materialul folosit în reactor: 1.7
- Indexul de cost: 1.8

Ecuția simplificată de profit:

$$y = 4484.16 - 94.9 \cdot X_1 - 12599399 \cdot X_2 - 140.87 \cdot X_3 - 58.98 \cdot X_4 + 201.58 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2.56 \cdot X_1 \cdot X_3 + 1.06 \cdot X_1 \cdot X_4 + 57.97 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0.63 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0.007 \cdot X_4^2 + 2.36 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0.025 \cdot \exp(2.631 + 1.26 \cdot \ln(0.0035 \cdot X_3) - \ln(0.0035 \cdot X_3)^2) \quad (5.16)$$

Rezultatele obținute din calculul funcției profit folosind toate datele experimentale au fost comparate, iar valorile parametrilor au fost alese pentru cazul în care funcția de profit a avut cea mai mare valoare. Condițiile optime estimate sunt:

- ✓ Temperatura, 45° C;
- ✓ Concentrație de Na₂S₂O₈, 0.1 M;
- ✓ Timp de leșiere, 35 min.

6. Modele cinetice bazate pe analiza dizolvării Cu, Zn și alamei din DEEE în mediu de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

6.1. Motivația și scopul studiului

Procesul de solubilizare pentru recuperarea și reciclarea metalelor din deșeuri care conțin cupru și zinc a fost intens studiat folosind diferiți agenți de dizolvare, incluzând H_2SO_4 , NH_3 , HCl , KCN și CH_3COOH (Long Le and colab., 2011). O potențială alternativă pentru procesul de solubilizare este utilizarea persulfatului ca agent de oxidare. Bazându-ne pe studiul anterior, parametrii de operare cu cel mai mare impact asupra dizolvării metalelor, utilizând persulfatul sunt timpul de leșiere, temperatura și concentrația de oxidant.

Studiul de față își propune să analizeze cinetica de dizolvare a cuprului, zincului și alamei din DEEE, în mediul de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, în scopul de a face primul pas în procesul de proiectare a unei tehnologii moderne de recuperare a metalelor din DEEE.

Prima etapă constă în testarea individuală a eficienței $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ în procesul de dizolvare a cuprului, zincului și alamei. Pe baza datelor experimentale, propunem trei modele cinetice cu diferite complexități, care descriu în mod adecvat procesul de leșiere a materialelor investigate. Pentru o descriere exactă a schimbărilor de geometrie care apar în proces, a fost creat un model matematic al miezului care se contractează/micșorează (SCM) și care, pe baza ipotezelor modelului, descrie modificările, în timp, ale diametrului și lungimii eșantionului supus dizolvării.

6.2. Materialul și procedura experimentală

Materialele utilizate în procesul de leșiere derivă din DEEE; forma, dimensiunea, greutatea și compoziția (Tabelul 6.1.) au fost alese pentru a evidenția componentele specifice ale procesului de dizolvare. Primul set de experimente vizează investigarea utilizării $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ în dizolvarea cuprului. Materialul utilizat în aceste experimente a fost bară de Cu metalic, cu o puritate ridicată. Pentru studiul de dizolvare a zincului în mediul de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a fost aleasă o plăcuță dreptunghiulară de zinc. Aceste experimente au ca scop evidențierea gradului de leșiere a zincului la suprafața blocului. Cinci fațete ale

blocului au fost lăcuite, lăsându-se doar o fațetă pentru a interacționa cu soluția de persulfat. Materialul folosit în procesul de dizolvare a cuprului și zincului din alamă este o bară cilindrică. Compoziția aliajului (65 % Cu și 35 % Zn) a fost determinată prin dizolvarea completă a aliajului în HNO₃, iar analiza componentelor a fost realizată folosind AAS.

Tabel 6.1. Descrierea materialului

Material	Masa (g)	Lungime (cm)	Diametru (cm)	Suprafața (cm ²)
Cu	2	3	0.3	-
Zn	3.2 - 5	-	-	1.62 - 1.98
Alamă	3.6 - 5.6	1.4 - 2	0.6	-

Experimentele chimice de leșiere au fost efectuate într-un reactor izoterm cu agitare de 150 ml. Vasul de reacție a fost conectat la un sistem de recirculare a apei controlat printr-un termostat (Thermostat U1 – Rheotest MLW) cu o precizie a temperaturii de ± 0.1 °C. Agitarea a fost conferită de un agitator magnetic (Heating Magnetic Stirred FB 15001 – Fisher Scientific). Pentru fiecare experiment, în reactor s-au introdus 100 mL de soluție Na₂S₂O₈, iar când s-a atins viteza de agitare și temperatura de reacție dorită, proba solidă s-a adăugat, de asemenea, în reactor. Probe de 1 mL de soluție s-au prelevat la intervale de timp prestabilite (din 5 în 5 min timp de 60 min și din 10 în 10 min pentru cea de a doua oră), iar concentrația de metal din soluție a fost analizată utilizând un AAS. Eșantioanele de Cu, Zn și alamă rezultate în urma procesului de solubilizare au fost uscate și cântărite după fiecare experiment.

6.3. Rezultate și discuții

Reacțiile globale care descriu procesul de leșiere a Cu și Zn, folosind persulfat de sodiu ca agent de oxidare, sunt prezentate în ecuațiile (5.1) și (5.2). Aceste două reacții au fost propuse pentru analiza cinetică.

Experimentele au fost efectuate pentru a investiga individual performanța și eficiența soluției de Na₂S₂O₈ în procesul de solubilizare a Cu, Zn și alamei. Efectul temperaturii și

al concentrației de persulfat au fost analizate pentru a stabili etapa determinantă de viteză în raport cu etapele procesului de dizolvare.

6.4. Modelare cinetică

În literatura de specialitate, există mai multe metode prin care se pot calcula vitezele de reacție ale procesului de leșiere a cuprului și zincului (Egedy et al., 2014e). Primul grup de metode cuprinde modele foarte complexe care pot descrie cu acuratețe modificările de suprafață, la o scară micro (den Ouden et al., 2013). Al doilea grup conține modele matematice ale miezului care se contractează/micșorează (SCM), în care simplificările se bazează de obicei pe ipoteza că procesul de dizolvare este controlat de reacția propriu-zisă (Perumal et al., 2013). În această lucrare propunem trei modele matematice care descriu procesul de dizolvare la o scară macro și care descriu cu precizie variația suprafeței solidului, ca urmare a dizolvării.

În acest studiu au fost investigate două tipuri de geometrii ale solidului. În ambele cazuri, s-a considerat că volumele dizolvate în fiecare direcție a geometriei investigate sunt proporționale cu suprafața solidului în acea direcție.

6.4.1. Modelul cinetic de dizolvare a zincului

Pe parcursul experimentelor de dizolvare a plăcuțelor paralelipipedice de Zn pur, doar o față a fost disponibilă pentru dizolvare, celelalte fiind acoperite cu un film de lac protector rezistent la agentul de dizolvare. În acest fel se poate considera că plăcuța de zinc își micșorează doar dimensiunea (h). S-a presupus că soluția din reactor este bine amestecată, astfel încât amestecul de reacție din jurul plăcuței poate fi considerat omogen.

Micșorarea dimensiunii (h) a plăcuței poate fi calculată cu următoarea expresie, bazată pe modificările de masă:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dm/dt}{\rho_{Zn} \cdot l \cdot w} \quad (6.1)$$

unde, l și w reprezintă lungimea și respectiv, lățimea plăcuței. Schimbarea masei totale a solidului poate fi exprimată după cum urmează:

$$\frac{dm}{dt} = -A \cdot r \cdot M_{Zn} \quad (6.2)$$

unde, A este suprafața la nivelul căreia are loc procesul de transport în masă, r este viteza de dizolvare a zincului și M_{Zn} este masa moleculară a zincului. Pentru a calcula viteza de dizolvare se aplică relația lui Arrhenius:

$$r = k_{0,r} \cdot e^{-E_{a,r}/RT} \cdot (c_{Zn^{2+}}^{sat} - c_{Zn^{2+}})^{n_r} \quad (6.3)$$

Scopul acestei etape este de a deduce o ecuație generală, care poate fi utilizată în procesul de proiectare. Din acest motiv, se introduc trei parametri necunoscuți: $k_{0,r}$ – factorul pre-exponențial, $E_{a,r}$ – energia de activare, n_r – ordinul de reacție. Măsurătorile experimentale au fost utilizate pentru a determina concentrația de saturație a Zn^{2+} ($c_{Zn^{2+}}^{sat}$), pentru fiecare temperatură și concentrație de persulfat. Concentrația ionului de Zn^{2+} crește cu viteză cu care descrește concentrația ionului de $S_2O_8^{2-}$:

$$\frac{dc_{Zn^{2+}}}{dt} = A \cdot \frac{r}{V} = -\frac{dc_{Na_2S_2O_8}}{dt} \quad (6.4)$$

Profilul descris în Figura 6.6 prezintă o caracteristică interesantă. La aplicarea unei temperaturi și concentrații scăzute, se poate observa apariția unui punct de inflexiune. Acest fapt evidențiază existența unui proces alăturat etapei de reacție, care preia controlul în timpul perioadelor de tranziție. Rezultatul se datorează creșterii suprafeței prin formarea unui strat poros la contactul plăcuței cu soluția de dizolvare. S-a presupus că această creștere a fost determinată de modificarea temperaturii, concentrației reactivului și a suprafeței blocului (A_g), care poate fi calculată utilizând următoarea relație:

$$\frac{dA}{dt} = k_{0,A} \cdot e^{-E_{a,A}/RT} \cdot (n_A \cdot A_g - A) \cdot c_{Na_2S_2O_8} \quad (6.5)$$

unde parametrii necunoscuți $k_{0,A}$, $E_{a,A}$, n_A vor fi identificați prin modelare. Ultimul parametru (n_A) determină suprafața maximă a stratului poros format.

Modelul dezvoltat a fost implementat în MATLAB și rezolvat cu metoda Runge-Kutta. Pentru o identificare eficientă a parametrilor necunoscuți, s-a încorporat metoda Runge-Kutta în algoritmul PSO. S-a definit ca funcție obiectiv (vezi ecuația (6.6)) ce trebuie minimizată diferența dintre valoare calculată și valoarea măsurată; optimizarea urmărind minimizarea funcției obiectiv utilizând algoritmul de optimizare „cu roiuri” PSO. Parametrii identificați în urma modelării cinetice sunt prezentați în Tabelul 6.2.

$$Eroarea = \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^{18} \left(\frac{m_{Zn,aq}(i,j) - \hat{m}_{Zn,aq}(i,j)}{m_{Zn,aq}(i,j)} \right)^2 \quad (6.6)$$

unde, $m_{Zn,aq}$ reprezintă valorile experimentale, iar $\hat{m}_{Zn,aq}$ reprezintă valorile calculate.

Tabelul 6.2. Parametrii identificați în urma modelării cinetice a procesului de dizolvare a zincului pur

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
E_{ar}	0.1	$J mol^{-1}$
$k_{0,r}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$m^3 m^{-2} s^{-1}$
n_r	0.646	-
E_{aA}	$3.5 \cdot 10^4$	$J mol^{-1}$
$k_{0,A}$	1.98	$m^3 m^{-2} s^{-1}$
n_A	0.466	-

Modelul inițial identificat pentru dizolvarea zincului prezintă o eroare de 4 %. S-a urmărit îmbunătățirea modelului prin introducerea în procesul de identificare a condițiilor de formare a unui strat poros pe suprafața zincului. Modelul rezultat prezintă o corelare bună între valorile măsurate și cele calculate, cu un coeficient de corelație (R^2) de 0.9567 (vezi Fig. 6.6.). Precizia modelului a fost ridicată și eroarea inițială (Eroare = 4 %) a fost redusă la o valoare mai acceptabilă (Eroare = 2.18 %).

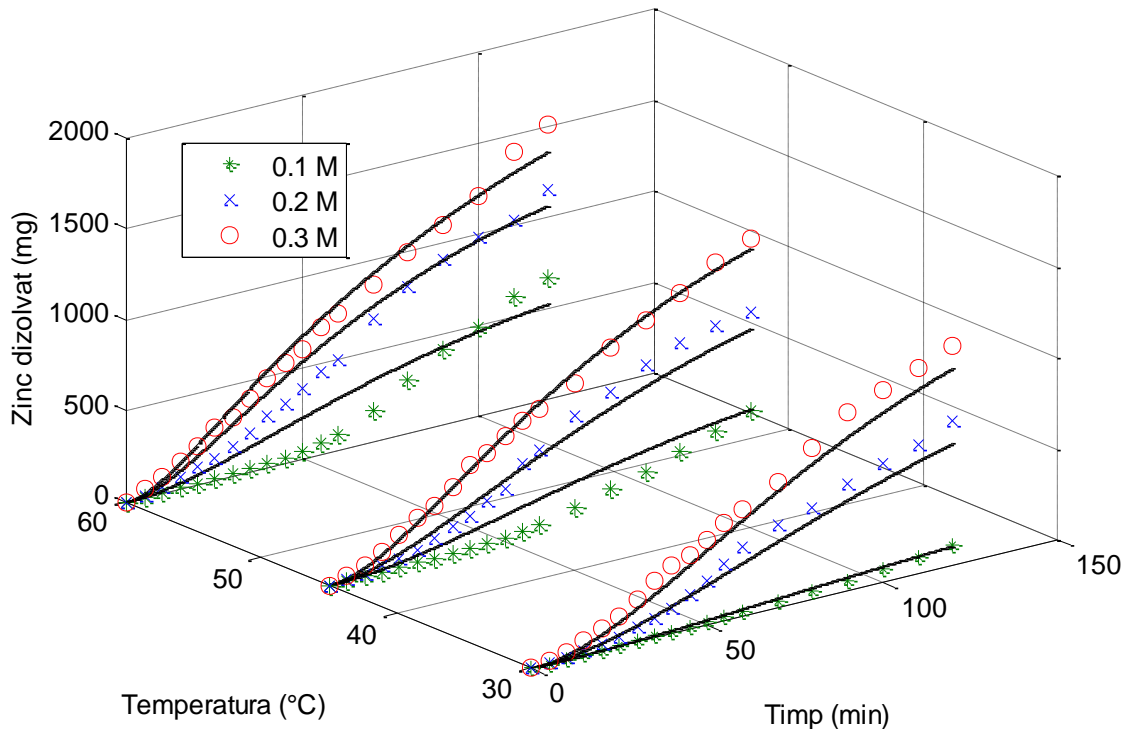


Fig. 6.6. Variația cantității de zinc dizolvat funcție de temperatură și de durata dizolvării pentru diferite concentrații de persulfat. Punctele corespund valorilor experimentale, iar liniile valorilor calculate.

6.4.2. Modelul cinetic de dizolvare a cuprului pur

În experimentele de dizolvare a cuprului pur și a alamei, probele supuse dizolvării au fost bare cilindrice (diametru - d , lungime - l). Pentru a defini exact modificările de geometrie ale probei supuse dizolvării, s-a utilizat modelul SCM. S-a dezvoltat o metodă bidimensională pentru a calcula schimbările în timp a diametrului și lungimii, iar cinetica a fost extinsă pentru a include dependența de suprafață.

Micșorarea dimensiunilor probei supuse dizolvării pe cele două dimensiuni se poate calcula cu relațiile:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{4 \cdot dm/dt}{\rho_i \cdot (1+2l/d) \cdot d^2 \pi} \quad (6.7)$$

$$\frac{dd}{dt} = d - d^{0.5} \cdot \left(-\frac{dl}{dt}\right)^{-0.5} \cdot \left(d \cdot l - d \cdot \frac{dl}{dt} - 2 \cdot l \cdot \frac{dl}{dt}\right)^{0.5} \quad (6.8)$$

Viteza de reacție a procesului de dizolvare a cuprului pur poate fi exprimată folosind expresia lui Arrhenius, după cum urmează:

$$r = k_0 \cdot e^{-Ea/RT} \cdot (c_{Na_2S_2O_8})^n \quad (6.9)$$

Variația de masă a probei din cupru pot fi exprimată prin relația:

$$\frac{dm}{dt} = -A \cdot r \cdot M_{Cu} \quad (6.10)$$

unde A este suprafața probei supusă dizolvării, r - viteza de reacție și M - masa moleculară a cuprului.

Ecuțiile de viteză raportate la variația de concentrație a ionilor Cu^{2+} și a persulfatului sunt:

$$\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt} = \frac{A \cdot (r_1 - r_2)}{V_0} \quad (6.11)$$

$$\frac{dC_{Na_2S_2O_8}}{dt} = \frac{-A \cdot (r_1 - r_2)}{V_0} \quad (6.12)$$

unde V_0 este volumul soluției; se ține cont de diminuarea acestuia pe durata experimentului datorită prelevării de probe.

Pentru acest caz, trebuie identificați trei parametri; constanta pre-exponențială (k_0), energia de activare (E_a) și ordinul de reacție. S-a definit funcția obiectiv (vezi ecuația (6.13)) ca suma pătratelor erorilor calculate ca diferențe concentrațiile măsurate și cele calculate. În Fig. 6.8., linia continuă reprezintă valorile obținute prin modelare, iar punctele corespund cu măsurătorile obținute experimental. Parametrii identificați ai modelului sunt prezentați în Tabelul 6.3.

$$Eroarea = \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^{18} \left(\frac{m_{Cu,aq}(i,j) - \hat{m}_{Cu,aq}(i,j)}{m_{Cu,aq}(i,j)} \right)^2 \quad (6.13)$$

unde, $m_{Cu,aq}$ reprezintă valorile experimentale, iar $\hat{m}_{Cu,aq}$ reprezintă valorile calculate.

Tabelul 6.3. Parametrii identificați în urma modelării cinetice a procesului de dizolvare a zincului pur

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
E_a	$5.2 \cdot 10^4$	$J \text{ mol}^{-1}$
k_0	$5.2 \cdot 10^4$	$m^3 m^{-2} s^{-1}$
n	1	-

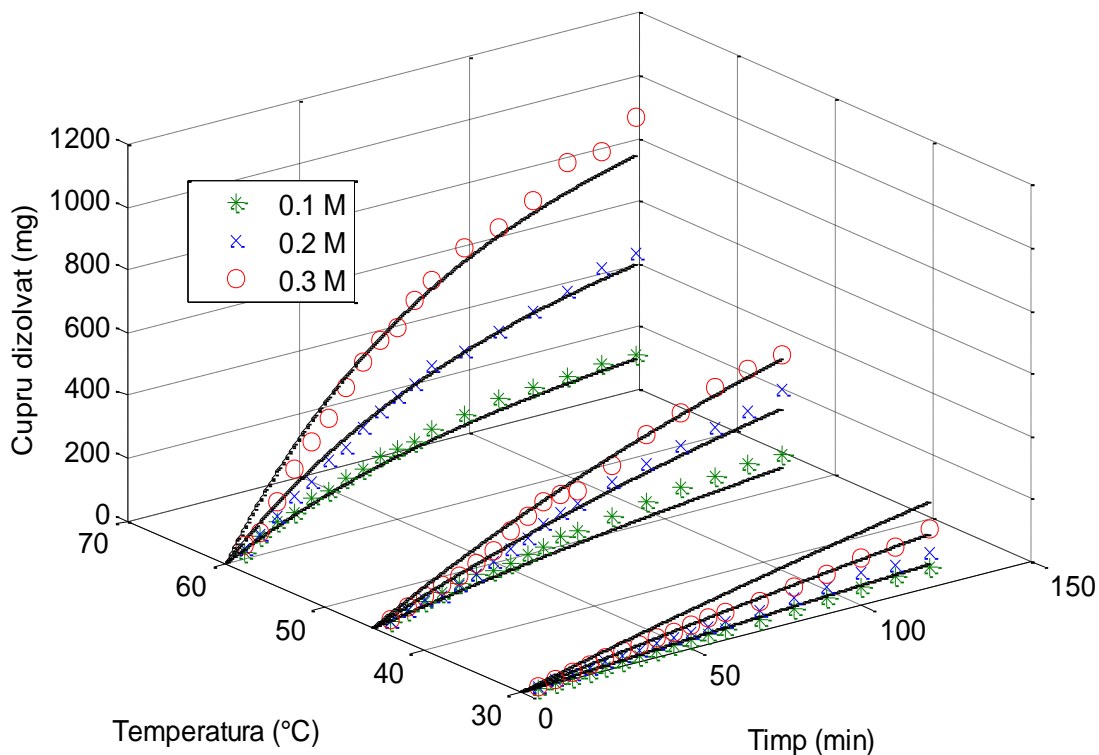


Fig. 6.6. Variația cantității de cupru dizolvat funcție de temperatură și de durata dizolvării pentru diferite concentrații de persulfat. Punctele corespund valorilor experimentale, iar liniile valorilor calculate.

Constanta de viteză în cazul dizolvării cuprului crește cu creșterea temperaturii. În general, o valoare ridicată a energiei de activare indică faptul că procesul este puternic influențat de temperatură. Energia de activare evaluată la $5.2 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ confirmă faptul că viteza de dizolvare este dependentă de suprafață. Mai mult decât atât există o corelare foarte bună între valorile ce reprezintă masa de Cu calculată și valorile aceluiași parametru măsurate experimental (coeficientului de regresie (R^2) de 0.9749). Eroarea modelului este de 1.26 %.

6.4.3. Modelul cinetic de dizolvare a alamei

Bilanțul de masă pe componente pentru Cu și Zn din alamă se bazează pe reacțiile propuse în ecuațiile (5.1) și (5.2), iar vitezele lor pot fi calculate cu ajutorul următoarei relații:

$$r_i = k_{0,i} \cdot e^{-Ea/RT} \cdot (c_{Na_2S_2O_8})^{n,i} \quad (6.14)$$

unde i reprezintă numărul de reacție (de exemplu, în cazul în care $i = 1$ expresia face referire la viteza de dizolvare a Cu; dacă $i = 2$ expresia face referire la viteza de dizolvare a Zn). În ecuația (6.14), se observă că viteza de reacție este puternic influențată de concentrația de reactant în funcție de ordinul de reacție. Volumul inițial al probei variază liniar cu variația de masă, care este descrisă în ecuația (6.15):

$$\frac{dm}{dt} = -(A_{Zn} \cdot r_{Zn} \cdot M_{Zn} + A_{Cu} \cdot r_{Cu} \cdot M_{Cu}) \quad (6.15)$$

unde, M (kg/mol) reprezintă masa moleculară a fiecărui metal și A_i (m^2) reprezintă raportul de suprafață specific fiecărui metal.

$$A_i = A \cdot x_i \quad (6.16)$$

în cazul în care, A este suprafața totală la un moment dat și x_i este fracția de masă a metalului din material. Variația concentrației de ioni, variația reactantului în timp, și variațiile fracțiilor masice dizolvate în soluție, se află descrise în următoarele ecuații:

$$\frac{dc_{Na_2S_2O_8}}{dt} = \frac{-(A_{Zn} \cdot r_{Zn} + A_{Cu} \cdot r_{Cu})}{V_0} \quad (6.17)$$

$$\frac{dc_{Zn}}{dt} = \frac{A_{Zn} \cdot r_{Zn}}{V_0} \quad (6.18)$$

$$\frac{dc_{Cu}}{dt} = \frac{A_{Cu} \cdot r_{Cu}}{V_0} \quad (6.19)$$

Pentru a calcula volumul real V_0 al soluție, s-a luat în considerare volumul inițial (100 mL) și faptul că, la un moment dat 1 mL de soluție a fost scos pentru analiză. Relațiile (6.20) și (6.21) descriu ecuațiile de bilanț de masă pentru faza lichidă:

$$\frac{dm_{Zn}}{dt} = \frac{dc_{Zn}}{dt \cdot V_0 \cdot M_{Zn}} \quad (6.20)$$

$$\frac{dm_{Cu}}{dt} = \frac{dc_{Cu}}{dt \cdot V_0 \cdot M_{Cu}} \quad (6.21)$$

Identificarea parametrilor cinetici și validarea modelului

În cazul de față, eroarea modelul (vezi ecuația (6.22)) s-a definit ca sumă a pătratelor diferențelor dintre profilurile de masă măsurate și calculate ale zincului și cuprului (Fig. 6.9.). Deși s-a obținut un acord general ridicat între valorile măsurate și valorile calculate ale modelului, se pot observa unele diferențe în special la o temperatură scăzută. Modelul propus, prezintă o fitare mai bună a măsurătorilor decât în cazul procesului de dizolvare

a Zn pur. Parametrii modelului identificați pentru Zn și Cu din alamă sunt prezentați în Tabelul 6.4.

$$Eroarea = \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^{18} \left(\frac{m_{Zn,aq}(i,j) - \hat{m}_{Zn,aq}(i,j)}{m_{Zn,aq}(i,j)} \right)^2 + \left(\frac{m_{Cu,aq}(i,j) - \hat{m}_{Cu,aq}(i,j)}{m_{Cu,aq}(i,j)} \right)^2 \quad (6.22)$$

Tabelul 6.4. Parametrii identificați în urma modelării cinetice a procesului de dizolvare a zincului și cuprului din alamă

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
Ea ₁	5.68·10 ⁴	J mol ⁻¹
k _{0,1}	4.26·10 ⁴	m ³ m ⁻² s ⁻¹
n ₁	1	-
Ea ₂	5.27·10 ⁴	J mol ⁻¹
k _{0,2}	9.5·10 ³	m ³ m ⁻² s ⁻¹
n ₂	1	-

Conform datelor din literatură, putem afirma că etapa determinantă de viteză este controlată de reacția chimică, datorită unei energii de activare de peste 40 kJ mol⁻¹ (Hollagh et al., 2013). Prin urmare, corelarea mai bună a modelului pentru temperaturi ridicate (60 °C) poate fi asociată cu mecanismul de reacție care guvernează procesul de leșiere. Având în vedere că această tendință poate fi observată atât pentru dizolvarea cuprului cât și a zincului din alamă (vezi Fig. 6.9.), schimbările în mecanismul de reacție implică diferite reacții de oxidante corelate cu temperatura. De exemplu, Acton (2013) a constatat că radicalii de persulfat sunt generați la temperaturi de peste 49 °C. La temperaturi sub 49 °C, persulfatul hidrolizează și formează H⁺. Cu toate acestea, trebuie remarcat faptul că modelul propus poate descrie cu acuratețe suficientă (Eroare = 1.3 %) dizolvarea cuprului și zincului din alamă, bazat numai pe reacțiile globale (5.1) și (5.2).

Dacă reprezentăm grafic, masa dizolvată și calculată de Zn și Cu, în funcție de timp vom obține un coeficient de corelație (R²) de 0.9740, ceea ce confirmă că modelul propus poate descrie cu exactitate procesul de dizolvare a alamei în persulfat de sodiu.

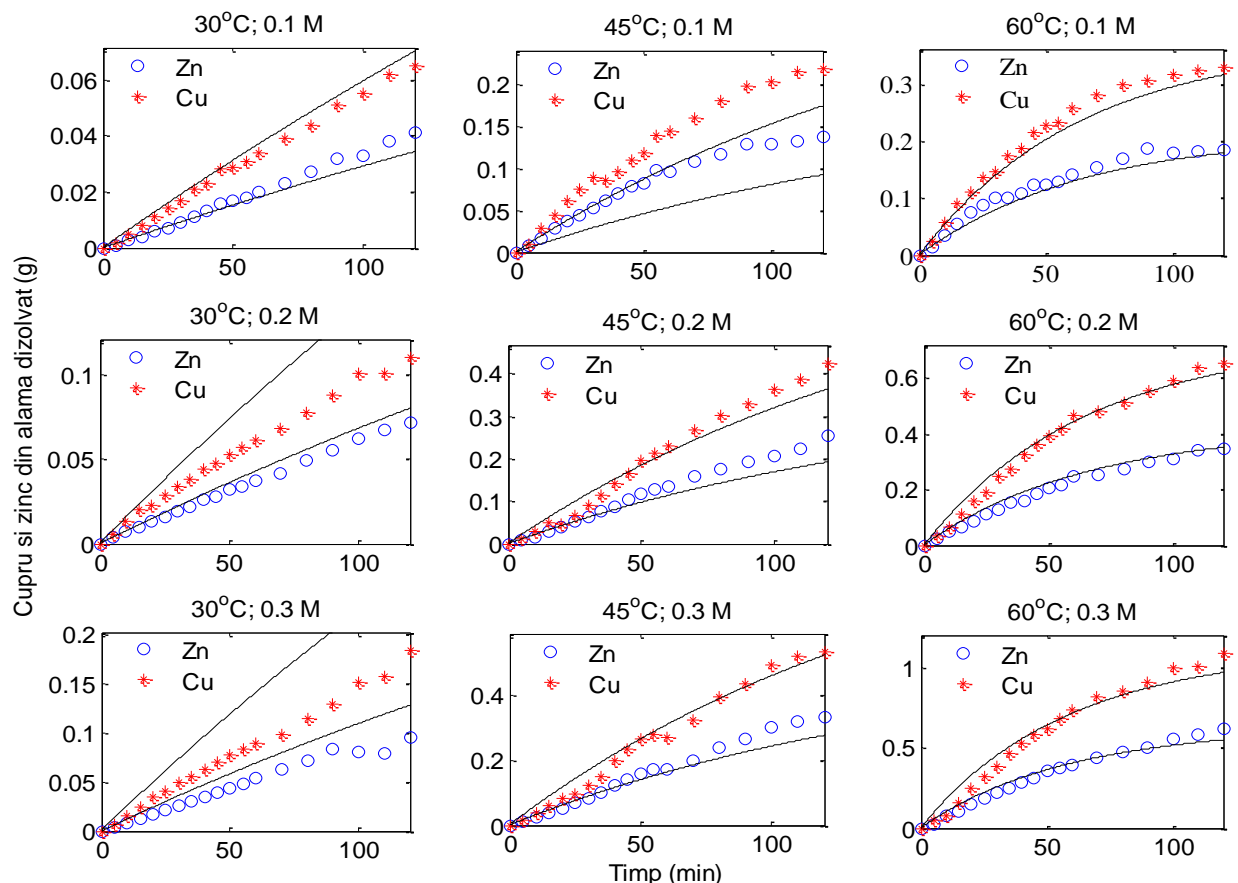


Fig. 6.9. Variația cantităților de cupru și zinc din alamă dizolvate funcție de temperatură și de durata dizolvării pentru diferite concentrații de persulfat. Punctele corespund valorilor experimentale, iar liniile valorilor calculate.

Așa cum se poate observa în Fig. 6.9., pentru majoritatea cazurilor s-au obținut corelări bune între model și datele experimentale. Excepțiile se datorează probabil neluării în considerare a unor parametri sau erori experimentale.

În conformitate cu rezultatele obținute se poate afirma că cinetica de dizolvare a Cu pur ($E_a = 5.2 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$) și Cu din alamă ($E_a = 5.68 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$) prezintă aceleași caracteristici, în timp ce în cazul dizolvării Zn pur ($E_a = 3.5 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$) și Zn din alamă ($E_a = 5.27 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$) se pot observa diferențe semnificative.

9. Concluzii finale

Studiu bibliografic prezentat în **Capitolele 1 - 4** ale tezei de doctorat ilustrează o sinteză a datelor de literatură privind progresul actual în procesele tehnologice de recuperare a metalelor din DEEE.

Informațiile științifice din **Capitolul 1** evidențiază nivelul de cunoaștere referitor la poluarea alarmantă, la nivel național și internațional, cu DEEE. Se poate concluziona că DEEE reprezintă atât o sursă majoră de poluare a mediului înconjurător, în cazul în care nu sunt tratate corespunzător noilor reglementari de mediu, cât și o sursă de materie primă valoroasă datorită conținutului ridicat de metal (60 %) pe care îl prezintă.

Capitolul 2 cuprinde descrierea etapelor specifice reciclării DEEE, accentul fiind pus pe deșeurile provenite din DPCI-LCD datorită vitezei mari de acumulare a acestora (1.6 % anual) și conținutului ridicat în substanțe toxice și nocive incluse în acestea.

Ținând cont de cele mai noi reglementări de mediu și politici energetice europene ce stimulează dezvoltarea unor procedee de reciclare ecologice și eficiente energetic, s-a făcut un studiu amănunțit al procedeelor hidrometalurgice, care fac parte din categoria procedeelor mai puțin poluante. De asemenea, s-a accentuat pe descriere amănunțită a mediilor de dizolvare folosite în solubilizarea a metalelor din DEEE, aspecte care sunt abordate pe larg în partea de contribuții originale ale tezei.

Analiza detaliată a metodelor numerice aplicate în modelarea cinetică și în metodele de design experimental este prezentată în **Capitolul 3**. Prin utilizarea acestora, devine posibilă cunoașterea mai amplă și identificarea parametrilor implicați în proces, iar informațiile astfel obținute pot ajuta la rezolvarea problemelor ingineresti din domeniul proiectării, dezvoltării tehnologiilor sau al operării proceselor.

Contribuțiile personale din **Capitolul 5** au dus la dezvoltarea a 8 modele matematice originale bazate pe tehnica „suprafeței de răspuns”. Acestea descriu în mod adecvat impactul factoriilor care afectează viteza procesului de dizolvare utilizat în recuperarea metalelor din DEEE. Evaluarea statistică și optimizarea parametrilor (temperatura, concentrația $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, timpul de leșiere și conținutul de metal) care afectează performanța procesului s-au efectuat prin teste de dizolvare a Cu, Zn, și alamei (compoziția aliajului: 35 % Zn și 65 % Cu) din DEEE. Variabilele experimentale au fost

evaluate la trei nivele: redus (-1), central (0) și ridicat (+1), iar matricea experimentală a fost dezvoltată pe baza modelului de design experimental Box-Behnken. Modelele au fost dezvoltate pentru următoarele cazuri: dizolvarea separată a cuprului și zincului din metal pur (M1 și M2), dizolvarea separată a cuprului și zincului din alamă (M3 și M4), raportul de masă combinat a cuprului și zincului dizolvat din alamă (M5), raportul de masă combinat a cuprului și zincului dizolvat din metal pur și din alamă (M6), dizolvarea a cuprului și zincului din metal pur și din alamă (M7 și M8).

Conform rezultatelor experimentale și a analizei statistice, parametrul cel mai semnificativ în procesul de dizolvare a fost timpul de leșiere, fiind urmat de temperatură pentru modelele M1 - M6, iar în cazul modelelor M7 și M8 factorul dominant a fost conținutul de Cu.

Analiza costurilor a permis evaluarea impactului economic al diferiților parametri care influențează procesul de dizolvare.

Parametrii optimi obținuți sunt:

- ✓ Temperatura: 45 °C;
- ✓ Concentrația: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 0.1 M;
- ✓ Durata de leșiere: 35 minute.

Analiza cinetică a procesului de dizolvare a Cu, Zn și a alamei din DEEE, descrisă în **Capitolul 6** permite proiectarea unei tehnologii moderne de recuperare a metalelor din deșeuri solide. S-a efectuat testarea individuală, în timp, a eficienței $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ în procesul de dizolvare a Cu, Zn și a alamei, variind temperatura și concentrația oxidantului.

Pe baza datelor experimentale se propun 3 modele cinetice noi care descriu în mod adecvat procesul de leșiere. Pentru o descriere exactă a schimbărilor de geometrie care apar în proces, a fost creat un model matematic al miezului care se contractează/micșorează (SCM). În urma analizei cineticii procesului de dizolvare a Cu și Zn se poate afirma că temperatura are cel mai pronunțat impact asupra procesului de leșiere, iar energiile de activare obținute în cazul cuprului și zincului din alamă ($5.68 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ și $5.27 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$) indică faptul că aceste procese sunt controlate de reacția chimică pe suprafața solidului.

După cunoștințele noastre, dizolvarea Cu, Zn și alamei din DEEE folosind o soluție de persulfat nu a fost raportată în literatura de specialitate până în prezent.

Pe baza studiilor efectuate în cadrul tezei se poate afirma că persulfatul de sodiu poate dizolva cu succes Cu, Zn și alama din DEEE.

Modelele propuse descriu, cu o precizie acceptabilă, dizolvarea Cu și Zn pentru 2 tipuri de geometrii ale solidului. Cel de-al treilea model, care descrie dizolvarea alamei, a oferit cele mai bune rezultate (Eroare = 1.3 %).

Capitolul 7 prezintă un studiu cu privire la influența pH-ului, temperaturii și concentrațiilor asupra procesului de dizolvare a metalelor din plăci LCD, în mediu de persulfat. Rezultatele indică faptul că viteza de dizolvare a metalelor este semnificativ afectată de pH. Scăderea pH-ului (< 2), duce la o creștere a vitezei de reacție a persulfatului.

Aplicând condițiile de operare adecvate, s-a observat că, după 120 min de leșiere, persulfatul poate dizolva cu succes Cu (100 %), Zn (99 %), Pt (98 %), Au (83 %) și Ni (76 %).

Pe de altă parte, o solubilizare scăzută s-a obținut în cazul Pb (6 %), Sn (21 %) și Ag (47 %). Cu toate acestea se poate concluziona că persulfatul de sodiu este un agent de oxidare potrivit pentru solubilizarea metalelor din DPCI-LCD.

Pe baza rezultatelor experimentale s-au propus un set de reacții implicate în procesul de dizolvare a metalelor din DPCI-LCD, cu scopul de a fi cuantificate într-un model cinetic complex, detaliat în **Capitolul 8** apelând modelul matematic al miezului care se contractează/micșorează (SCM).

Rezultatele experimentale indică faptul că cinetica de reacție este de ordinul I, cu energii de activare identificate de 29924, 11871, 22434, 38401 J mol⁻¹ pentru Cu, Sn, Ni, respectiv Pt. Analiza cinetică a indicat că aceste procese sunt controlate prin reacție chimică pe suprafața particulei.

Reacțiile propuse pentru procesul de dizolvare a metalelor din DPCI-LCD au fost validate de modelul cinetic propus.

Eroare modelului a fost calculată prin suma pătratelor pentru toate experimentele (Eroarea medie a modelului este de 4.92 %).

Acordul bun între datele calculate și măsurate, demonstrează că modelul propus poate descrie cu exactitate procesul de dizolvare a metalelor din DPCI - LCD.

În cele din urmă se poate afirma că există un acord bun între valorile simulate și cele măsurate pentru toate modelele propuse în această teză, ceea ce înseamnă că modelele propuse pot fi aplicate în procesul de proiectare a unor tehnologii similare.

În cadrul acestei teze de doctorat s-a studiat oportunitatea utilizării unui procedeu hidrometalurgic - bazat pe solubilizarea cu persulfat, care să permită dizolvarea eficientă a metalelor și/sau aliajelor din DEEE. Au fost aplicate mai multe modele matematice pentru design-ul experimental și pentru descrierea cineticii proceselor.

Punctul de plecare comun al tuturor metodelor de reciclare a metalelor și a modelelor matematice noi descrise pe parcursul acestei lucrări a fost corelat cu nevoia de a dezvolta procedee de reciclare ecologice și eficiente energetic, dar și dezvoltarea unor modele matematice adecvate care să descrie în ansamblu procesele și fenomenele ce pot avea loc în cadrul dizolvării metalelor conținute în DEEE.

Teza de doctorat reprezintă o formalizare a contribuțiilor teoretice și practice în domeniul deosebit de complex al recuperării unor metale din DEEE, utilizând modele matematice originale în prelucrarea datelor culese experimental.

Publicații și participări la conferințe

Rezultatele obținute în cadrul acestei teze de doctorat au fost publicate în 5 reviste de specialitate, respectiv prezentate în cadrul a 6 conferințe naționale și internaționale.

Popescu, I. A., Varga, T., Fogarasi, S., Imre-Lucaci, Á., Ilea, P. Statistical evaluation of factors affecting the leaching process of waste electrical and electronic equipment using sodium persulfate. **Chemical Engineering Communications** In press (2015a) DOI: 10.1080/00986445.2015.1012256 (**articol**).

Popescu, I. A., Varga, T., Egedy, A., Fogarasi, S., Chovan, T., Imre-Lucaci, Á., Ilea, P. Kinetic models based on analysis of the dissolution of copper, zinc and brass from WEEE in a sodium persulfate environment. **Computers & Chemical Engineering** In press (2015b) DOI: 10.1016/j.compchemeng.2015.05.002 (**articol**).

Popescu, I. A., Varga, T., Imre-Lucaci, Á., Chován, T., Ilea, P. Kinetic modelling of copper and zinc dissolution from brass obtained from waste electrical and electronic equipment. **Computer Aided Chemical Engineering** 33 (2014a) 1147-1152 (**articol**).

Popescu, I. A., Egedy, A., Varga, T., Fogarasi, S., Ilea, P. Kinetic modelling of copper leaching process using FeCl_3 For recycling waste electrical and electronic equipments. **Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society** 1-1 (2014b) 74-82 (**articol**).

Popescu, I. A., Varga, T., Egedy, A., Fogarasi, S., Ilea, P. Experimental study and mathematical modeling of metals dissolution from LCD boards in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ environment. **Chemical Engineering Communications** (2015c) Under Review (**articol**).

Popescu, I. A., Varga, T., Imre-Lucaci, Á., Chován, T., Ilea, P. Kinetic modelling of copper and zinc dissolution from brass obtained from waste electrical and electronic equipment, **Proceedings of the 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 24**, June 15-18, 2014c, Budapest, Hungary (**poster**).

- Popescu, I. A.**, Varga, T., Imre-Lucaci, Á., Ilea, P. Experimental design based on analysis of the leaching process of copper and zinc from waste electrical and electronic equipment, **XXXIII-rd Romanian Chemistry Conference**, 1-3 October 2014d, Calimanesti-Caciulata, Romania (**prezentare orală**).
- Popescu, I. A.**, Egedy, A., Fogarasi, S., Varga, T., Ilea, P., Kinetic modelling and optimisation of copper leaching process from waste electrical and electronic equipments, **18th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering**, 2013, Sinaia, Romania (**prezentare orală - key lecture**).
- Egedy, A., **Popescu, I. A.**, Fogarasi, S., Imre-Lucaci, F., Imre-Lucaci, Á, Varga, T., Chován, T., Ilea, P. Computer Aided Design Of Electrical Waste Leaching Technology, **XXXIII-rd Romanian Chemistry Conference**. 1-3 October 2014e, Calimanesti-Caciulata, Romania (**prezentare orală**).
- Popescu, I. A.**, Egedy, A., Fogarasi, S., Varga, T., Ilea, P. Kinetic model of metals dissolution from WPCB in persulfate medium, **International conference Students for students**, 22-26 April 2015d, Cluj Napoca, Romania (**prezentare orală**).
- Popescu, I. A.**, Varga, T., Ilea, P. Kinetics of metals dissolution from different types of WEEE in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ environment, **World Congress and Expo on Recycling**, 20-22 July 2015e, Barcelona, Spania (**poster**).

Bibliografie selectivă

- Acton, Q. A. Reactive Oxygen Species-Advances in Research and Application: 2013 Edition, Scholarly Editions 1 (2013) 532-563.
- Alaoui, A., EL Kacemi, K., EL Ass, K., Kitane, S. Application of Box-Behnken design to determine the optimal conditions of reductive leaching of MnO₂ from manganese mine tailings. *Trans Indian Inst Met*, DOI: 10.1007/s12666-015-0528-6.
- Bakas, I., Fischer, C., Haselsteiner, S., McKinnon, D., Milios, L. Present and potential future recycling of critical metals in WEEE. Copenhagen Resource Institute, Copenhagen, 2014.
- Bales, C., Spitzer, S. W., Joseph, D., Mahler-Haug, A. The rise of environmental business markets, New World Capital Group, New York, pp. 40–46, 2014.
- Bereketli, I., Erol, G. M., Esra, A. Y., Ozyol, M. WEEE treatment strategies' evaluation using fuzzy LINMAP method. *Expert Systems with Applications* 38 (2011) 71-79.
- Bigum, M., Brogaard, L., Christensen, T.H. Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment. *Journal of hazardous materials* 207-208 (2012) 8-14.
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., Vegliò, F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery, *Waste Management* 33 (2013) 935-94.
- den Ouden, D., Segal, A., Vermolen, F. J., Zhao, L., Vuik, C., Sietsma, J. Application of the level-set method to a mixed-mode driven Stefan problem in 2D and 3D. *Computing* 95 (2013) 8553-8572.
- Gramatyka, P., Nowosielski, R., Sakiewi, P. Recycling of waste electrical and electronic equipment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 20 (2007) 1-2.
- Havlik, T., Orac D., Petranikova, M., Miskufova, A., Kukurugya, F., Takacova, Z. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 866–873.
- Hollagh, A. R. E., Alamdari, E. K., Moradkhani D., Salardini, A. A. Kinetic analysis of isothermal leaching of zinc from zinc plant residue. *International Journal of Nonferrous Metallurgy* 2 (2013) 10-20.

- Hong, Y. and Valix, M. Bioleaching of electronic waste using acidophilic sulfur oxidising bacteria. *Journal of Cleaner Production* 65 (2013) 465-472.
- Jaiswala, A., Samuela, C., Patela, B. S., Kumar, M. Go Green with WEEE: Eco-friendly approach for handling e-waste. *Procedia Computer Science* 46 (2015) 1317–1324.
- Jha, M. K., Lee, J. -C., Kumari, A., Choubey, P. K., Kumar, V., Jeong, J. Pressure leaching of metals from waste printed circuit boards using sulfuric acid. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 63 (2011) 29–32.
- Jung Oh, C., Oh Lee, S., Yang, H. S., Ha, T. J., Kim, M. J. Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards, *J. Air Waste Management* 53-7 (2012) 897-902.
- Khaliq, A., Rhamdhani, M. A., Brooks, G., Masood, S. Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: A review and australian perspective. *Resource Journal* 3 (2014) 152-179.
- Kumar, M., Lee, J., Kim, M. S., Jeong, J., Yoo, K. Leaching of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric and nitric acids. *Engineering Management Journal*. 13-10 (2014) 2601-2607.
- Kumar, V., Lee, J. C, Jeong, J., Jha, M. K., Kim, B. S., Singh, R. Novel physical separation process for eco-friendly recycling of rare and valuable metals from end-of-life DVD-PCBs, *Separation and Purification Technology* 111 (2013) 145-154.
- Li, J. și Miller, J. D. Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy* 89 (2007) 279-288.
- Liu, H., Lei, M., Deng, H., Leong, G. L., Huang, T. A dual channel, quality-based price competition model for the WEEE recycling market with government subsidy. *Omega* In Press (2015) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.omega.2015.07.002>.
- Liu, Z. X., Yin, Z. L., Xiong, S. F., Chen, Y. G., Chen Q. Y. Leaching and kinetic modeling of calcareous bornite in ammonia ammonium sulfate solution with sodium persulfate. *Hydrometallurgy* 144-145 (2014) 86-90.
- Long Le, H., Jeong, J., Lee, J. C., Pandey, B. D., Yoo, J.M., Hyunh, T. H. Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 32 (2011) 90-104.

- Parga, J. R., Valenzuela, J. L., Cepada, F. T. Pressure cyanide leaching for precious metals recovery, *JOM – The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 59 (2007) 43-47.
- Park, Y. J., Fray, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of hazardous materials* 164 (2009) 1152-1158.
- Petter, P. M. H., Veit, H. M., Bernardes, A. M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management* 34 (2014) 475-482.
- Peeters, J. R., Vanegas, P., Dufflou, J. R., Mizuno, T., Fukushige, S., Umeda, Y. Effects of boundary conditions on the end-of-life treatment of LCD TVs, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2013) 35-38.
- Perumal, T. M., Krishna, S. M., Tallamb, S. S., Gunawanc, R. Reduction of kinetic models using dynamic sensitivities. *Computers and Chemical Engineering* 56 (2013) 37-45.
- Puckett, J., Byster, L., Westervelt, S., Gutierrez, R., Davis, S., Hussain, A., Dutta, M.
- Rivero, E. P., Granados, P., Rivera, F. F., Cruz, M., González, I. Mass transfer modeling and simulation at a rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery. *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 3042-3049.
- Robinson, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Science of the Total Environment* 408 (2009) 183-191.
- Rubin, R. S., Castro, M. A. S. d., Brandão, D., Schalch, V., Ometto, A. R. Utilization of Life Cycle Assessment methodology to compare two strategies for recovery of copper from printed circuit board scrap. *Journal of Cleaner Production* 64 (2014) 297-305.
- Sanyal, S., Ke, Q., Zhang, Y., Ngo, T., Carrell, J., Zhang, H., Dai, L.L. Understanding and optimizing delamination/recycling of printed circuit boards using a supercritical carbon dioxide process. *Journal of Cleaner Production* 41 (2013) 174-178.
- Sawilotidou, V., Hahladakis, J. N., Gidarakos, E. Leaching capacity of metals–metalloids and recovery of valuable materials from waste LCDs. *Waste Management* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.025>.
- Souza, A. D., Pina, P. S., Leão, V. A., Silva, C. A., Siqueira, P. F. The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate. *Hydrometallurgy* 89 (2007) 72-81.

- Turan, M. D., Altundoğan, H. S. Leaching of copper from chalcopyrite concentrate by using ammonium persulphate in an autoclave: Determination of most suitable impeller type by using response surface methodology, *Journal of Central South University of Technology* 20 (2013) 622-628.
- Virolainen, S. Hydrometallurgical recovery of valuable metals from secondary raw materials. Thesis for the degree of Doctor of Science, Lappeenranta, Finland, 2013.
- Walas, S. M. *Chemical Process Equipment, Selection and Design*, Washington, USA, 1990.
- Yang, H., Liu, J., Yang, J. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *Journal of hazardous materials* 187 (2011a) 393-400.
- Zapico, R. R., Marín, P., Díez, F. V., Ordóñez, S. Influence of operation conditions on the copper-catalysed homogeneous wet oxidation of phenol: Development of a kinetic model. *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 122-132.
- Zhou, Y., Qiu, K. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *Journal of hazardous materials* 175 (2010) 823-828.