



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-
BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Investește în oameni!

Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial pentru 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: „Studii doctorale inovative într-o societate bazată pe cunoaștere”

Cod Contract: POSDRU/88/1.5/S/60185 Beneficiar: Universitatea Babeș - Bolyai

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI, CLUJ-NAPOCA, ROMÂNIA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

**RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA NICHELULUI DIN
DEȘEURI DE ECHIPAMENTE ELECTRICE ȘI
ELECTRONICE**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific

Prof. Dr. Ing. Petru ILEA

Doctorand

Ing. Bianca ROBOTIN

(n. IORDACHE)

CLUJ-NAPOCA

2012

CUPRINS

PARTEA I

STUDIUL DE LITERATURĂ

1. ASPECTE GENERALE CU PRIVIRE LA IMPORTANȚA NICHELULUI	3
1.1. Aspecte generale	3
1.2. Toxicitatea nichelului	3
1.3. Surse de poluare cu nichel	4
1.4. Acțiunea nichelului asupra plantelor, animalelor și asupra omului	5
1.5. Importanța economică a nichelului	6
1.5.1. Evoluția prețului Ni în ultimii 10 ani	6
1.6. Aplicațiile nichelului	9
1.7. Aplicațiile moderne ale nichelului	9
2. RECUPERAREA NICHELULUI DIN DEȘURI DE ECHIPAMENTE ELECTRICE ȘI ELECTRONICE (DEEE)	10
2.1. Reglementări UE privind DEEE	10
2.2. Structura DEEE	11
2.3. Dezasamblarea DEEE	13
2.4. Tehnici de tratare a DEEE	14
2.4.1. Procedee fizico-chimice	15
2.4.1.1. Precipitarea	15
2.4.1.2. Flotarea	16
2.4.1.3. Ultrafiltrarea	17
2.4.1.4. Nanofiltrarea	18
2.4.1.5. Osmoza inversă	18
2.4.1.6. Schimbul ionic	19
2.4.1.7. Adsorbția	20
2.4.2. Procedee electrochimice	20
2.4.2.1. Electrodializa	20

2.4.2.2.	Electrocoagularea	21
2.4.2.3.	Electroflotarea	22
2.4.2.4.	Electrodeionizarea	22
2.4.2.5.	Electrodepunerea	22
2.5.	Recuperarea Ni din alte surse	25
2.5.1.	Recuperarea nichelului din fluxuri tehnologice secundare	25
2.5.2.	Recuperarea nichelului din baterii uzate	25
2.5.3.	Recuperarea nichelului din catalizatori uzați	26
2.5.4.	Alte surse	27
3.	ELECTRODEPUNEREA NICHELULUI DIN SOLUȚII APOASE PE BAZĂ DE SULFAȚI ȘI CLORURI	28
3.1.	Mecanismul electrodepunerii nichelului	29
3.1.1.	Mecanismul electrodepunerii nichelului din soluții de sulfat	29
3.1.2.	Mecanismul electrodepunerii nichelului din soluții de clorură	30
3.1.3.	Diferențe între mecanismele de electrodepunere	32
3.2.	Parametri care influențează electrodepunerea nichelului	33
3.2.1.	Compoziția soluției de electrolit	33
3.2.2.	Efectul pH-ului și al temperaturii	33
3.2.3.	Aditivi folosiți în soluțiile de electrolit de la electrodepunerea nichelului	34
3.2.4.	Substraturi folosite la electrodepunerea nichelului	35
3.3.	Metale interferente în electrodepunerea nichelului	36
4.	ELECTRODEPUNEREA ALIAJELOR Ni-Fe	39
4.1.	Aplicațiile aliajelor Ni-Fe	40
4.2.	Compoziția soluțiilor de electrolit folosite la electrodepunerea aliajelor Ni-Fe și tipurile de aliaje Ni-Fe	40
4.3.	Parametri care influențează electrodepunerea aliajelor Ni-Fe	42
4.3.1.	Compoziția soluției de electrolit	43
4.3.2.	Densitatea de curent	43

4.3.3. pH-ul soluției de electrolit	44
4.3.4. Aditivi	44
4.4. Mecanismul electrodepunerii aliajelor Ni-Fe	45
CONCLUZIILE STUDIULUI DE LITERATURĂ ÎNTREPRINS	47
PARTEA II	
CONTRIBUȚII PERSONALE	
5. TEHNICI DE INVESTIGARE A SISTEMELOR STUDIATE	48
5.1. Metode electrochimice	48
5.1.1. Voltametria liniară și ciclică	49
5.1.2. Voltametria hidrodinamică pe electrod disc rotitor (VHD)	50
5.1.3. Voltametria de undă pătrată	51
5.1.4. Cronoamperometria (Salt de potențial - SP)	52
5.2. Metode analiză structurală (ne-electrochimice)	54
5.2.1. Difrakția de Raze X	54
5.2.2. Microscopia Electronică de Baleiaj	55
5.2.3. Spectroscopie de Absorbție Atomică în Flacără	56
5.2.4. Spectrometrie de Fluorescență cu Raze X	57
5.2.5. Spectroscopia de Raze X prin Dispersie de Energie	58
6. STUDII PRELIMINARE PRIVIND COMPOZIȚIA DEȘEURILOR DE ECHIPAMENTE ELECTRICE ȘI ELECTRONICE (DEEE) ȘI TESTE DE SOLUBILIZARE	59
6.1. De ce este necesară reciclarea DEEE?	59
6.2. Tipurile de deșuri folosite la recuperarea nichelului	61
6.3. Situația DEEE în România	62
6.4. Procedee preliminare de prelucrare a deșeurilor de tuburi cu raze catodice	63
6.5. Determinarea compoziției chimice a deșeurilor din tuburi cu raze catodice ce conțin nichel	64

6.6. Solubilizarea chimică și electrochimică a deșeurilor cu conținut de nichel provenite din tuburi cu raze catodice	66
6.6.1. Solubilizarea chimică a deșeurilor provenite din tuburi cu raze catodice	67
6.6.1.1. Solubilizarea chimică a tunului de electroni (TE)	67
6.6.1.1.1. Solubilizarea chimică în H ₂ SO ₄	67
6.6.1.1.2. Solubilizarea chimică în HCl	69
6.6.1.1.3. Solubilizarea chimică cu agenți oxidanți	70
6.6.2. Solubilizarea electrochimică a deșeurilor provenite din tuburi cu raze catodice	71
6.6.2.1. Instalația experimentală	71
6.6.2.2. Solubilizarea deșeurilor de componente magnetice (TEM)	72
6.6.2.2.1. Teste preliminare de solubilizare	72
6.6.2.2.2. Solubilizarea deșeurilor de TEM în etape	72
6.6.2.3. Solubilizarea electrochimică a grilei metalice (GM)	75
6.6.2.3.1. Teste preliminare de solubilizare	76
6.6.2.3.2. Solubilizarea deșeurilor de GM în etape	77
6.7. Concluzii parțiale	81
7. SEPARAREA FIERULUI DIN SOLUȚII CONCENTRATE CE CONȚIN NICHEL	82
7.1. Oxidarea electrochimică a Fe (II) la Fe (III)	82
7.1.1. Condiții experimentale	82
7.1.2. Instalația experimentală	84
7.1.3. Rezultate experimentale	84
7.1.4. Concluzii parțiale	86
7.2. Separarea chimică a fierului din soluții ce conțin nichel	86
7.2.1. Condiții experimentale	87
7.2.2. Separarea Fe (III) din soluții ce conțin nichel, provenite de la oxidarea electrochimică a Fe (II)	88
7.2.3. Separarea Fe (III) din soluții sintetice cu compoziție similară celor	

obținute de la dizolvarea deșeurilor	90
7.2.3.1. Fluxul de operații	91
7.2.3.2. Variația pH-ului în timp	94
7.2.3.3. Conținutul de fier îndepărtat	97
7.3. Concluzii parțiale	99
8. ELECTRODEPUNEREA NICHELULUI DIN SOLUȚII DILUATE DE SULFAT	100
8.1. Studii preliminare de voltametrie liniară (VOL)	100
8.2. Electrodepunerea nichelului din soluții diluate de sulfat	105
8.2.1. Condiții experimentale	105
8.2.2. Rezultate experimentale	107
8.2.3. Imagini SEM	111
8.2.4. Concluzii parțiale	113
8.3. Influența impurităților de Co și de Mn asupra procesului de electrodepunere a nichelului	114
8.3.1. Studii preliminare de voltametrie ciclică	114
8.3.2. Condiții experimentale pentru electrodepunerea Ni din soluții ce conțin Co și Mn	122
8.3.3. Rezultate experimentale	123
8.3.4. Imagini SEM	131
8.3.5. Analiza EDX în puncte	132
8.3.6. Concluzii parțiale	138
9. ELECTRODEPUNEREA ALIAJELOR Ni-Fe DIN SOLUȚII DILUATE DE SULFAT	139
9.1. Studii preliminare de voltametrie ciclică (VOC)	139
9.2. Electrodepunerea aliajelor Ni-Fe	142
9.2.1. Compoziția inițială a soluției de electrolit	143
9.2.2. Rezultate experimentale	144

9.2.3. Determinarea tipului de co-depunere a aliajelor Ni-Fe	150
9.2.4. Imagini SEM	151
9.3. Concluzii parțiale	153
10. MECANISMUL DE NUCLEAȚIE PENTRU Ni, Fe ȘI ALIAJE Ni-Fe	155
10.1. Studii preliminare de voltametrie ciclică (VOC)	155
10.2. Studii cronoamperometrice (salt de potențial)	156
10.3. Determinarea tipului de nucleație	162
10.4. Concluzii parțiale	165
11. DESCRIEREA FLUXULUI TEHNOLOGIC PROPUȘ	166
12. RECUPERAREA NICHELULUI DIN PLĂCI DE BAZĂ DE LA CALCULATOARE (PBC)	170
12.1. Compoziția chimică a deșeurilor de PBC	170
12.2. Dezechiparea PBC	170
12.3. Caracterizarea soluției de electrolit	174
12.4. Electrodepunerea Cu, Sn și Pb	177
12.5. Cementarea Ni cu Zn	180
12.6. Fluxul tehnologic propus	182
12.7. Concluzii parțiale	184
CONCLUZII GENERALE	185
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	189
LISTA DE FIGURI	208
LISTA DE TABELE	213
PUBLICAȚII ȘI PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE	216

CUVINTE CHEIE: recuperarea nichelului, deșeuri de echipamente electrice și electronice (DEEE), tuburi cu raze catodice, plăci de bază de calculatoare, electroextracția nichelului, aliaje Ni-Fe, separarea Fe.

ABREVIERI

DEEE – deșeuri de echipamente electrice și electronice

ER – electrod de referință

GM – grila metalică

MSA – membrană schimbătoare de anioni

NI - nucleație instantanee

NP – nucleație progresivă

PBC – plăci de bază de la calculatoare

SLD – sub limita de detecție

TE – tun de electroni

TEM – componentele magnetice ale tunului de electroni

TEN - componentele ne-magnetice ale tunului de electroni

TRC – tuburi cu raze catodice

r_f – randament faradaic

E_B – tensiunea la borne

W_s – consum specific de energie

SCOPUL TEZEI DE DOCTORAT

Scopul tezei de doctorat a fost recuperarea nichelului din deșeuri de tuburi cu raze catodice (TRC) și plăci de bază de la calculatoare (PBC), acestea făcând parte din categoria deșeurilor de echipamente electrice și electronice (DEEE).

PARTEA I STUDIU DE LITERATURĂ

Dezvoltarea tehnologiilor de-a lungul timpului are ca efect utilizarea tot mai intensă a metalelor grele, cu consecințe negative asupra mediului înconjurător. Nichelul este unul dintre metalele care a început să fie utilizat masiv în tehnologiile moderne. Rezultatul consumului accelerat de nichel și de produse ce conțin nichel în diverse etape industriale are ca efect eliberarea în mediul înconjurător a nichelului [Widmer_2005, Robinson_2009, Babu_2007, Herat_2008, Nnorom_2011].

Pe plan mondial, echipamentele electrice și electronice s-au dezvoltat, aplicat și consumat cu o viteză foarte mare. Schimbările rapide ale caracteristicilor echipamentelor și ale capacităților lor, scăderea prețurilor și creșterea gradului de utilizare a internetului sunt doar câțiva factori care au contribuit la acumularea echipamentelor electrice și electronice ieșite din uz. Ulterior acestei dezvoltări masive, cantitatea tot mai însemnată de DEEE a devenit o problemă cu care se confruntă întreaga lume. Având în vedere efectele dăunătoare ale DEEE, dar și materialele valoroase care ar putea fi refolosite, tot mai multe țări au devenit preocupate de gestionarea lor, precum și de dezvoltarea unor tehnologii cât mai eficiente de reciclare a echipamentelor electrice și electronice ieșite din uz [He_2006b, Andreola_2005, Ongondo_2011, Bigum_2010, Lee_2002, Menad_1999].

Având în vedere costul ridicat pe tona de nichel, o reciclare a acestuia din diverse deșeuri reprezintă o alternativă tentantă de obținere a nichelului metalic într-o formă cât mai pură și reutilizarea lui în diverse domenii [Robotin SS_2012].

De-a lungul ultimilor ani, s-au dezvoltat diferite tehnici de tratare a deșeurilor ce conțin metale grele, toate având scopul de a reduce cantitățile de deșeuri generate și de a îmbunătăți calitatea reciclării acestora.

Tehnicile aplicate în tratarea deșeurilor cu conținut de metale grele se împart în [Coman_2012]:

- Tratamente fizico-chimice: precipitarea, flotarea, ultrafiltrarea, nanofiltrarea, osmoza inversă, schimbul ionic, adsorbția.
- Tratamente electrochimice: electrodializa, electrocoagularea, electroflotarea, electrodeionizarea, electrodepunerea.

PARTEA II CONTRIBUȚII PERSONALE

5. TEHNICI DE INVESTIGARE A SISTEMELOR STUDIATE

Metodele de investigare folosite în cadrul tezei de doctorat sunt împărțite în metode electrochimice și metode de analiză structurală (ne-electrochimice).

Din categoria metodelor electrochimice fac parte următoarele metode: voltametria ciclică, voltametria liniară, voltametria hidrodinamică pe electrod disc rotitor, voltametria de undă pătrată, cronoamperometria (salt de potențial) [Vârvara_2008, Turdean_2012, Bard_2001].

În categoria metodelor de analiză structurală intră metodele care apelează la alte mărimi decât cele electrice, acestea pot fi utilizate pentru obținerea unor informații complementare celor furnizate de metodele electrochimice. Din această categorie fac parte: difracția de raze X, microscopia electronică de baleiaj, spectroscopia de absorbție atomică în flacără, spectroscopia de fluorescență cu raze X, spectroscopia de raze X prin dispersie de energie [Borodi_2012, Tudoran_2012, Broekaert_2002, Havrilla_1997, Sneddon_1997].

6. STUDII PRELIMINARE PRIVIND COMPOZIȚIA DEȘEURILOR DE ECHIPAMENTE ELECTRICE ȘI ELECTRONICE (DEEE) ȘI TESTE DE SOLUBILIZARE

Tuburile cu raze catodice (TRC) sunt folosite în industria televizoarelor și a monitoarelor de calculator. În Figura 1 sunt prezentate imaginile unui tun de electroni și a unei grile metalice, după ce au fost separate din partea din sticlă a TRC. În cele două componente prezentate în Figura 1 se găsește o cantitate importantă de nichel. Componentele metalice din

tunul de electroni (TE) au fost ulterior separate și folosite, alături de fragmente din GM, în studiile vizând recuperarea Ni [Robotin JE_2011].

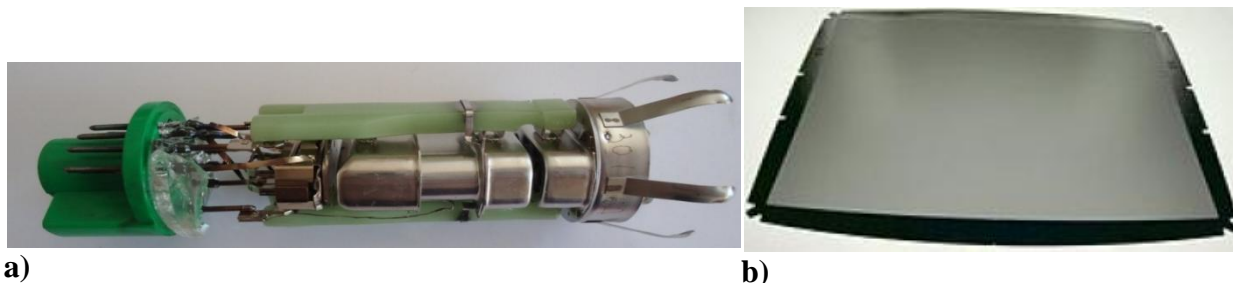


Figura 1 Imaginile unui tun de electroni (TE) (a) și a unei grile metalice (GM) (b)

Pentru analiza cantitativă s-a procedat mai întâi la separarea componentelor în componente magnetice (TEM) și componente nemagnetice (TEN). În Tabelul 1 este prezentat un domeniu de concentrație al metalelor din TE și GM. Testele s-au realizat pe toate cele trei categorii, și anume: TE neseplat magnetic, TEM și TEN.

Tabelul 1 Compoziția elementală a componentelor metalice ale TE și GM dintr-un TRC [Robotin JE_2011]

Deșeu TRC	Ni	Fe	Cr	Mn	Co
	[%]				
TE	25-30	50-60	10-11	1.0-1.5	1-2
TEM	40-45	50-55	SLD*	0.3-0.35	3-3.5
TEN	10-15	60-70	17-19	1.0-1.5	SLD*
GM	36-40	60-64	SLD*	SLD*	SLD*

*Sub limita de detecție

Solubilizarea deșeurilor de TE, TEM, TEN s-a realizat atât chimic cât și electrochimic, în diferite medii. În Tabelul 2 sunt centralizate avantajele și dezavantajele solubilizării chimice și electrochimice a deșeurilor studiate în diferite medii de solubilizare.

Rezultatele cele mai bune au fost obținute când s-a utilizat ca mediu de solubilizare H_2SO_4 2M, atât în cazul solubilizării chimice cât și în cazul solubilizării electrochimice. Însă, având în vedere dezavantajele solubilizării chimice, este de preferat ca solubilizarea deșeurilor studiate să se realizeze electrochimic [Robotin Romphyschem_2010, Robotin JE_2011, Robotin_2011].

Tabelul 2 Avantajele și dezavantajele solubilizării chimice și electrochimice în funcție de tipul de deșeu studiat și de mediul de solubilizare folosit

Deșeu studiat	Solubilizare chimică			Deșeu studiat	Solubilizare electrochimică		
	Mediu de solubilizare	Avantaje	Dezavantaje		Mediu de solubilizare	Avantaje	Dezavantaje
TE, TEM, TEN	H ₂ SO ₄ 18 M	-	Ineficientă – pasivare suprafață [Abd_2003]	TEM, GM	HCl 1 M	-	Precipită masiv hidroxidul de nichel
	H ₂ SO ₄ 2 M	Eficientă – 44.3 % dizolvate	Timp îndelungat de solubilizare (zile) Cantități mari de acid		NaCl 0.1 M pH = 1	-	Precipită masiv hidroxidul de nichel
	HCl 1, 2, 4, 6 și 12 M	Dizolvare totală la concentrații > 6 M	Timp îndelungat de solubilizare (zile) Cantități mari de acid Toxicitate ridicată		H ₂ SO ₄ 2 M	Timp scurt de solubilizare (ore) Este posibilă solubilizarea în 4 etape, cu concentrarea soluției în metale	-
	FeCl ₃ în HCl	Grad ridicat de solubilizare > 70 %	Timp îndelungat de solubilizare (zile) Mediu puternic coroziv				

7. SEPARAREA FIERULUI DIN SOLUȚII CONCENTRATE CE CONȚIN NICHEL

Așa cum s-a arătat deja, soluțiile rezultate de la dizolvarea deșeurilor solide (TE și GM) conțin alături de nichel și cantități importante de fier. Separarea Fe din soluție este o etapă importantă deoarece electrodepunerea Ni este influențată negativ de prezența fierului în soluție. Fierul (prezent în soluția rezultată de la dizolvarea deșeurilor) a fost supus unui tratament electrochimic (oxidare) astfel încât acesta se găsește sub formă de ioni Fe (III). În această situație, separarea eficientă a fierului din soluții ce conțin nichel se poate realiza prin precipitare. De menționat că, potrivit datelor de literatură, precipitarea ionilor Ni²⁺ și Fe²⁺ are loc la pH mai mare de 6 [Sist_2003, Wei_2005, Bhattacharjee_2004]. Potrivit aceluiași date de literatură, ionii Fe (III) precipită la pH = 4 [Wei_2005]. Prin urmare această diferență de pH face posibilă separarea Fe din soluții ce conțin Ni, cu condiția ca Fe să fie în starea de oxidare 3+ [Wang_2011, Wang_2012, Chang_2010, Dousma_1976].

Oxidarea electrochimică a Fe (II) s-a realizat într-un reactor electrochimic bicompartimentat echipat cu o membrană schimbătoare de anioni (MSA). În compartimentul catodic are loc procesul de electrodepunere a Ni din soluții concentrate de sulfat, iar în compartimentul anodic are loc oxidarea Fe (II) la Fe(III).

Bilanțul de materiale pentru procesul de oxidare electrochimică a Fe (II) la Fe (III) este prezentat în Tabelul 3.

Tabelul 3 Bilanțul de materiale pentru procesul de oxidare electrochimică a Fe (II) la Fe (III)

Materiale intrate [g]			Materiale ieșite [g]			
Anolit	Fe²⁺	1.0	Anolit	Fe³⁺	1.0	
	Ni²⁺	1.0		Ni²⁺	1.0	
Catolit	Ni²⁺ - soluție	5.6	Catolit	Ni²⁺ - soluție	5.0	
				Ni²⁺ - depozit	0.6	
TOTAL	Anolit	Fe²⁺	TOTAL	Anolit	Fe³⁺	1.0
		Ni²⁺			1.0	Ni²⁺
	Catolit	Ni²⁺		5.6	Catolit	

Pentru fiecare compartiment s-a calculat randamentul de curent și consumul specific de energie. Valorile medii obținute pentru cele două compartimente ale reactorului electrochimic sunt structurate în Tabelul 4.

Tabelul 4 Randamentul de curent și consumul specific de energie pentru cele două compartimente ale reactorului folosit la oxidarea electrochimică a Fe (II) la Fe (III)

	Randamentul de curent, r_F [%]	Tensiunea la borne, E_B [V]	Consumul specific de energie, W_s [kWh/kg]
Anodic	100	3.45	3.45
Catodic	55		5.65

Tabelul 5 cuprinde rezultatele obținute la experimentele de separare a Fe (III) din soluții ce conțin Ni^{2+} cu referire la cantitatea de Fe îndepărtată din filtrat, respectiv cantitatea de Ni pierdută în precipitat, în funcție de temperatură și de concentrația agentului de neutralizare folosit [Robotin_2012b].

Tabelul 5 Date experimentale privind cantitatea de Fe îndepărtată din soluție, respectiv cantitatea de Ni pierdută în precipitat [Robotin_2012b]

Na₂CO₃ [%]	T [°C]	Ni pierdut [%]	Fe precipitat [%]
5	25	5.6	99.8
10		11.3	99.5
5	50	12.5	99.9
10		19.2	99.8
5	80	0.4	99.9
10		0.9	99.8

Cantitatea minimă de Ni pierdut în precipitat se obține atunci când se lucrează la 80°C, procentul de Ni pierdut prin precipitare fiind sub 1 %, pentru ambele concentrații ale agentului de neutralizare. Pe de altă parte, cantitatea de Fe separată prin precipitare este mai mare de

99.5 %, pentru cele 3 temperaturi studiate, respectiv pentru cele două concentrații ale agentului de neutralizare [Robotin_2012b].

8. ELECTRODEPUNEREA NICHELULUI DIN SOLUȚII DILUATE DE SULFAT

Etape de electrodepunere a Ni este etapa finală în care are loc obținerea Ni metalic prin depunerea acestuia la catod. Compoziția soluției de electrolit din care s-a realizat recuperarea Ni a fost similară compoziției rezultate în urma dizolvării deșeurilor de tuburi cu raze catodice [Robotin JE_2011, Coman RICCCE_2011].

Testele de electrodepunere a Ni au avut drept scop găsirea parametrilor optimi în cazul recuperării Ni din soluții diluate. S-a studiat influența pH-ului și a concentrației inițiale de Ni^{2+} . Experimentele s-au realizat în regim galvanostatic.

Pentru fiecare experiment s-a evaluat randamentul de curent, în vederea valorificării eficienței cu care se desfășoară procesul de electrodepunere a Ni din soluții de sulfat, iar rezultatele sunt prezentate (în Figura 2) în funcție de pH-ul inițial al soluției de electrolit, pentru diferite concentrații de Ni^{2+} . Valori maxime ale randamentului de curent în jur de 76 % s-au atins când s-a lucrat la valori mici de pH (pH = 2) și la concentrații mari de Ni^{2+} . Domeniul în care variază randamentul de curent în funcție de concentrație este cuprins între 52 și 76 %. Randamentul de curent crește odată cu creșterea pH-ului, ajungând la valoarea de 95 % pentru pH 3 și 4 și concentrații mari de Ni^{2+} [Robotin_2012a].

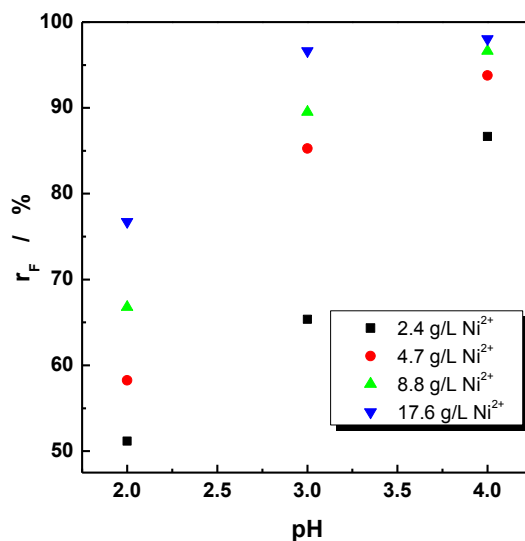


Figura 2 Influența pH-ului asupra randamentului de curent, la diferite concentrații inițiale de Ni^{2+} în soluția de electrolit

Pentru toate testele de electrodepunere de Ni din soluții de sulfat s-a evaluat consumul specific de energie, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 6.

Tabelul 6 Consumul specific de energie în funcție de concentrația inițială de Ni^{2+} , pentru diferite valori de pH. Comparație cu datele de literatură [Robotin_2012a]

Rezultate proprii				Date de literatură			Referințe
$[\text{Ni}^{2+}]$ g/L	pH			$[\text{Ni}^{2+}]$ g/L	pH		
	2	3	4		1.5	5	
	kWh / kg Ni				kWh / kg Ni		
2.4	7.1	7.1	5.4	0.5	39.84*	-	*[Kaminari_2007]
4.7	5.5	4.2	3.9	0.75	32.80*	-	
8.8	4.3	3.4	3.0	10	-	26.80**	**[Agrawal_2007]
17.6	3.3	2.7	2.6	20	-	19.05**	

După cum se poate observa din Tabelul 6, consumul specific de energie scade odată cu scăderea concentrației inițiale de Ni^{2+} , respectiv a pH-ul. După cum era de așteptat, procesul de electrodepunere este favorizat de concentrații mari de Ni^{2+} și de valori ridicate ale pH-ului, condiții în care rdH are un impact mai mic asupra întregului proces [Robotin_2012a].

Pentru toate depozitele obținute la diferite valori ale pH-ului și la diferite concentrații inițiale de Ni^{2+} s-au realizat imagini SEM care sunt prezentate în continuare, în Figura 3.

Imaginile prezentate în Figura 3, arată faptul că la concentrații mici de Ni^{2+} (2.4 și 4.7 g/L) depozitele obținute sunt uniforme, granulele având aproximativ aceeași dimensiune pentru toate valorile de pH studiate. La concentrații mai mari de Ni^{2+} (8.8 g/L), la pH 2, respectiv 3, dimensiunea granulelor crește, în timp ce la pH = 4, depozitele obținute nu sunt uniforme și prezintă fisuri pe suprafață. Depozitele obținute la concentrații mari de Ni^{2+} (17.6 g/L) prezintă fisuri pe suprafață, pentru cele 3 valori de pH studiate. Acest comportament poate fi explicat prin faptul că, în aceste condiții, etapa de transfer de sarcină este rapidă ceea ce face ca etapa de formare a noii faze solide să fie determinată de viteză și prin urmare depozitul nu se dezvoltă / crește uniform [Robotin_2012a].

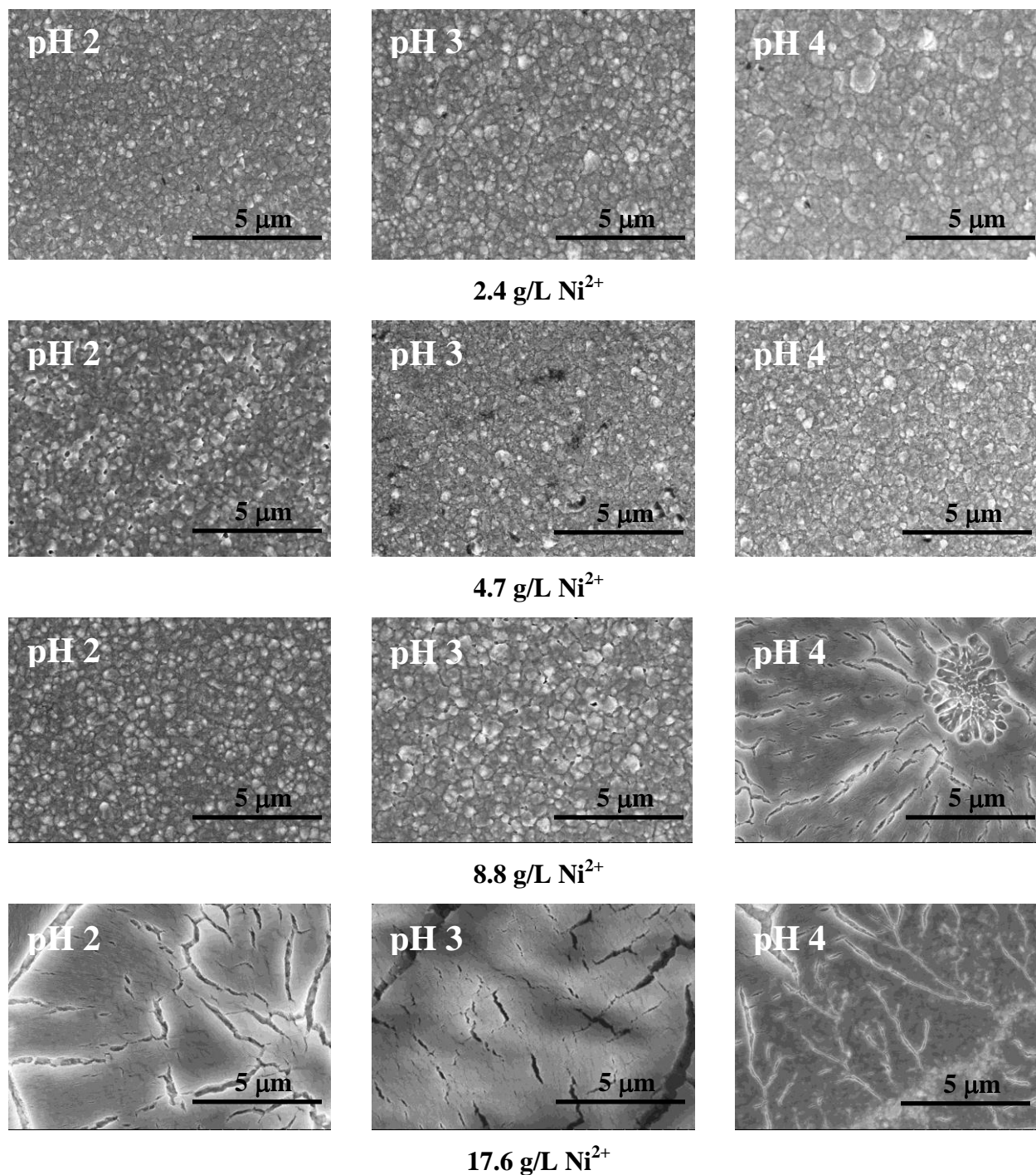


Figura 3 Imaginile SEM ale depozitelor obținute la electrodepunerea Ni din soluții de sulfat ce conțin 2.4, 4.7, 8.8 și 17.6 g/L Ni^{2+} la 2 A/dm², pH 2, 3 și 4, T = 60 °C

Analizele privind compoziția deșeurilor de TE au arătat existența a două metale predominante: Ni și Fe și prezența unor metale în concentrații mici (impurități): Co și Mn pentru componentele de TEM. S-a studiat influența impurităților de Co și Mn în procesul de

electrodepunere a Ni din soluții de sulfat. Testele de electrodepunere s-au realizat pe soluții având concentrația de Co și de Mn similară cu cea din soluțiile reale rezultate în urma dizolvării deșeurilor de TEM.

S-a evaluat randamentul de curent și consumul specific de energie pentru procesul de electrodepunere de Ni din soluții ce conțin Co și Mn, la diferite valori de pH. Valorile obținute sunt centralizate în Tabelul 7. În toate cazurile prezentate, randamentul de curent este mai mare de 60 %, excepție făcând rezultatul obținut la electrodepunerea din soluții ce conțin Ni, respectiv Mn, la pH = 4, când s-a înregistrat un randament de curent de 37 %. În cazul consumului specific de energie, acesta se încadrează între 3.8 și 6.7 kWh / kg depozit de Ni.

Tabelul 7 Randamentul de curent și consumul specific de energie în cazul electrodepunerii Ni din soluții ce conțin Co și Mn

Electrolit	pH	Randamentul de curent, r_F [%]	Tensiunea la borne, E_B [V]	Consumul specific de energie, W_s [kWh/kg depozit]
Ni - Co	2	74	3.65	4.5
	3	71	3.78	4.9
	4	64	3.85	5.5
Ni - Mn	2	63	3.83	5.6
	3	67	4.93	6.7
	4	37	5.55	13.7
Ni - Co - Mn	2	61	3.63	5.4
	3	92	3.83	3.8
	4	81	3.95	4.5

9. ELECTRODEPUNEREA ALIAJELOR Ni-Fe DIN SOLUȚII DILUATE DE SULFAT

În urma dizolvării deșeurilor de TE rezultă soluții ce conțin cantități mari de Ni și Fe. În vederea reciclării acestor tipuri de deșeuri, s-au realizat teste de electrodepunere de aliaje Ni-Fe, în care concentrația ionilor metalici este similară cu cea a soluțiilor reale obținute în urma dizolvării deșeurilor. S-a studiat influența densității de curent și a raportului Ni - Fe în soluția

inițială de electrolit, cu scopul de a determina tipul de aliaj care se obține în aceste condiții [Robotin_2012a, Robotin_RSE_SEE_2012].

În Figura 4 este prezentat randamentul de curent în funcție de densitatea de curent, pentru procesul de electrodepunere de aliaje Ni-Fe din soluții de sulfat. Din Figura 4 se observă că randamentul de curent este mai mare de 65 % pentru experimentele realizate la densități de curent mai mari de 2 A/dm² [Robotin_2012a]. Se mai poate observa că, odată cu scăderea concentrației de Fe²⁺ din soluția de electrolit, crește randamentul de curent al procesului de electrodepunere. Gangasingh *et al.* au obținut o valoare medie a randamentului de curent în jur de 85 % când au lucrat în condiții potențiostatice de electrodepunere de aliaje Ni-Fe, în absență, respectiv în prezență de acid boric [Gangasing_1991].

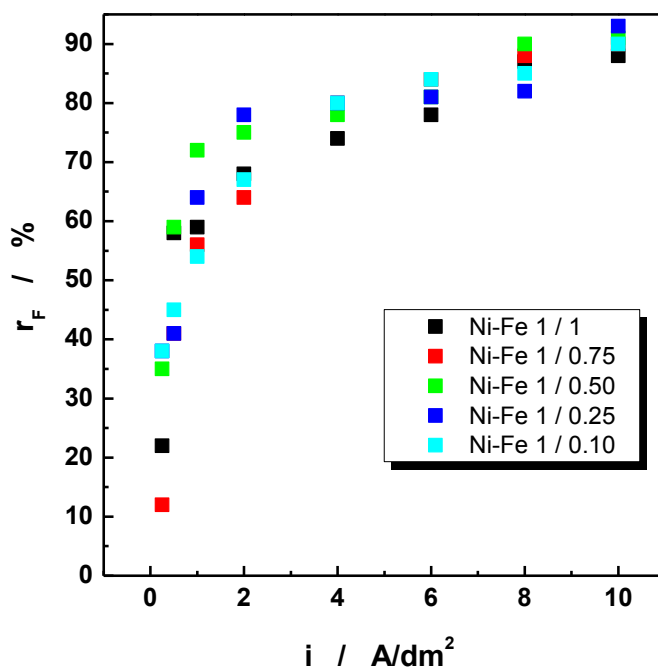


Figura 4 Dependența randamentului faradaic de densitatea de curent în procesul de electrodepunere a aliajelor Ni-Fe. Raportul Ni-Fe în soluția inițială de electrolit este precizat pe figură. Condiții experimentale: T = 60 °C, pH = 2

În Figura 5 este reprezentată influența densității de curent asupra conținutului de a) Fe, respectiv conținutului de b) Ni din depozitele obținute prin electrodepunere galvanostatică din soluții de sulfat, pentru diferite rapoarte Ni-Fe din soluția inițială de electrolit. Se observă din cele două reprezentări că nu există o corelare liniară a cantității de Fe, respectiv de Ni cu

densitatea de curent. Odată cu creșterea densității de curent, se observă că procesul de depunere a aliajelor Ni-Fe este controlat de difuzie. Maximul curbelor înregistrat în jurul valorii de 2 A/dm^2 indică densitatea de curent la care stratul de difuzie este mai sărac în Fe. Peste această valoare a densității de curent procesul de depunere este controlat de difuzie. Se observă că, la valori mici ale densității de curent (până la 2 A/dm^2), conținutul de Fe din depozit crește atingând o valoare maximă, iar la valori mai mari ale densității de curent se înregistrează o scădere a conținutului de Fe din depozit [Robotin_2012a]. Această tendință a fost observată la toate rapoartele Ni-Fe studiate, precum și la diferite concentrații de Ni și Fe. Putem observa că, odată cu creșterea concentrației ionilor metalici din electrolit, crește și cantitatea de Fe din depozit. De asemenea, odată cu creșterea densității de curent scade cantitatea de Fe din depozit. Aceste rezultate sunt în concordanță cu literatura de specialitate [Brenner_1963].

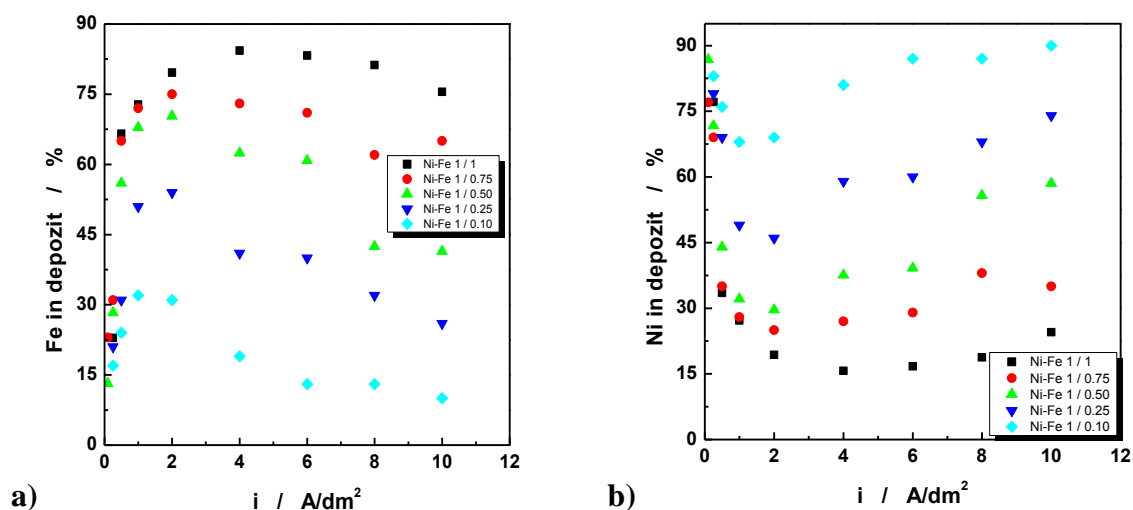


Figura 5 Influența densității de curent asupra conținutului de a) Fe și b) Ni din depozitele Ni-Fe obținute prin electrodepunere din soluții de sulfat, pentru diferite rapoarte Ni-Fe în soluția inițială de electrolit. Condiții experimentale: vezi Figura 4

În majoritatea condițiilor experimentale, procesul de electrodepunere de aliaje Ni-Fe este catalogat ca fiind o co-depunere “anormală”. Aceasta înseamnă că metalul care este mai puțin nobil, în cazul nostru Fe, se depune preferențial înaintea Ni, care este metalul mai nobil [Brenner_1963]. Acest comportament este reprezentat prin poziția punctelor situate deasupra liniei de referință a concentrației AB. Acest tip de co-depunere are loc la valori ale densității de curent mai mari de 0.5 A/dm^2 . La densități mici de curent (0.25 A/dm^2) procesul de co-depunere

devine “normal” după cum se poate observa din Figura 6 [Robotin_2012a, Robotin ISE_2012]. În schimb, la această valoare a densității de curent (0.25 A/dm^2), randamentul de curent este scăzut (vezi Figura 4).

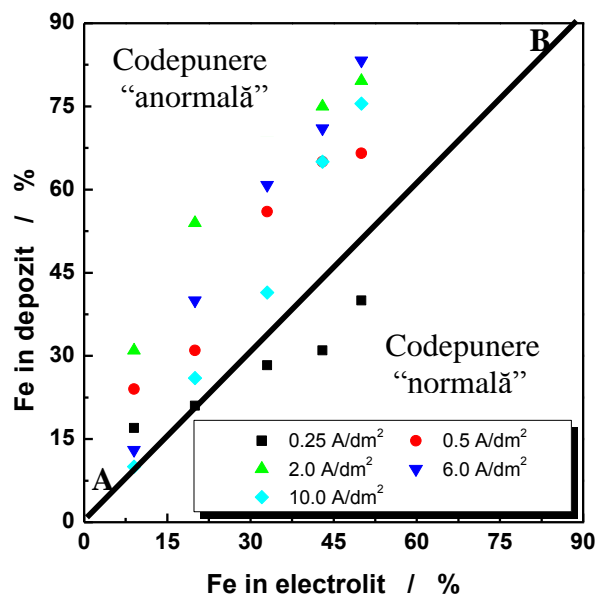


Figura 6 Interdependența dintre conținutul de Fe din depozitul catodic și cel din soluția inițială de electrolit. Condiții experimentale: vezi Figura 4

În continuare, s-a evaluat morfologia suprafeței depozitelor de aliaje Ni-Fe prin analize SEM [Robotin_2012a]. Imaginile au permis punerea în evidență de fisuri pe suprafața depozitelor obținute. În urma analizei literaturii de specialitate, se poate afirma că fisurile / crăpături care apar pe suprafața depozitelor de Ni-Fe se datorează prezenței Fe, datorită faptului că acesta generează tensiuni puternice în interiorul depozitului [Brenner_1963].

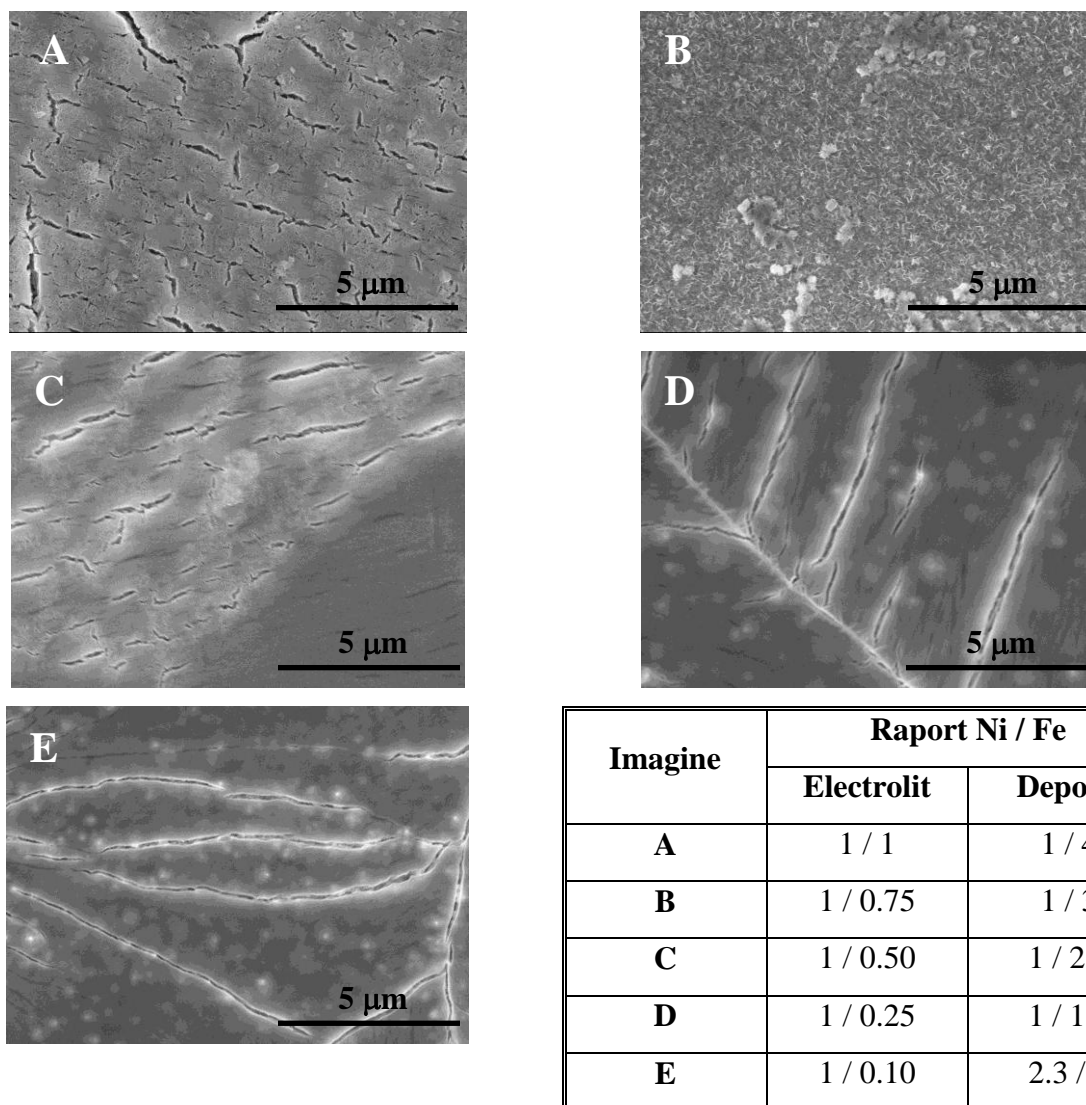


Figura 7 Imaginile SEM pentru depozitele de aliaje Ni-Fe electrodepuse din soluții de sulfat (vezi tabelul inserat), în condiții galvanostatice ($i_c = 2 \text{ A/dm}^2$). Condiții experimentale: vezi Figura 4

10. MECANISMUL DE NUCLEAȚIE PENTRU Ni, Fe ȘI ALIAJE Ni-Fe

În Figura 8 sunt prezentate voltamogramele caracteristice pentru Ni, Fe și Ni-Fe, înregistrate pe un electrod de Cu la pH 3 [Robotin_2012a]. Diferențele dintre cele trei cazuri pot fi observate analizând în detaliu porțiunea catodică (graficul inserat). Picul de reducere corespunzător Ni este situat la aproximativ -1.05 V vs. ER , în timp ce, pentru Fe, procesul de reducere are loc la -1.15 V . După cum era de așteptat, picul corespunzător reducerii aliajului Ni-Fe este situat între picurile corespunzătoare Ni și Fe, în jur de -1.11 V vs. ER . În regiunea anodică, unde are loc procesul de dizolvare, diferențele înregistrate pentru cei trei electroliți sunt

și mai clare. Dacă în cazul Ni picul de oxidare de la -0.2 V este foarte mic datorită pasivării stratului de Ni depus în mediu de sulfat, picul corespunzător Fe este mai mare și oxidarea are loc în jurul potențialului de -0.54 V. În voltamograma înregistrată pentru complexul Ni-Fe apare un pic de oxidare la -0.28 V. În cazul Fe și al Ni-Fe curbele anodice intersectează curbele catodice la valori scăzute de potențial, ceea ce sugerează că depozitul crește mai bine pe stratul nou format în comparație cu substratul inițial de Cu [Pletcher_1991].

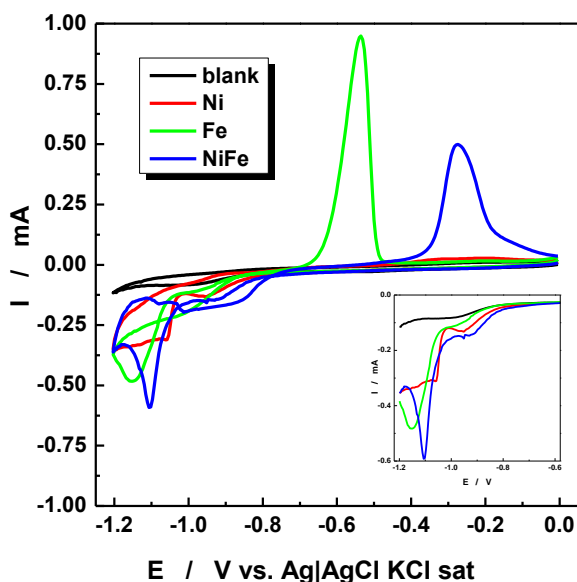


Figura 8 Voltamogramele ciclice pentru 0.04 M Ni, Fe și Ni-Fe în 0.5 M Na_2SO_4 , obținute pe un electrod de Cu, la pH 3. Viteza de baleiaj a fost de 5 mV/s. Graficul inserat arată un detaliu pentru porțiunea catodică unde are loc procesul de reducere a ionilor metalici.

Testele de cronoamperometrie au avut drept scop stabilirea mecanismului de nucleație în cazul electrodepunerii de Ni, Fe și aliajului Ni-Fe din soluții de sulfat și găsirea unei explicații cu privire la apariția fisurilor de pe suprafața depozitelor de Ni și Ni-Fe din imaginile SEM [Robotin_2012a].

În cazul curbelor prezentate în Figura 9, curenții înregistrați în cazul soluției de bază au fost extrași din curbele corespunzătoare ionilor metalici. În toate cele trei cazuri, este generat un singur pic, care este mai larg în cazul Ni-Fe. Curenții maximi (I_m) înregistrați sunt mari în cazul Fe și Ni-Fe în comparație cu Ni. Timpul corespunzător curentului maxim I_m este notat cu t_m . Întrucât procesul de depunere al celor două metale este controlat de difuzie, pentru a corela

datele experimentale obținute, s-a ales un model simplu din literatura de specialitate [Scharifker_1983, Su_2009].

Conform acestui model, ecuațiile care descriu tipul nucleației sunt:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (1) \quad \text{pentru nucleație instantanee (NI), și}$$

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (2) \quad \text{pentru nucleație progresivă (NP).}$$

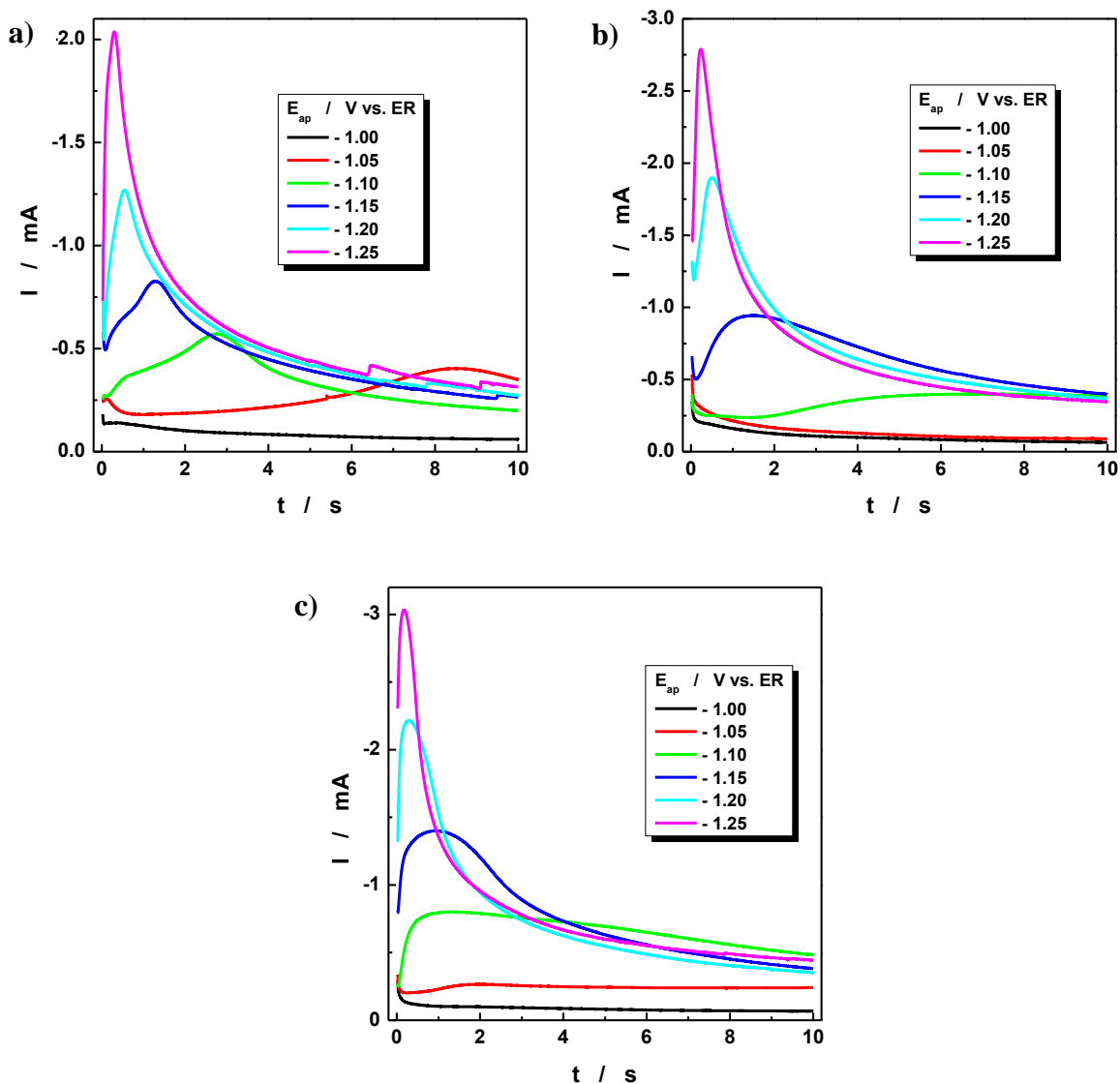


Figura 9 Curbele obținute în urma saltului de potențial pentru depunerea Ni (a), depunerea Fe (b) și co-depunerea Ni-Fe (c) la diferite potențiale aplicate, pH = 3 [Robotin_2012a]

Folosind ecuațiile (1) și (2) [Scharifker_1983] și reprezentarea grafică dintre $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m , se obțin curbele teoretice pentru cele două tipuri ale mecanismului de nucleație. În cazul nostru, s-a calculat raportul $(I/I_m)^2$ și s-au reprezentat grafic valorile obținute pentru diferite valori ale potențialului aplicat (vezi Figura 10). Pentru determinarea tipului de nucleație, pentru cele trei cazuri menționate anterior, curbele astfel obținute au fost comparate cu modelele teoretice.

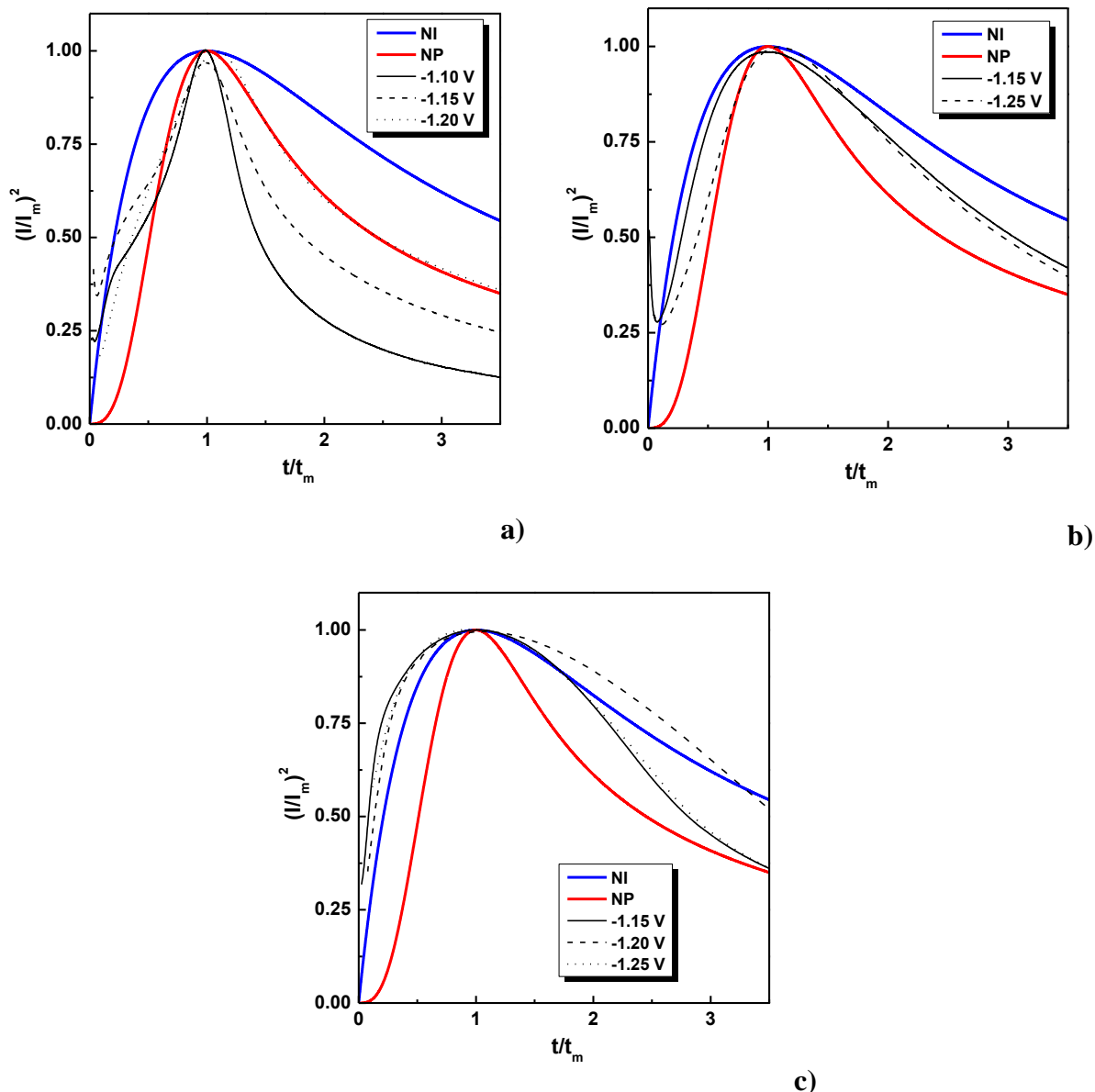


Figura 10 Comparație între curbele teoretice pentru nucleație instantanee și progresivă și curbele $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m obținute experimental pentru depunerea a) Ni, b) Fe, și a c) Ni-Fe din soluții de sulfat, la diferite potențiale (indicate în legendele figurii) [Robotin_2012a].

După cum se poate observa din Figura 10, procesul de depunere al Ni este caracterizat de o nucleație progresivă, în timp ce în cazul Fe și a Ni-Fe punctele experimentale obținute sunt mai apropiate de o nucleație instantanee. Rezultatele obținute sunt similare cu cele obținute de Su *et al.* [Su_2009] pentru depunere de Ni-Fe din băi de fluoroborat. Autorii evită atribuirea unui mecanism clar pentru electrodepunerea Ni-Fe deoarece în curbele de salt de potențial au obținut două picuri distincte în cazul aliajului Ni-Fe. În studiul de față, pentru aliajul Ni-Fe s-a obținut un singur pic care este mai larg și mai apropiat de cazul electrodepunerii de Fe.

Diferențele dintre tipul mecanismului de nucleație pot explica diferențele din morfologia depozitelor de Ni pur și aliaje Ni-Fe. Fisurile apărute în depozitele de Ni-Fe sunt datorate prezenței ionilor de Fe^{2+} , care influențează și tipul mecanismului de nucleație.

11. DESCRIEREA FLUXULUI TEHNOLOGIC PROPUȘ

Rezultatele experimentale obținute în cadrul acestei teze permit stabilirea unui flux tehnologic privind recuperarea Ni din deșeuri de componente electrice și electronice, și anume din tunul de electroni (TE) și din grila metalică (GM), ambele componente ale tuburilor de raze catodice (TRC). În continuare sunt descrise etapele fluxului tehnologic din Figura 11 [Robotin ISE_2012, Coman EFENSD_2012, Coman ICHMET_2012].

Primele etape constau în prelucrarea manuală a deșeurilor de TRC, adică **dezasamblarea** monitorului și **sortarea** materialelor componente în: **sticlă, ceramică, metale și plastic**. În continuare, componentele metalice de TE și GM au fost dezamblate și supuse unui procedeu de separare magnetică, obținându-se astfel două categorii: una de **componente magnetice (TEM)** și cealaltă de **componente nemagnetice (TEN)**. GM face parte din categoria componentelor magnetice. Această parte preliminară de prelucrare a deșeurilor s-a realizat manual, însă în vederea transpunerii la scară industrială această etapă se poate realiza apelând la utilaje specifice.

S-a procedat apoi la prelevarea de eșantioane reprezentative de componentele TEM și TE, acestea fiind supuse unor analize calitative și cantitative în vederea stabilirii unei compoziții medii a acestora.

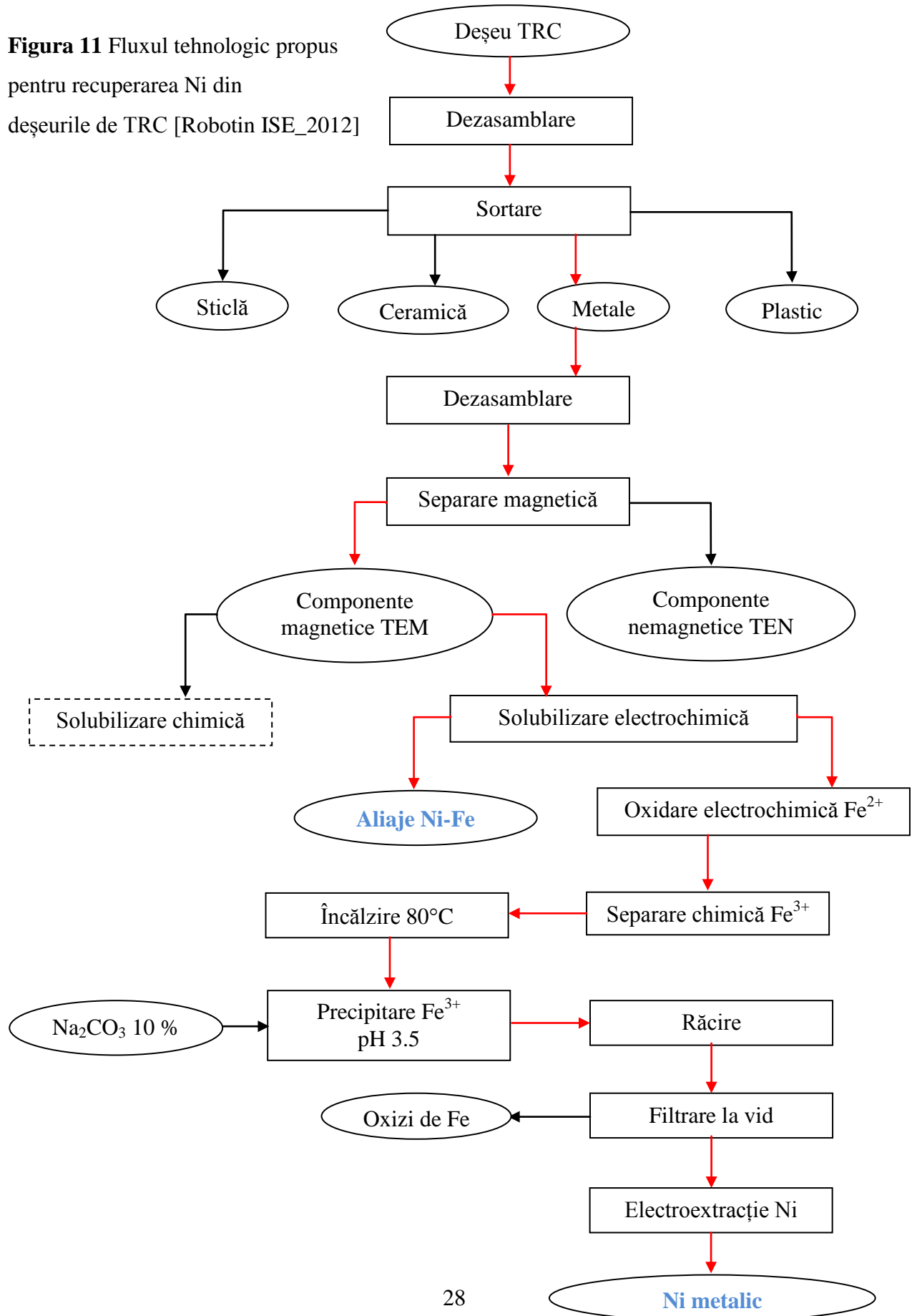
În urma analizelor, datorită conținutului ridicat de Ni (75 % din totalul de Ni) al componentelor TEM, se trece la prelucrarea acestor componente ale deșeurilor.

În continuare, fluxul tehnologic cuprinde **solubilizarea chimică și electrochimică** a componentelor de TEM. Datorită rezultatelor nesatisfăcătoare obținute la solubilizarea chimică (necesită cantități mari de acizi minerali concentrați și timp lung de solubilizare, de ordinul zilelor) comparativ cu cea electrochimică, am decis ca fluxul tehnologic de tratare a deșeurilor de componente TEM să continue cu etapa de solubilizare electrochimică. În urma solubilizării electrochimice rezultă soluții care conțin ca metale preponderente Ni și Fe, și în concentrații mici Co și Mn. Având aceste soluții există două posibilități de prelucrare ulterioară:

- i) se pot obține **aliaje Ni-Fe** sau aliaje ternare Ni-Fe-Co,
- ii) se poate obține **Ni metalic** prin electroextracție.

În vederea obținerii Ni metalic s-au parcurs diferite etape de separare a Fe din soluție. În prealabil, Fe (II) este supus unei etape de **oxidare electrochimică**, într-un reactor electrochimic bicompartimentat, echipat cu o membrană schimbătoare de anioni. Următoarea operație este **separarea Fe (III)** prin **precipitare**. Din soluțiile rezultate după separarea Fe se obține **Ni metalic** prin **electroextracție**.

Figura 11 Fluxul tehnologic propus pentru recuperarea Ni din deșeurile de TRC [Robotin ISE_2012]



12. RECUPERAREA NICHELULUI DIN PLĂCI DE BAZĂ DE LA CALCULATOARE (PBC)

În cadrul acestui capitol s-a studiat recuperarea nichelului din alte tipuri de deșuri și anume din plăci de bază provenite de la calculatoare (PBC). Aceste deșuri sunt mai complexe față de cele studiate în capitolele anterioare, în compoziția lor intră următoarele metale: Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Zn.

Compoziția soluției rezultată în urma solubilizării metalelor de pe 3 PBC este prezentată în Tabelul 8.

Tabelul 8 Compoziția metalică (g/L) a soluției finale, după dizolvarea metalelor de pe trei PBC și după consumarea excesului de Br_2

Metalul →	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	Total
Concentrația (g/L) →	6.29	9.36	0.33	0.89	0.33	12.57	29.77

Preliminar testelor de electrodepunere și cementare, soluția a fost investigată prin procedee de voltametrie (ciclică și de undă pătrată), pentru a vizualiza pozițiile potențialelor de reducere ale metalelor din soluția de KBr. Voltamograma ciclică caracteristică soluției este prezentată în Figura 12, fiind vizibile o multitudine de picuri de reducere și oxidare, multe suprapuse, neputând fi decelate nici la viteze mai mici de baleiaj (10 mV/s).

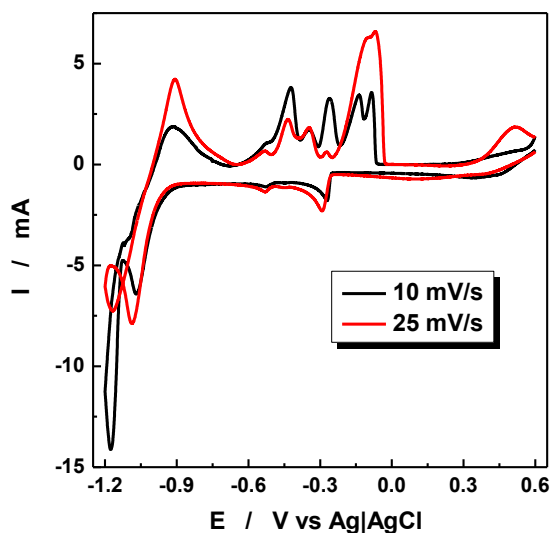


Figura 12 Voltametrie ciclică pe soluția supusă separării metalelor. Compoziția soluției este prezentată în Tabelul 8

Testele de electrodepunere catodică a Cu, Sn și a Pb s-au realizat într-un reactor bicompartimentat, procesul anodic fiind oxidarea Br⁻ la Br₂. Acest proces poate fi util, în condițiile date, pentru refacerea agentului oxidant folosit la dezechiparea PBC. Electrodepunerile s-au realizat la potențial constant, în trepte succesive, fiecare etapă terminându-se atunci când valoarea curentului din celulă a atins valori relativ scăzute (sub 10 % din valoarea inițială).

Prima etapă a constat în electrodepunerea Cu, la o valoare de potențial de -0.25 V, urmată de etape în care valorile potențialului aplicat au fost crescute până la -0.7 V, reușindu-se electroextraction totală a Cu, Sn și Pb cu încorporări nesemnificative de Ni și Fe în depozite. Compoziția depozitelor și a soluției de electrolit a fost determinată prin FAAS după fiecare etapă de electrodepunere. Rezultatele analizei sunt prezentate în Tabelul 9. În Tabelul 9, **S** reprezintă soluția de electrolit după fiecare etapă de depunere, **Si** fiind soluția inițială, iar **Sf** soluția rezultată după cele 4 etape de electrodepunere. Depozitele sunt notate cu **D**, iar cifrele corespund următoarelor potențiale aplicate: **01** la -0.25 V; **02** la -0.5 V; **03** la -0.6 V; **04** la -0.7 V.

Tabelul 9 Compoziția soluției supusă electrolizei și a depozitelor metalice după fiecare etapă de electrodepunere potențiostatică

Metal	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	Total
Si (g/L)	6.29	9.36	0.33	0.89	0.33	12.57	29.77
D01 (-0,25 V) (g)	1.621	SLD*	SLD*	SLD*	0.003	SLD*	1.624
S01 (g/L)	2.24	9.36	0.33	0.89	0.32	12.57	25.71
D02 (-0,5 V) (g)	0.538	SLD*	SLD*	0.043	0.105	SLD*	0.686
S02 (g/L)	0.89	9.36	0.33	0.78	0.06	12.57	23.99
D03 (-0,6 V) (g)	0.242	0.001	0.002	0.234	0.018	SLD*	0.498
S03 (g/L)	0.29	9.35	0.32	0.19	0.01	12.57	22.73
D04 (-0,7 V) (g)	0.115	0.001	0.003	0.075	0.003	SLD*	0.197
Sf (g/L)	SLD*	9.34	0.31	SLD*	SLD*	12.57	22.23

*Sub limita de detecție

După cum se poate observa din Tabelul 9, în prima etapă (**D01**), Cu este electrodepus din soluție în proporție de 64.4 % din cantitatea totală, puritatea depozitului fiind de 99.82 %. În această primă etapă se încorporează în depozit o cantitate mică de Sn. În cea de a doua etapă a electrodepunerii (**D02**), la o valoare a potențialului aplicat de -0.5 V, depozitul încorporează Cu, Sn și Pb în următoarele proporții: 78.4 % Cu, 15.3 % Sn și 6.3 % Pb. În a treia etapă (**D03**), la o valoare a potențialului aplicat de -0.6 V, depozitul conține 48.6 % Cu, 47 % Pb, 3.6 % Sn, precum și o cantitate mică de Ni și Fe (~ 0.6 %). Din experiența noastră, încorporarea unor cantități mici de Ni și Fe la aceste valori de potențial, este promovată de existența Cu în soluție. În ultima etapă (**D04**), depozitul conține restul de Cu, Sn, Pb rămase în soluție precum și cantități reduse de Ni și Fe. În acest caz compoziția depozitului arată astfel: 58.4 % Cu, 38.1 % Pb, 1.5 % Sn, 1.5 % Ni și respectiv 0.5 % Fe.

În soluția inițială (**Si**), Ni reprezintă 1.1 % (procente de masă) din cantitatea de metale dizolvate, iar în soluția rezultată după electrodepunerea Cu, Sn și Pb (**Sf**), Ni reprezintă 1.4 % din cantitatea de Ni, Fe și Zn dizolvate. Pasul următor a avut ca scop concentrarea Ni, iar soluția adoptată a fost cementarea acestuia din soluție, folosind Zn metalic.

Cementatul format s-a separat din soluție prin filtrare, s-a dizolvat în apă regală și analizat la FAAS. Compoziția relativă a acestuia (% de masă) este dată în Tabelul 10.

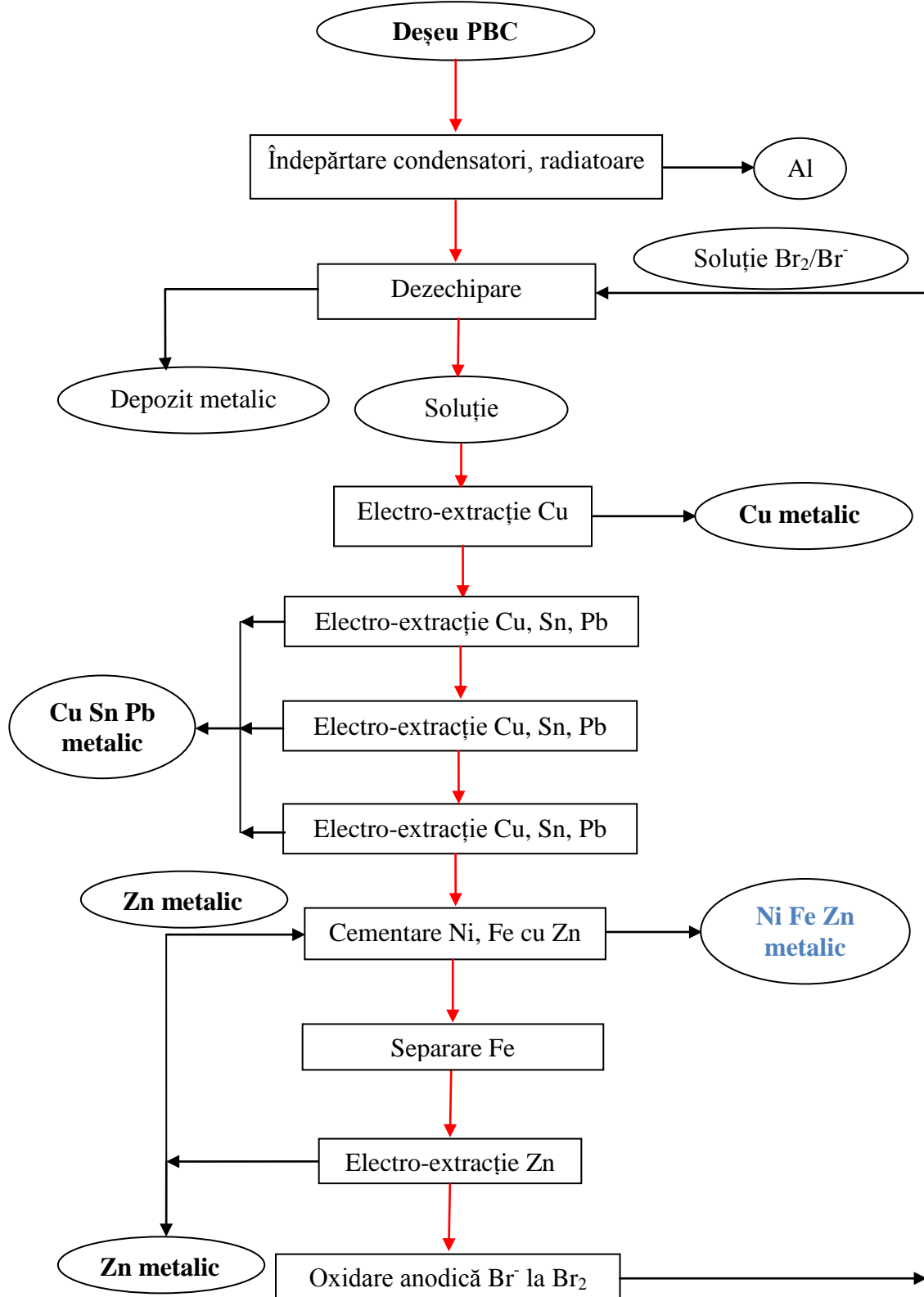
Tabelul 10 Compoziția (%) cementatului format prin adăugarea de granule de Zn într-o soluție care conține Ni, Fe și Zn

Cementat →	Ni	Fe	Zn
Concentrația (%) →	34	39	27

O schemă a întregului flux tehnologic al procesului de recuperare a diverselor metale din deșeuri de PBC este redată în Figura 13. În prima parte s-a realizat **îndepărtarea condensatorilor și a radiatoarelor** care au un conținut semnificativ de **Al**. Astfel, se evită contaminarea soluției și a depozitelor cu Al. Etapa de **dezechipare** implică fragmentarea plăcilor în bucăți mici, pentru a putea fi compactate în tamburul reactorului chimic, și etapa de solubilizare a metalelor de pe placă într-un ansamblu format dintr-un reactor chimic (de tip tambur) și unul electrochimic bicompartimentat. În urma acestor etape s-a obținut un **depozit** metalic și o **soluție** ce conține ionii metalelor dizolvate. Din soluția de electrolit s-a recuperat **Cu**

metalic prin electrodepunere potențiostatică. Urmele de Cu, Sn și Pb s-au **electroextras** din soluție tot prin depunere în regim potențiostatic, în 3 etape. Soluția rezultată conține Ni, Fe și Zn. În vederea concentrării Ni s-a realizat o **cementare** cu granule metalice de Zn. În urma cementării se obține un **amestec metalic de Ni, Fe și Zn**, amestec în care Ni reprezintă o treime. Soluția rezultată după cementare conține Fe și Zn. **Fe se poate separa** din soluție prin precipitare (caz studiat în capitolul 7). **Zn poate fi depus** din soluția rezultată sub formă de ace și fibre și refolosit în procesele de cementare sau folosit ca și produs final. Soluția din care s-au extras ionii metalici de Zn poate fi supusă unui proces de **oxidare anodică a Br^- la Br_2** și refolosită în procesul de dezechipare a PBC.

Figura 13 Fluxul tehnologic al procesului de recuperare a Ni din PBC



CONCLUZII GENERALE

În prima parte a tezei de doctorat s-a realizat un studiu de literatură cu privire la recuperarea Ni din deșeuri solide, din ape reziduale și din soluții concentrate rezultate ca fluxuri secundare în urma unor tehnologii. Pe baza acestui studiu bibliografic se pot enunța următoarele concluzii:

- Având în vedere complexitatea compoziției deșeurilor studiate, pentru o recuperare eficientă a Ni este nevoie de o abordare specifică în funcție de natura deșeurilor și de calitatea produselor finale recuperate.
- Pentru recuperarea nichelului din deșeuri solide este necesară procesarea preliminară mecanică și chimică, aducerea nichelului în soluție și extracția acestuia prin diferite tehnici.
- Utilizarea unor **tehnici** diverse – **fizice, chimice și electrochimice** – de tratare a deșeurilor cu conținut de metale grele este justificată de diversitatea acestor deșeuri, inclusiv în ceea ce privește concentrația de nichel, dar și de prezența mai multor metale, uneori foarte dificil de separat (vezi capitolul 2 secțiunea 2.4.).
- S-au studiat posibilitățile de recuperare a Ni din diferite surse (fluxuri tehnologice secundare, baterii uzate, catalizatori uzați etc.).
- În funcție de concentrația nichelului din soluție, se pot aplica diferite tehnici. **Avantajele și dezavantajele tehnicilor** studiate sunt structurate în **Error! Reference source not found.** din capitolul 2.
- Cele mai des întâlnite tehnici de recuperare a nichelului sunt **reținerea ionilor de Ni²⁺ pe schimbători de ioni, extracția cu solvenți și electrodepunerea catodică.**
- Datele de literatură oferă informații privind procesul de **electrodepunere a Ni** (vezi capitolul 3) din diferite soluții apoase. Aceste date se referă la parametrii specifici procesului (densitatea de curent, potențialul aplicat, compoziția soluției de electrolit, influența aditivilor, pH-ul, temperatura soluției de electrolit etc.). Astfel, este posibilă compararea datelor obținute în cadrul tezei cu unele date de literatură.
- Prin electrodepunere este posibilă obținerea directă a metalelor sau a aliajelor acestora.
- Deoarece unul din obiectivele tezei este valorificarea nichelului, din deșeuri, sub formă **de aliaj** s-a realizat un studiu bibliografic în acest sens (vezi capitolul 4).

- Pentru anumite categorii de deșeuri de echipamente electrice și electronice (DEEE) nu există tehnologii complexe de tratare și de recuperare a nichelului.

Partea a doua a tezei cuprinde rezultatele obținute în vederea recuperării Ni din deșeuri de tuburi de raze catodice și plăci de bază de la calculatoare. Astfel:

- S-au evidențiat **tehnicele de investigare electrochimice și structurale** a sistemelor studiate în cadrul tezei de doctorat (vezi capitolul 5).
- S-au reliefat, pe scurt, **importanța reciclării** deșeurilor de tuburi de raze catodice, **tipurile de deșeuri** utilizate în cadrul tezei pentru recuperarea nichelului, respectiv situația DEEE în România (vezi capitolul 6, secțiunile 6.1., 6.2., 6.3.).
- Pentru definirea cât mai exactă a deșeurilor ce urmează a fi studiate în capitolul 6 secțiunea 6.5. sunt prezentate rezultatele **analizei chimice** a acestora.
- S-au studiat două **tipuri de solubilizare**, și anume: solubilizarea **chimică** și solubilizarea **electrochimică**. Solubilizarea electrochimică este mai eficientă decât cea chimică. Rezultatele cele mai bune de solubilizare a deșeurilor studiate au fost obținute când s-a lucrat în mediu de acid sulfuric 2 M (vezi capitolul 6 secțiunea 6.6.).
- Cercetările întreprinse au arătat că, având în vedere conținutul ridicat de Fe din soluțiile rezultate în urma solubilizării deșeurilor de TRC, este necesară îndepărtarea acestuia din soluție. Acest lucru este posibil prin **oxidarea totală a ionilor de Fe (II) la Fe (III) și separarea Fe (III) prin precipitare alcalină**.
- Procesul de oxidare a Fe (II) s-a realizat electrochimic, într-un reactor bicompartimentat, echipat cu o membrană schimbătoare de anioni, procesul decurgând cu un randament apropiat de 100 % (vezi capitolul 7 secțiunea 7.1.).
- Prin precipitare, s-a reușit îndepărtarea a 99.9 % din totalul de Fe existent în soluție, cu pierderi de Ni în precipitat mai mici de 1 %. Concentrația Fe în soluție a fost redusă de la 10 g/L la mai puțin de 10 mg/L. Aceasta nu are o influență negativă asupra procesului de electrodepunere a Ni, proces care succede etapa de separare a Fe (vezi capitolul 7 secțiunea 7.2.).
- Studiul electrochimic întreprins a evidențiat că **recuperarea Ni prin electrodepunere** din soluții rezultate în urma dizolvării deșeurilor de TE este posibilă, dacă întreaga cantitate de Fe a fost îndepărtată din soluție.

- **Electroextrația Ni** s-a realizat cu randamente de curent de circa 95 %. Consumul specific de energie variază între 2.6 și 7.1 kWh / kg Ni depus (vezi capitolul 8 secțiunea 8.2.).
- Randamentul de curent cu care se desfășoară procesul de electrodepunere a Ni din electroliți binari (Ni – Co și Ni - Mn), respectiv electroliți ternari (Ni – Co - Mn) este cuprins între 37 și 92 % (vezi capitolul 8 secțiunea 8.3.).
- Este posibilă reciclarea deșeurilor de TE prin **electrodepunere de aliaje Ni-Fe** din soluții rezultate în urma dizolvării acestor tipuri de deșeuri.
- În funcție de **aplicațiile aliajelor Ni-Fe** (decorativ, magnetic), se poate obține, în depozit, un anumit raport dintre Ni și Fe, prin controlul densității de curent și al conținutului inițial de Fe din soluția de electrolit (vezi capitolul 9 secțiunea 9.2.).
- S-a evidențiat **comportarea “normală” vs. comportarea “anormală”** a procesului de electrodepunere al aliajelor Ni-Fe (vezi capitolul 9 secțiunea 9.2.3.).
- Diferența de morfologie dintre depozitele de Ni, respectiv Ni-Fe, sugerează o diferență de **mecanism de nucleație** dintre cele două cazuri.
- În cazul ionilor de Ni, în condițiile studiate, procesul de electrodepunere se realizează printr-un mecanism de **nucleație progresivă**, în timp ce pentru Fe și Ni-Fe, rezultatele obținute sunt mai apropiate de modelul **nucleației instantanee** (vezi capitolul 10 secțiunea 10.2.).
- S-a propus un **flux tehnologic** pentru recuperarea nichelului din deșeuri de tuburi de raze catodice (vezi în capitolul 11).
- În cazul recuperării nichelului din soluția rezultată prin dezechiparea chimică / electrochimică a plăcilor de bază de calculator (PBC), prin **teste succesive de electrodepunere**, în condiții controlate potențiostatic, s-a reușit îndepărtarea totală din soluție a Cu, Sn și Pb, cu pierderi nesemnificative de Fe și Ni (vezi capitolul 12 secțiunea 12.4.).
- Ni a fost recuperat din soluție prin **cementare cu Zn**, sub forma unui amestec solid de Ni, Fe și Zn, concentrația Ni din amestec fiind de aproximativ 33 %. În acest fel, față de soluția inițială supusă cementării, în care Ni reprezintă 1.4 % (0.31 g/L) din totalul de metale, s-a obținut o **concentrare a Ni într-un amestec ternar**, (vezi capitolul 12 secțiunea 12.5.).

- A fost propus un **flux tehnologic** al întregului proces de recuperare a nichelului din PBC, fiecare din cele 6 metale investigate (Cu, Sn, Pb, Ni, Fe, Zn) fiind recuperate în formă solidă (vezi capitolul 12 secțiunea 12.6.).

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Abd El Aal, E. E.; Zakria, W.; Diab, A.; Abd El Haleem, S. M., Anodic dissolution of nickel in acidic chloride solutions. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2003**, 12, (2), 172-178.
2. Agrawal, A.; Bagchi, D.; Kumari, S.; Kumar, V.; Pandey, B. D., Recovery of nickel powder from copper bleed electrolyte of an Indian copper smelter by electrolysis. *Powder Technology* **2007**, 177, (3), 133-139.
3. Andreola, F.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I., Cathode ray tube glass recycling: an example of clean technology. *Waste Management Research* **2005**, 23, 314-321.
4. Babu, B. R.; Parande, A. K.; Basha, C. A., Electrical and electronic waste: a global environmental problem. *Waste Management and Research* **2007**, 25, 307-318.
5. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2001**; Vol. II.
6. Bhattacharjee, S.; Gupta, K. K.; Chakravarty, S.; Thakur, P.; Bhattacharyya, G., Separation of Iron, Nickel, and Cobalt from Sulphated Leach Liquor of Low Nickel Lateritic Oxide Ore. *Separation Science and Technology* **2004**, 39, (2), 413-429.
7. Bigum, M.; Christensen, T. H., Waste electrical and electronic equipment. In *Solid waste technology and management*, Christensen, T. H., Ed. Blackwell Publishing: **2010**.
8. Borodi, G., Difractometru de raze X. In *Metode experimentale avansate pentru studiul și analiza bio-nano-sistemelor*, Aluaș, M.; Simon, S., Eds. Casa Cărții de Știință: Cluj-Napoca, **2012**.
9. Brenner, A., *Electrodeposition of alloys. Principle and Practice*. Academic Press: New York and London, **1963**; Vol. II.
10. Broekaert, J. A. C., *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
11. Chang, Y.; Zhai, X.; Li, B.; Fu, Y., Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate. *Hydrometallurgy* **2010**, 101, (1-2), 84-87.
12. Coman, V.; **Robotin, B.**; Dorneanu, S. A.; Ilea, P., Electrochemical studies on metal recovery from electronic waste. In *17th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCE 17*, Sinaia, România, **2011**.
13. Coman, V.; **Robotin, B.**; Ilea, P., Nickel recovery / removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling* **2012**, Under review.

14. Coman, V.; Robotin, B.; Ilea, P., Nickel recovery from electronic waste. In *Electrochemistry 2012, Fundamental and Engineering Needs for Sustainable Development, EFENS*, München, Germania, 2012.
15. Coman, V.; Robotin, B.; Ilea, P., Hydrometallurgical Processing and Recovery of Nickel from Spent Cathode Ray Tubes, *16th International Conference on Heavy Metals in the Environment, ICHMET*, Roma, Italia, 2012.
16. Dousma, J.; De Bruyn, P. L., Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) nitrate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, 56, (3), 527-539.
17. Gangasing, D.; Talbot, J. B., Anomalous electrodeposition of nickel-iron. *Journal of the Electrochemical Society* **1991**, 138, (12), 3605-3611.
18. Havrilla, G. J., X-Ray Fluorescence Spectrometry. In *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Settle, F., Ed. Prentice Hall PTR: 1997.
19. He, W.; Li, G.; Ma, X.; Wang, H.; Huang, J.; Xu, M.; Huang, C., WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 136, (3), 502-512.
20. Herat, S., Recycling of cathode ray tubes (CRTs) in electronic waste. *Clean* **2008**, 36, (1), 19-24.
21. Kaminari, N. M. S.; Schultz, D. R.; Ponte, M. J. J. S.; Ponte, H. A.; Marino, C. E. B.; Neto, A. C., Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method. *Chemical Engineering Journal* **2007**, 126, (2-3), 139-146.
22. Lee, C. H.; Hsi, C. S., Recycling of scrap cathode ray tubes. *Environmental Science and Technology* **2002**, 36, 69-75.
23. Menad, N., Cathode ray tube recycling. *Resources, Conservation and Recycling* **1999**, 26, (3-4), 143-154.
24. Nnorom, I. C.; Osibanjo, O.; Ogwuegbu, M. O. C., Global disposal strategies for waste cathode ray tubes. *Resources, Conservation and Recycling* **2011**, 55, (3), 275-290.
25. Ongondo, F. O.; Williams, I. D.; Cherrett, T. J., How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management* **2011**, 31, (4), 714-730.
26. Pletcher, D., *A first course in electrode processes*. Alresford Press: Hants, **1991**.
27. Robinson, B. H., E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Science of The Total Environment* **2009**, 408, (2), 183-191.

28. **Robotin, B.**, Waste electrical and electronic equipment - a global concern. In *The International Conference Students for Students 9th Edition SS*, Cluj-Napoca, România, **2012**.
29. **Robotin, B.**; Coman, V.; Ilea, P., Nickel recovery from electronic waste I. Nickel recovery from Cathode Ray Tubes. *Studia UBB Chemia* **2011**, LVI, (4), 121-130.
30. **Robotin, B.**; Coman, V.; Imre-Lucaci, F.; Ilea, P., Electrochemical studies of nickel recovery from cathodic ray tubes In *Journées d'Electrochimie JE*, Grenoble, France, **2011**.
31. **Robotin, B.**; Imre-Lucaci, F.; Dorneanu, S. A.; Ilea, P., Recovery of nickel from waste electric and electronic equipments. In *The 14th International Conference of Physical Chemistry Romphyschem 14*, București, România, **2010**.
32. **Robotin, B.**; Ispas, A.; Coman, V.; Bund, A.; Ilea, P., Electrodeposition of Ni-Fe alloys from synthetic solutions similar to those obtained by electron gun recycling. In *Third Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe RSE-SEE 3*, București, România, **2012**.
33. **Robotin, B.**; Ispas, A.; Coman, V.; Bund, A.; Ilea, P., A Hydrometallurgical Process for Nickel Recovery from Cathode Ray Tube Waste. In *The 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry ISE*, Prague, Czech Republic, **2012**.
34. **Robotin, B. a.**; Ispas, A.; Coman, V.; Bund, A.; Ilea, P., Nickel recovery from electronic waste II Electrodeposition of Ni and Ni-Fe alloys from diluted sulfate solutions. *Waste Management* **2012**, Under review.
35. **Robotin, B. b.**; Coman, V.; Ilea, P., Nickel recovery from electronic waste: III Iron nickel separation. *Studia UBB Chemia* **2012**, Article accepted for publication.
36. Scharifker, B.; Hills, G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta* **1983**, 28, (7), 879-889.
37. Sist, C.; Demopoulos, G., Nickel hydroxide precipitation from aqueous sulfate media. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **2003**, 55, (8), 42-46.
38. Sneddon, J., Atomic absorption spectrometry. In *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Settle, F., Ed. Prentice Hall PTR: 1997.
39. Su, C. w.; He, F. j.; Ju, H.; Zhang, Y. b.; Wang, E. l., Electrodeposition of Ni, Fe and Ni-Fe alloys on a 316 stainless steel surface in a fluorborate bath. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, (26), 6257-6263.
40. Tudoran, L. B., Microscopul electronic de baleiaj și de transmisie. In *Metode experimentale avansate pentru studiul și analiza bio-nano-sistemelor*, Aluaș, M.; Simon, S., Eds. Casa Cărții de Știință: Cluj-Napoca, 2012.
41. Turdean, G. L., Metode electrochimice. In *Metode experimentale avansate pentru studiul și analiza bio-nano-sistemelor*, Aluaș, M.; Simon, S., Eds. Casa Cărții de Știință: Cluj-Napoca, 2012.

-
42. Vârvara, S. C.; Mureșan, L. M., *Metode electrochimice de investigare a electrodepunerii metalelor*. Casa Cărții de Știință: Cluj-Napoca, **2008**.
43. Wang, K.; Li, J.; McDonald, R. G.; Browner, R. E., The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modelling. *Hydrometallurgy* **2011**, In Press, Corrected Proof.
44. Wang, K.; Li, J.; McDonald, R. G.; Browner, R. E., Nickel loss during iron precipitation and product characterization. In *Advanced Materials Research*, Beihai, 2012; Vol. 402, pp 293-296.
45. Wei, X.; Viadero Jr, R. C.; Buzby, K. M., Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation. *Environmental Engineering Science* **2005**, 22, (6), 745-755.
46. Widmer, R.; Oswald-Krapf, H.; Sinha-Khetriwal, D.; Schnellmann, M.; Böni, H., Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review* **2005**, 25, (5), 436-458.



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Autoarea dorește să mulțumească pentru sprijinul financiar din cadrul proiectului:

Investește în oameni !

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Programul Operațional Sectorial pentru 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

Contract nr: POSDRU/88/1.5/S/60185: „STUDII DOCTORALE INOVATIVE ÎNTR-O SOCIETATE BAZATĂ PE CUNOAȘTERE”



FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în
OAMENI

Titlul proiectului
„Studii doctorale inovative într-o societate bazată pe cunoaștere”
POSDRU/88/1.5/S/60185
Proiect cofinanțat din Fondul Social European
prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane
2007-2013

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
Departamentul Cercetare și Management de Programe
Str. Universității, nr. 7-9, 400091 Cluj-Napoca
Tel. (00) 40 - 264 - 40.53.00*; int. 5329
Fax: 40 - 264 - 59.19.06
E-mail: bd.posdru2008@ubbcluj.ro