



UNIUNEA EURO
PEANĂ



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



UNIVERSITAT
A
BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

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”

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

**RECUPERAREA AURULUI ȘI ARGINTULUI DIN DEȘEURI
DE PLĂCI DE CIRCUITE IMPRIMATE**

Rezumat teză de doctorat

Conducător științific

Prof. univ. dr. ing. Petru ILEA

Doctorand

ing. FOGARASI Szabolcs

2012

Comisia de susținere

Președinte: Prof. dr. ing. Paul Șerban AGACHI	Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
Conducător științific: Prof. dr. ing. Petru ILEA	Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
1. Membru: Prof. dr. Ionel Cătălin POPESCU	Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
2. Membru: Prof. dr. ing. Nicolae VASZILCSIN	Universitatea Politehnică, Timișoara
3. Membru: Conf. dr. ing. Tibor CHOVÁN	Universitatea Pannonia, Veszprém

Data susținerii publice: 9 Noiembrie 2012

Mulțumiri

Țin să mulțumesc suportului 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”

CUPRINS

1. ASPECTE GENERALE PRIVIND IMPORTANȚA AURULUI ȘI ARGINTULUI ȘI APLICAȚIILE LOR	1
1. 1. Importanța aurului și argintului	1
1. 2. Caracterizarea fizico-chimică a aurului și argintului.....	2
1. 3. Aplicații moderne ale aurului și argintului	3
1. 3. 1. Electrocatalizatori /catalizatori pe bază de aur și argint	3
1. 3. 2. Circuite integrate și plăci de circuite imprimate pe bază de aur și argint	4
1. 4. Aspecte ecologice privind aurul și argintul.....	4
2. PROCEDEE DE EXTRAȚIE ȘI RAFINARE A AURULUI ȘI ARGINTULUI DIN MINEREURI.....	6
2. 1. Extracția și prelucrarea minereurilor de aur și argint.....	6
2. 1. 1. Prelucrarea minereurilor de argint	6
2. 1. 2. Prelucrarea minereurilor de aur	8
2. 2. Electrorafinarea aurului și argintului	10
2. 2. 1. Electrorafinarea argintului.....	11
2. 2. 2. Electrorafinarea aurului.....	13
3. PROCEDEE PRELIMINARE ÎN RECUPERAREA AURULUI ȘI ARGINTULUI DIN DEȘEURI.....	16
3. 1. Utilizarea deșeurilor ca sursă de aur și argint.....	16
3. 2. Procesarea mecanică a deșeurilor de aur și argint.....	17
4. PROCEDEE DE DIZOLVARE A AURULUI ȘI ARGINTULUI DIN DEȘEURI ...	19
4. 1. Concentrarea DPCI în aur și argint prin procedee biologice	23
4. 2. Procedee chimice	25
4. 2. 1. Solubilizarea aurului și argintului cu sistemul cupru-tiosulfat-amoniac	25
4. 2. 2. Dizolvarea aurului și argintului în prezența tioureei	29
4. 3 Dizolvarea electrochimic mediată a aurului și argintului	31
5. OBȚINEREA AURULUI ȘI ARGINTULUI DIN SOLUȚIILE DE LA SOLUBILIZARE	34
5. 1. Recuperarea aurului și argintului prin procedee fizico-chimice	34
5. 2. Recuperarea aurului și argintului prin procedee biologice	35
5. 3. Recuperarea aurului și argintului prin cementare	35
5. 4. Recuperarea aurului și argintului prin electroextracție	38
6. CONCLUZII	40
7. DIZOLVAREA SELECTIVĂ A METALELOR DIN 1DPCI UTILIZÂND SISTEMELE REDOX $FeCl_3$ ȘI $CuCl_2$.....	41
7. 1. Motivația și scopul studiului	41
7. 2. Condiții experimentale	41
7. 3. Influența concentrației de oxidant asupra randamentului global de dizolvare al metalelor	44
7. 4. Influența concentrației de oxidant asupra randamentului individual de dizolvare al metalelor	49
7. 5. Influența concentrației de tiouree, tiosulfat, tiocianat asupra dizolvării metalelor.....	53
7. 6. Concluzii.....	60

8.	<i>DIZOLVAREA ECOLOGICĂ A METALELOR DE BAZĂ DIN 2DPCI: STUDII EXPERIMENTALE ȘI MODELARE MATEMATICĂ</i>	61
8. 1.	Motivația și scopul studiului	61
8. 2.	Condiții experimentale	61
8. 3.	Influența raportului S/L asupra procesului de dizolvare	63
8. 4.	Modelarea matematică a procesului de leșiere.....	66
8. 5.	Intensificarea procesului de dizolvare	69
8. 6.	Concluzii.....	72
9.	<i>PROCESUL COMBINAT CHIMIC-ELECTROCHIMIC</i>	73
9. 1.	Motivația și scopul studiului	73
9. 2.	Condiții experimentale	73
9. 3.	Influența densității de curent și a concentrației inițiale de FeCl ₃ asupra performanțelor procesului	72
9. 4.	Transpunerea procesului combinat chimic-electrochimic la scara 1:10	82
9. 5.	Concluzii.....	87
10.	<i>PRELUCRAREA FLUXURILOR SECUNDARE DE LA ETAPA DE PRECONCENTRARE</i>	88
10. 1.	Dizolvarea aurului din reziduu solid utilizând sistemul H₂O₂ – HCl	88
10. 1. 1.	Motivația și scopul studiului	88
10. 1. 2.	Condiții experimentale	88
10. 1. 3.	Efectul concentrației de H ₂ O ₂ și HCl asupra dizolvării aurului.....	89
10. 2.	Electroextracția aurului din soluțiile de la leșiere	93
10. 2. 1.	Motivația și scopul studiului	93
10. 2. 2.	Condiții experimentale	94
10. 2. 3.	Caracterizarea transportului de masă în electroextracția aurului cu electrodului disc rotitor	95
10. 3.	Recuperarea argintului din nămolul de la etapa de preconcentrare... Error! Bookmark not defined.	
10. 3. 1.	Motivația și scopul studiului	100
10. 3. 2.	Condiții experimentale	100
10. 3. 3.	Cementarea argintului pe granule de zinc.....	101
10. 4.	Calcul economic privind recuperarea aurului din 1DPCI	102
10. 5.	Concluzii	104
11.	<i>EVALUAREA ECOLOGICĂ A PROCESELOR DE RECUPERARE A CUPRULUI ȘI AURULUI DIN DPCI</i>	105
11. 1.	Metoda de evaluare a impactului ecologic	105
11. 2.	Evaluarea ecologică a procesului de recuperare a cuprului din 2DPCI în etapa de preconcentrare	111
11. 3.	Evaluarea ecologică a procesului de recuperare a aurului prin procedeul cu apă oxigenată, comparativ cu procedeul cu cianură de sodiu	112
11. 3. 1.	Procedeul cu cianură de sodiu.....	112
11. 3. 2.	Procedeul cu apă oxigenată.....	113
11. 4.	Concluzii	115
12.	<i>CONCLUZII GENERALE</i>	116
13.	<i>BIBLIOGRAFIE</i>	119
14.	<i>ANEXE</i>	128

Introducere

Datorită progresului tehnologic din ultimele decenii există un interes deosebit pentru utilizarea aurului și argintului în realizarea circuitelor imprimate și a conecticii de înaltă performanță. Dezvoltarea într-un ritm accelerat a industriilor producătoare de echipamente electrice și electronice (EEE) a condus la generarea unor cantități mari de deșeuri de EEE din care fac parte deșeurile de plăci de circuite imprimate (DPCI). Prelucrarea profitabilă a DPCI constă în recuperarea aurului și argintului care deși se află într-o concentrație de 0.03 %, reprezintă cca. 80 % din profitul rezultat din recuperarea metalelor.

Având în vedere compoziția complexă a DPCI și potențialul economic al acestor surse secundare de metale este evidentă necesitatea unor etape preliminare în tehnologia de recuperare a aurului și argintului din aceste deșeuri având ca scop colectarea și sortarea DPCI respectiv prelucrarea fizico-chimică în vederea separării componentelor de interes. De asemenea este importantă cercetarea și implementarea unor procedee hidrometalurgice care să permită extracția selectivă a metalelor cu formarea unor fluxuri secundare cu compoziție chimică controlată, care prin prelucrări ulterioare să conducă la obținerea eficientă a altor metale sau aliaje. Din acest motiv s-a recurs la utilizarea mediilor de dizolvare cu tiosulfat, tiouree și tiocianat în prezenta Fe^{3+} sau Cu^{2+} , care prin dizolvarea selectivă a metalelor de bază și a argintului permit separarea unui reziduu concentrat în aur de restul materialelor din DPCI. Aceste medii de dizolvare au dezavantajul că regenerarea lor nu este rentabilă datorită degradării liganzilor în timpul extracției metalelor, care devine cu atât mai accentuată cu cât concentrația metalelor de bază este mai mare. Prin urmare, s-a recurs la utilizarea mediului de leșiere FeCl_3 în HCl care este mult mai stabil și regenerabil prin oxidare electrochimică.

Procedeele electrochimice conduc la performanțe mai mari comparativ cu cele chimice deoarece se pot realiza cu consumuri mai mici de reactivi și de energie. De asemenea, varianta electrochimică mai are avantajul că, simultan cu procesul de oxidare de la anod permite electroextracția metalelor de bază din soluțiile de leșiere.

Extracția aurului din fluxurile secundare, de la etapa de preconcentrare, este necesară utilizarea unor medii de dizolvare puternic oxidante și cu impact ecologic redus. Folosirea apei oxigenate este adecvată scopului deoarece în mediu acid este un oxidant puternic capabil să oxideze chiar și aurul, fiind în același timp un reactant ecologic și ieftin. De asemenea procedeul cu apă oxigenată mai are avantajul că se formează produși secundari care pot fi recirculați pentru regenerarea mediului de leșiere.

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 aurului și argintului din două tipuri de DPCI: unul cu conținut mai redus de metale de bază, în care aurul și argintul se află sub forma unor filme subțiri ușor accesibile mediului de dizolvare, respectiv al doilea tip în care aurul și argintul se află preponderent în componente electronice care trebuie separate și prelucrate ulterior.

Prin obiectivele sale teza de doctorat a condus la valorificarea superioară a unor DPCI prin recuperarea aurului și argintului din acestea.

Cuvinte cheie:

Echipamente electrice și electronice, deșeuri de plăci de circuite imprimate, recuperarea aurului și argintului, mediu de dizolvare, agenți complexanți, dizolvare electrochimic mediată, dizolvare selectivă, randament de dizolvare, tiouree, tiosulfat, tiocianat, modelare matematică, electroextracție, cementare, acid clorhidric, clorură ferică, apa oxigenată, impact ecologic, randament de curent, consum specific de energie, electrod disc rotitor, curent limită, coeficient de difuzie.

STUDIU DE LITERATURĂ

1. PROCEDEE DE DIZOLVARE A AURULUI ȘI ARGINTULUI DIN DEȘEURI

Datorită potențialului de oxidare puternic pozitiv a Au și Ag sunt puține substanțe (apa regală, fluorul, persulfatii etc.) care pot *oxida direct* aceste metale. Dizolvarea Au și Ag se realizează prin oxidare combinată cu complexare. Astfel potențialul de oxidare a acestora se negativează încât oxidarea lor se poate realiza în prezența agenților complexanți. Cei mai utilizați reactivi pentru dizolvarea combinată a Au și Ag sunt [35]: *Apa regală, Soluții de NaCN, KCN în prezență de O₂ (aer), tiosulfatii, tioureea în prezență de O₂ (aer), amestec de halogen/halogenuri, Halogenuri + O₂, Halogeni în mediu neapos.*

1. 1. Solubilizarea aurului și argintului cu sistemul cupru-tiosulfat-amoniac

Dizolvarea Au în sistemul Cu(II)-S₂O₃-NH₃- O₂ este un proces complex, care cuprinde echilibre de complexare, precipitare, disproporționare și redox [42, 43]. Cea mai importantă etapă în dizolvarea aurului din DPCI este oxidarea acestuia de către Cu (II) când are loc oxidarea Au la Au⁺ respectiv reducerea Cu²⁺ la Cu⁺ [41, 43-44]. Ionul tiosulfat cu Au⁺ formează un compus coordinativ foarte stabil. Echilibrul redox dintre Au și Cu²⁺ se va deplasa spre solubilizarea Au metalic cu atât mai puternic cu cât concentrația tiosulfatului este mai mare. Viteza și randamentul de dizolvare a Au sunt influențate și de concentrația tiosulfatului din sarea utilizată, cele mai bune rezultate fiind obținute în cazul tiosulfatului de calciu și amoniu [43- 45]. Având în vedere complexitatea procesului datorită stabilității reduse a tiosulfatului se încearcă înlocuirea acestuia cu liganzi mult mai stabili cum este tioureea și tiocianatul [50].

1. 2. Dizolvarea aurului și argintului în prezența tioureei

Tioureea formează complecși foarte stabili cu Au și Ag și este mult mai stabilă în prezența oxidanților decât tiosulfatul. Din acest motiv în cazul tioureei în loc de Cu²⁺ se poate folosi Fe³⁺ care este un oxidant mai puternic și mai eficient [39, 51]. În comparație cu alte metode de dizolvare această metodă are avantajul că în urma oxidării aurului se poate forma

doar Au^+ datorită impedimentului steric. Prin urmare, neavând Au^{3+} , extracția aurului din soluțiile de la solubilizare consumă de trei ori mai puțină energie. De asemenea stabilitatea mai mare a tioureei conduce la consumuri mult mai mici de reactivi indiferent dacă avem mediu alcalin sau acid [39, 52, 53].

1. 3. Dizolvarea electrochimic mediată a aurului și argintului

Dizolvarea electrochimic mediată (DEM) a Au și Ag presupune solubilizarea acestora prin intermediul unui cuplu redox mediator. DEM permite regenerarea oxidantului prin oxidare anodică directă fără consum suplimentar de reactivi. Cei mai utilizați mediatori sunt ionii metalelor tranziționale respectiv ionii de halogenură [54].

Din rezultatele prezentate în literatura de specialitate se constată că cele mai eficiente sisteme mediatoare în DEM a Au și Ag sunt Cl_2/Cl^- respectiv ClO^-/Cl^- . Puterea oxidantă ridicată a Cl_2 și a ClO^- respectiv capacitatea Cl^- de a forma complecși foarte stabili cu metalele nobile conduce la un proces de dizolvare rapidă [54, 56].

2. OBȚINEREA AURULUI ȘI ARGINTULUI DIN SOLUȚIILE DE LA SOLUBILIZARE

2. 1. Recuperarea aurului și argintului prin cementare

Metoda clasică de extracție a Au și Ag din soluțiile de la solubilizarea minereurilor este cementarea. Acest procedeu se bazează pe capacitatea metalelor reactive de a reduce ionii metalelor mai nobile la metale. Grație inerției chimice ridicate Au și Ag pot fi cementate de o serie de metale dintre care cele mai importante sunt Al, Zn, Fe, Cu [7, 60-64].

2. 2. Recuperarea aurului și argintului prin electroextracție

Electroextracția este o metodă foarte eficientă deoarece permite obținerea selectivă a Au și Ag cu un consum energetic mic și fără consum suplimentar de reactivi. Având în vedere că electroextracția este un proces catodic iar DEM a Au și Ag din minereuri (deșeuri) un proces anodic cele două pot avea loc concomitent în aceeași reactor. În cazul acestei metode

randamentul de recuperare a Au și Ag este foarte ridicat, nivelul de concentrație a acestora în soluția epuizată ajungând sub 0.1 ppm [71]. Din cercetările experimentale s-a observat că, utilizarea electroextracției combinată cu ultrasonarea crește randamentul de recuperare a Au și Ag [71-75].

REZULTATE EXPERIMENTALE

3. DIZOLVAREA SELECTIVĂ A METALELOR DIN DPCI UTILIZÂND SISTEMELE REDOX FeCl_3 ȘI CuCl_2

Scopul acestor experimente a fost de a studia efectul catalitic, respectiv selectivitatea unor liganzi: tiouree, tiosulfat și tiocianat, asupra procesului de dizolvare al metalelor din DPCI, utilizând ca oxidanți FeCl_3 respectiv CuCl_2 în mediu de HCl.

Performanțele procesului au fost evaluate pe baza randamentelor individuale și globale de dizolvare ale metalelor ținând cont de echilibrele redox implicate.

3.1. Influența concentrației de oxidant asupra randamentului global de dizolvare al metalelor

Pentru a evalua influența concentrației de oxidant asupra dizolvării metalelor din DPCI, testele de leșiere au fost efectuate utilizând 5 concentrații diferite de FeCl_3 și CuCl_2 într-un domeniu cuprins între 0.1-1.6 M. Reacțiile redox în care sunt implicate speciile reactante și potențialele reversibile standard (calculate pe baza datelor termodinamice din literatură [79, 81, 74] pot fi scrise astfel:



Potențialele redox ale celor doi oxidanți sunt cu atât mai pozitive cu cât concentrația lor este mai mare. Acest lucru favorizează procesul de dizolvare al metalelor, randamentul de dizolvare crescând considerabil cu concentrația oxidantului.

Așa cum se poate observa din Fig. 3.1, această dependență este mai pronunțată în cazul FeCl_3 și mai puțin pronunțată în cazul CuCl_2 . Astfel, o creștere a concentrației oxidantului de 16 ori, de la 0.1 la 1.6 M, duce la o creștere de 2.6 ori a randamentului global de dizolvare în

cazul FeCl_3 și de 1.5 ori pentru CuCl_2 . Acest lucru poate fi explicat pe baza potențialelor de reducere standard ale sistemelor redox studiate $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^{2+}/Cu .

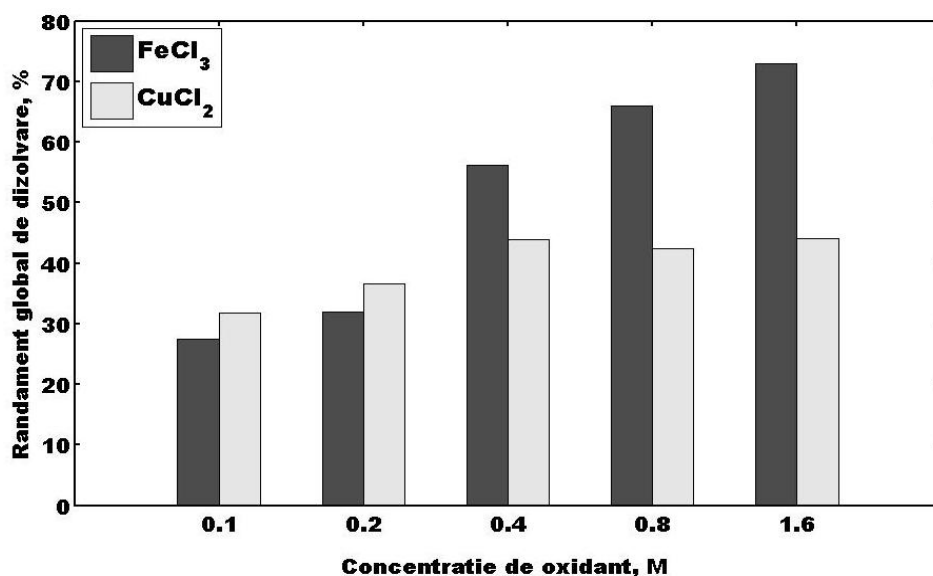


Fig. 3.1. Randamentul global de dizolvare al metalelor la diferite concentrații de FeCl_3 și CuCl_2 în 1 M HCl

Astfel, la aceeași concentrație de oxidant, datorită potențialului redox mai mare, Fe^{3+} este un agent oxidant mai puternic decât Cu^{2+} sau Cu^+ , atât în prezența cât și în absența ionului clorură. Așa cum se observă din Fig. 3.1, randamentul global de dizolvare al metalelor este mai mare pentru CuCl_2 atunci când concentrația variază în domeniul 0.1-0.2 M. Pentru concentrații mai mari de oxidant, FeCl_3 este un oxidant mai eficient deoarece, în acest caz, dizolvarea metalelor cu Fe^{3+} nu este împiedicată de formarea unei faze solide, pe suprafața metalelor, ca în cazul cementării cuprului.

3. 2. Influența concentrației de oxidant asupra randamentului individual de dizolvare al metalelor

Deoarece compoziția metalică a DPCI este foarte complexă, este importantă evaluarea influenței concentrației de oxidant asupra dizolvării individuale a metalelor. Astfel, s-a determinat randamentul de dizolvare pentru fiecare metal în parte, pe domeniul studiat al concentrației de oxidant (0.1-1.6 M). În Tabelul 3.1. sunt prezentate randamentele de dizolvare pentru Zn, Ni și Cu iar în Fig. 3.2., Fig. 3.3. randamentele de dizolvare ale Ag și Pb.

Tabelul 3.1. Randamentul individual de dizolvare al Zn, Ni și Cu în 1 M HCl pentru diferite concentrații de oxidant

Concentrația de oxidant, M	Randamentul individual de dizolvare, %				
	Zn		Ni		Cu
	FeCl ₃	CuCl ₂	FeCl ₃	CuCl ₂	FeCl ₃
0.1	93.3	92.5	18.1	26.9	52.8
0.2	93.2	89.3	22.1	33.7	71.1
0.4	95.3	71.6	51.1	43.9	91.9
0.8	95.1	64.1	65.2	43.5	90.7
1.6	94.2	64.1	74.9	45.3	90.8

Din Tabelul 3.1. se poate observa că, în cazul folosirii CuCl₂, randamentul de dizolvare al Zn scade cu creșterea concentrației de oxidant pe când în cazul Ni randamentul crește. În cazul FeCl₃ randamentul individual de dizolvare crește cu creșterea concentrației de oxidant.

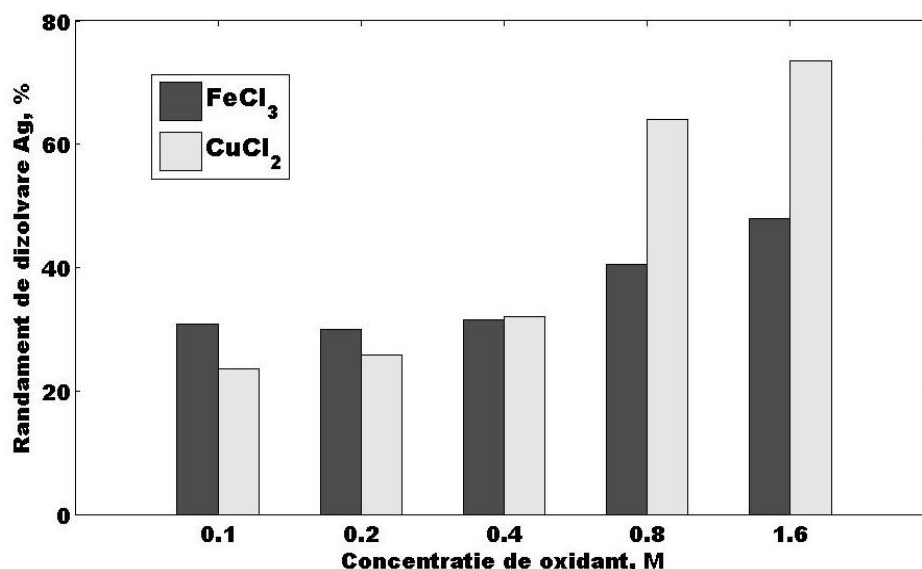


Fig. 3.2. Randamentul individual de dizolvare al Ag în 1 M HCl la diferite concentrații de FeCl₃ și CuCl₂

Comparând randamentele de dizolvare ale Ag și Pb, se poate observa că, apar diferențe mai mari între cei doi oxidanți, datorită faptului că Ag poate reacționa și cu cuprul cementat în timp ce Pb fiind un metal mai reactiv decât Cu se cimentează doar pe Ni și Zn.

Comparativ cu celelalte metale, potențialul de reducere standard al Au⁺ (1.15 V) și Au³⁺ (0.93 V), în prezența ionilor de clorură, este mai mare decât cel obținut pentru oxidanți, în consecință dizolvarea aurului este puțin probabilă în aceste condiții experimentale.

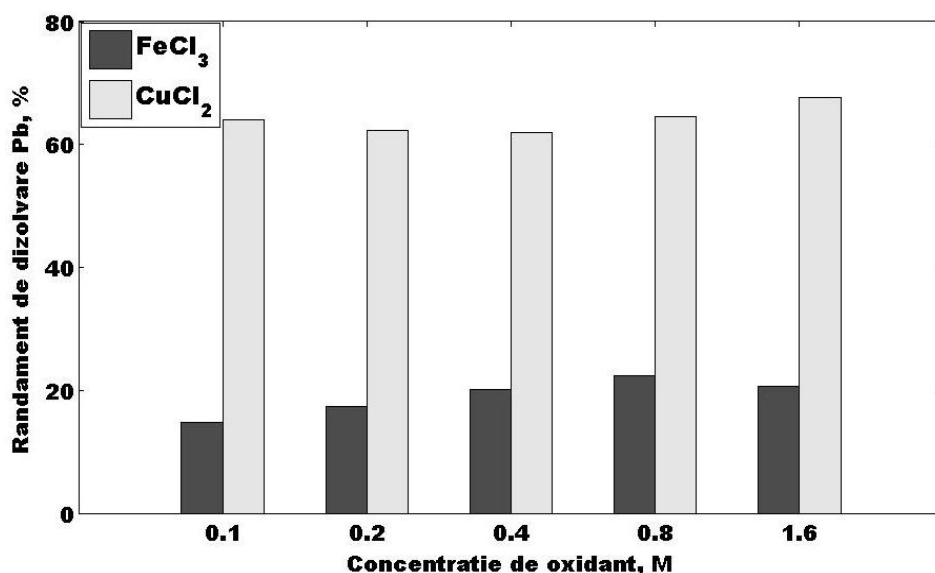


Fig. 3.3. Randamentul individual de dizolvare al Pb în 1 M HCl la diferite concentrații de FeCl₃ și CuCl₂

3. 3. Influența concentrației de tiouree, tiosulfat, tiocianat asupra dizolvării metalelor

Așa cum s-a precizat anterior, echilibrul de dizolvare a metalelor din DPCI depinde de diferența dintre potențialele redox ale acestora și ale agentului de oxidare. Astfel, prezența liganzilor poate influența viteza de dizolvare a metalelor prin modificarea potențialelor redox a acestora și a agenților de oxidare prin complexarea speciilor electroactive. Tioureea, tiosulfatul și tiocianatul sunt cei mai adecvați liganzi utilizați pentru dizolvarea metalelor nobile [35]. Din valorile randamentelor globale de dizolvare prezentate în Tabelul 3.2. se observă că la aceeași concentrație de oxidant dizolvarea metalelor este mai rapidă în prezența tiosulfatului și tiocianatului și mai lentă în cazul tioureei.

Tabelul 3.2. Randamentul global de dizolvare al metalelor în 1 M HCl și 0.2 M oxidant la diferite concentrații de liganzi

Concentrația de ligand, M	FeCl ₃			CuCl ₂		
	NH ₄ SCN	Na ₂ S ₂ O ₃	CS(NH ₂) ₂	NH ₄ SCN	Na ₂ S ₂ O ₃	CS(NH ₂) ₂
	Randamentul global de dizolvare, %					
0	32			37		
0.1	51	59	27	49	52	39
0.2	46	38	26	46	37	35

0.3	38	32	25	45	39	35
0.4	40	25	23	42	38	35
0.5	41	24	19	41	26	22

Comparând rezultatele din Tabelul 3.2. și Fig. 3.1. se poate spune că procesul de dizolvare este mai eficient dacă se utilizează o cantitate mică de ligand la o concentrație mică de oxidant. Așa cum se poate observa din datele experimentale prezentate în Tabelul 3.3., randamentul de dizolvare al Au este foarte diferit pentru cei doi oxidanți cu excepția cazului în care se folosește tiosulfatul ca ligand.

Tabelul 3.3. Randamentul de dizolvare al Au în 1 M HCl și 0.2 M concentrație de oxidant, la diferite concentrații de liganzi

Concentrația de ligand, M	FeCl ₃			CuCl ₂		
	NH ₄ SCN	Na ₂ S ₂ O ₃	CS(NH ₂) ₂	NH ₄ SCN	Na ₂ S ₂ O ₃	CS(NH ₂) ₂
	Randament de dizolvare Au, %					
0.1	1.3	0.6	2	0.5	0.9	0.8
0.2	2.4	0.5	3.6	0.8	0.8	0.8
0.3	3.9	0.5	5.1	1.4	0.8	0.9
0.4	4.7	0.7	4.2	0.7	1	1.1
0.5	6.5	0.8	4.1	1.1	0.8	0.8

Acest lucru se datorează faptului că, cuplul redox Cu²⁺/Cu⁺ scade mai mult concentrația de liganzi deoarece formează complecși mai stabili decât cuplul Fe³⁺/Fe²⁺.

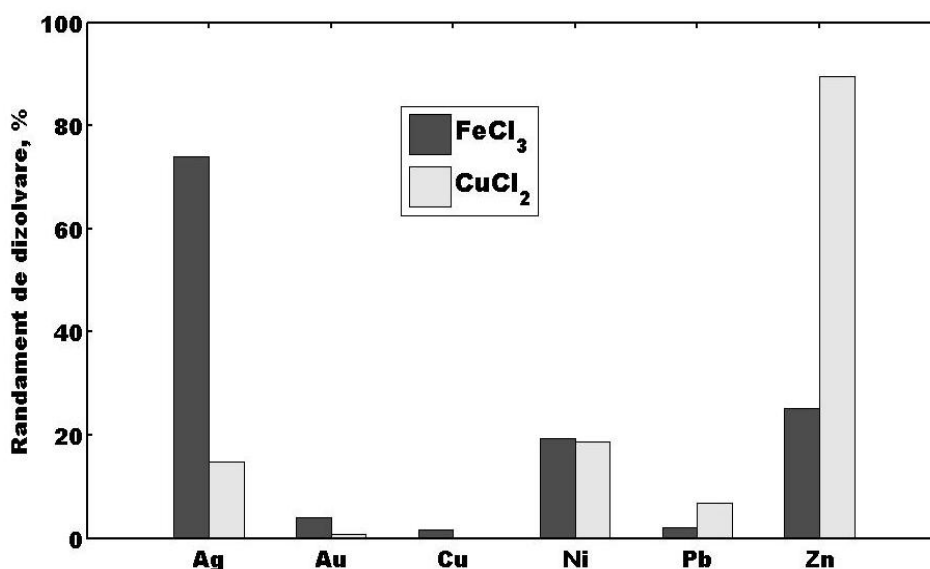


Fig. 3.4. Randamentul individual de dizolvare al metalelor în 1 M HCl și 0.2 M oxidant, la 0.5 M CS(NH₂)₂

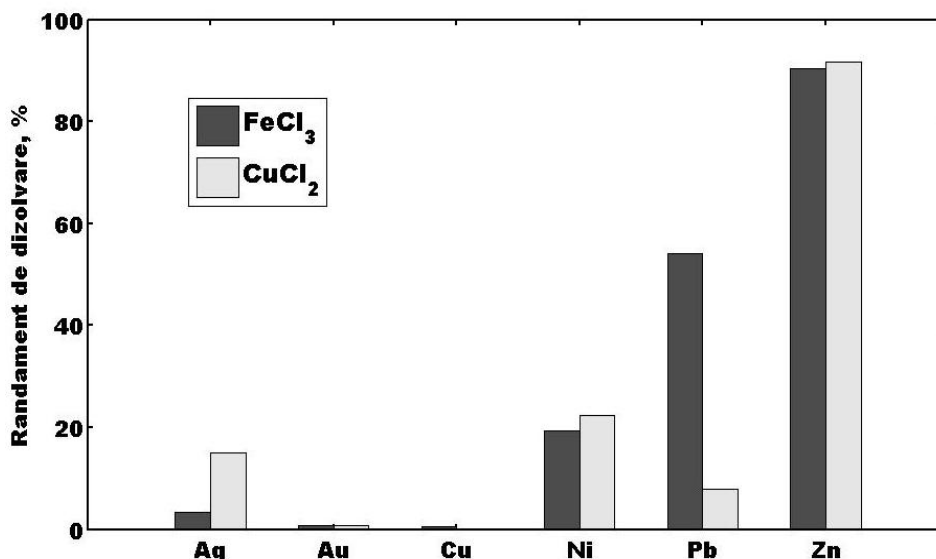


Fig. 3.5. Randamentul individual de dizolvare al metalelor în 1 M HCl și 0.2 M oxidant, la 0.5 M Na₂S₂O₃

În experimentele cu tiocianat, prezența ionilor de amoniu are un efect benefic atât asupra stabilității ligandului cât și a dizolvării metalului. Prin urmare, comparativ cu ceilalți doi liganzi, Fig. 3.4, Fig. 3.5, randamentul global de dizolvare scade mai puțin cu creșterea concentrației de NH₄SCN. De asemenea, creșterea concentrației de tiocianat influențează pozitiv dizolvarea aurului. Rezultatele experimentale subliniază că, randamentul individual de dizolvare al metalelor diferă mai mult atunci când oxidanții sunt utilizați în combinație cu acești liganzi, comparativ cu ionii de clorură. Acest fapt devine și mai evident atunci când concentrația de liganzi crește. Se poate observa că, diferite combinații de oxidant-ligand favorizează dizolvarea unuia sau altuia dintre metale.

4. DIZOLVAREA ECOLOGICĂ A METALELOR DE BAZĂ DIN DPCI: STUDII EXPERIMENTALE ȘI MODELARE MATEMATICĂ

Scopul acestor cercetări a fost găsirea condițiilor experimentale cele mai adecvate pentru dizolvarea metalelor de bază (Cu, Ni, Zn, Pb) din DPCI în mediu de FeCl₃ și HCl, în vederea obținerii unui reziduu solid bogat în AA respectiv a unei soluții din care se pot obține cu ușurință metale sau aliaje prin electroextractie.

Condițiile optime au fost identificate pe baza cantității maxime de metale dizolvate la diferite combinații ale rapoartelor S/L și concentrațiilor de oxidant. Utilizând programul Matlab s-a dezvoltat un model matematic pentru determinarea dependenței vitezei de

dizolvare a metalelor de parametrii de operare. Alte criterii de evaluare a performanțelor au fost factorul de eficiență, debitul de recirculare și turația tamburului perforat.

4. 1. Influența raportului S/L asupra procesului de dizolvare

Influența raportului S/L asupra procesului de dizolvare a metalelor a fost studiată pe domeniul S/L: 1/8 - 1/64 (g/mL), utilizând o soluție acidă de 0.21 M FeCl_3 . Rezultatele prezentate în Fig. 4.1, relevă o crește semnificativă a cantității de metale dizolvate cu scăderea raportului S/L, atingând un maxim la valoarea de 1/40. De asemenea, așa cum se poate observa, o descreștere a raportului S/L la 1/64, nu crește performanțele procesului.

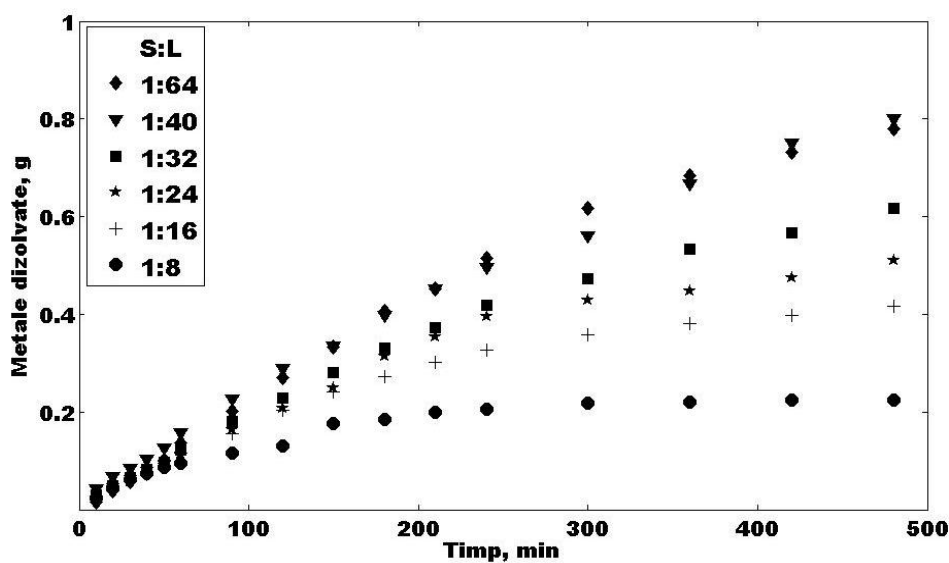


Fig. 4.1. Cantitatea de metale dizolvate la diferite rapoarte S/L în soluție 0.21 M FeCl_3 și 0.3 M HCl

La un volum constant de soluție de leșiere, folosirea unei concentrații mai mari de FeCl_3 poate îmbunătăți semnificativ viteza de dizolvare a metalelor. Fig. 4.2. arată că, viteza de dizolvare, la raportul S/L: 1/8, crește de 10 ori cu creșterea de 8 ori a concentrației de oxidant.

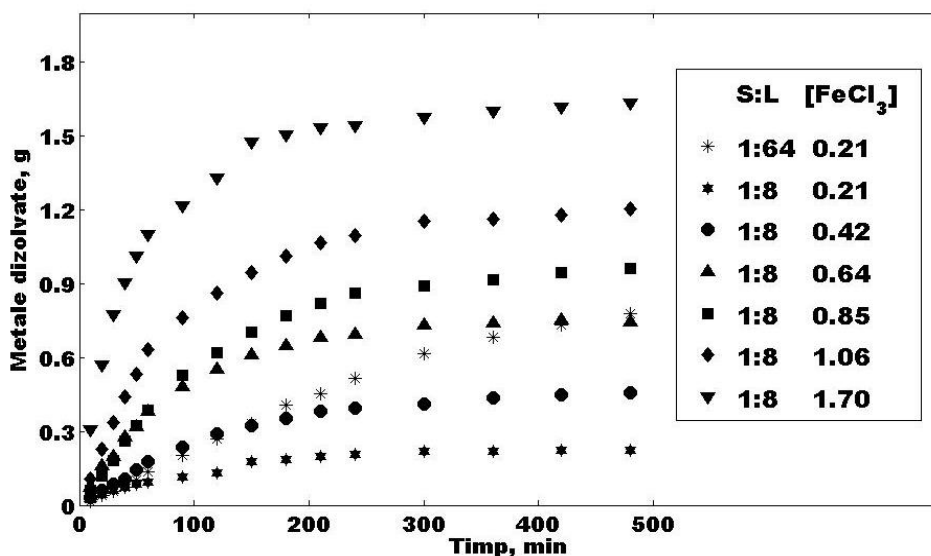


Fig. 4.2. Cantitatea de metale dizolvate la diferite concentrații de $FeCl_3$ și diferite rapoarte S/L, în soluție 0.3 M HCl

Mai mult, peste concentrația de 0.64 M $FeCl_3$, raportul S/L 1/8 este mai eficient decât celelalte rapoarte, la concentrația de 0.21 M $FeCl_3$.

Se poate concluziona că, la rapoarte mai mari S/L s-a utilizat mai eficient aceeași cantitate de oxidant decât la rapoartele mai mici S/L. Rezultatele prezentate în Fig. 4.3., arată că cea mai mare viteză de dizolvare a fost obținută la cel mai mare raport S/L din domeniul studiat și la cea mai mare concentrație de oxidant.

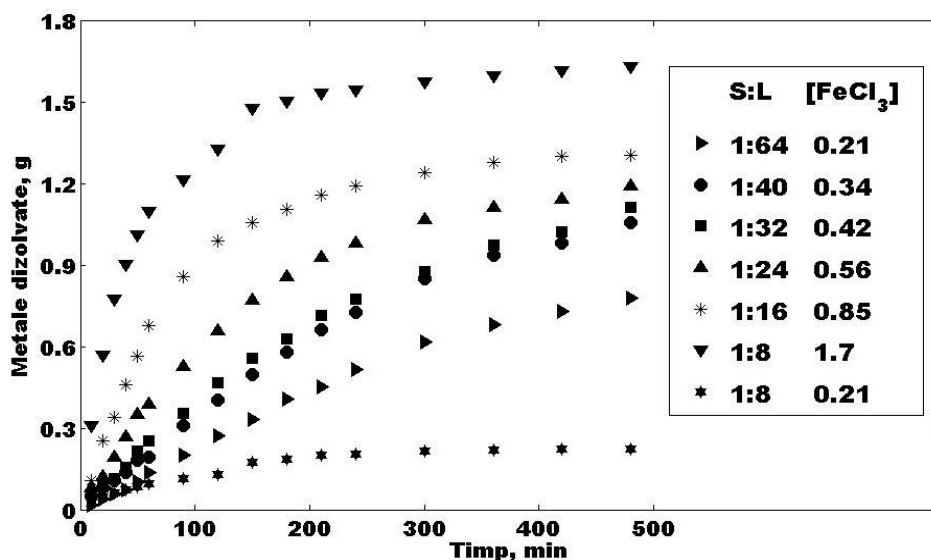


Fig. 4.3. Cantitatea de metale dizolvate, în timp, cu 11.07 g $FeCl_3$ dizolvată în diferite volume de soluție 0.3 M HCl

4. 2. Modelarea matematică a procesului de leșiere

Bazat pe datele experimentale obținute în urma combinării diferitelor cantități de FeCl₃ și rapoarte S/L, a fost dezvoltat un model matematic pentru a determina dependența vitezei de dizolvare a metalelor de parametrii de operare, folosind limbajul de programare Matlab.

Ecuțiile bilanțului de materiale pentru procesul de leșiere au fost scrise considerând că, dizolvarea metalelor are loc într-un reactor discontinu, după următoarea reacție:



Pe baza ecuațiilor de bilanț de masă, dependența dintre cantitatea de metale dizolvate și concentrația de FeCl₃ poate fi definită prin următoarea ecuație de viteză:

$$r = \frac{1}{v_{Me}} \cdot \frac{dC_{Fe^{3+}}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot C_{Fe^{3+}}^a \quad (4.2)$$

Deoarece volumul soluției de leșiere este constant în timpul experimentelor, viteza poate fi exprimată în g/min în loc de g/min L:

$$r = \frac{1}{2} \cdot k \cdot m_{Fe^{3+}}^a \cdot \frac{M_{Me}}{M_{Fe^{3+}}} \quad (4.3)$$

În (4.3), a fost introdus un termen V, pentru a face legătura între viteză și raportul S/L:

$$r = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \frac{M_{Me}}{M_{Fe^{3+}}} \cdot m_{Fe^{3+}}^a \cdot V^b \quad (4.4)$$

Incluzând constantele din (4.4) într-o constant de viteză aparentă:

$$k_{ap} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \frac{M_{Me}}{M_{Fe^{3+}}} \quad (4.5)$$

se obține, pentru viteză, următoarea ecuație:

$$r = k_{ap} \cdot m_{Fe^{3+}}^a \cdot V^b \quad (4.6)$$

Valorile optime pentru constantele a, b și k_{ap} au fost găsite numeric utilizând metoda celor mai mici pătrate și instrumentele de optimizare asigurate de Matlab. Metoda de regresie permite estimarea acestor parametri ca valori care să minimizeze suma pătratelor (de aici numele de cele mai mici pătrate) dintre măsurători și model (de ex. valorile prezise) [96]. Introducerea celor mai bune valori ale parametrilor în funcția obiectiv, s-a obținut următoarea expresie pentru viteza de dizolvare a metalelor:

$$r = 1.97 \cdot 10^{-4} \cdot m_{Fe^{3+}}^{3.33} \cdot V^{-0.98} \quad (4.7)$$

Cantitatea de metale dizolvate calculată pe baza ecuației de mai sus, oferă o bună suprapunere peste datele experimentale Fig. 4.4.

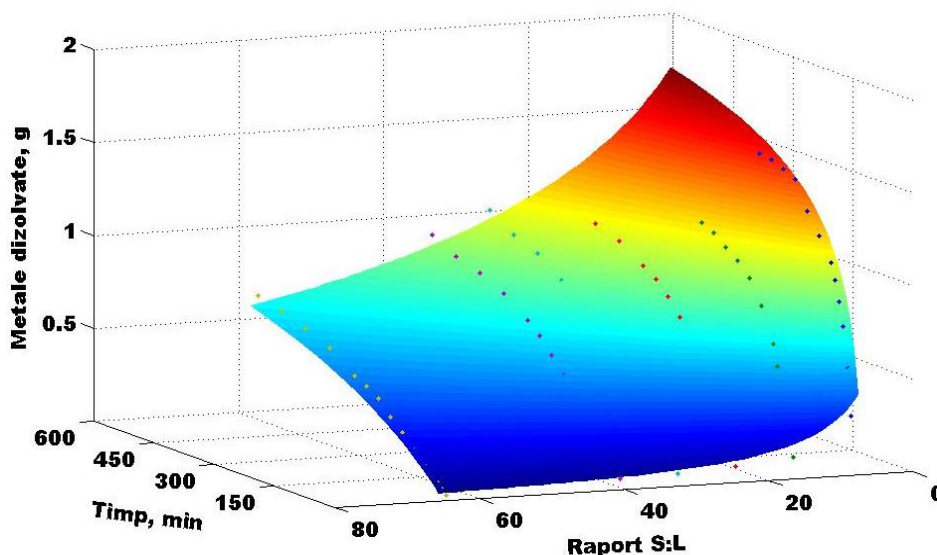


Fig. 4.4. Suprafața de răspuns model vs. date experimentale

Eroarea relativă determinată în urma suprapunerii rezultatelor modelului peste datele experimentale este de aprox. 8%. Valorile găsite pentru $a=3.33$ și $b=-0.98$ susțin concluzia că viteza de dizolvare a metalelor este mai puternic dependentă de cantitatea de $FeCl_3$ folosită decât de raportul S/L utilizat. Astfel, cantitatea de metale dizolvate va crește cu creșterea cantității de $FeCl_3$ și cu creșterea raportului S/L.

Eficiența unor concentrații mai mari de oxidant decât 1.7 M a fost evaluată prin compararea valorilor vitezei de dizolvare și un nou parametru $f_{met/ox}$ care se numește factor de eficiență. Factorul de eficiență a fost definit ca raportul dintre cantitatea de metale dizolvate și cantitatea totală de $FeCl_3$ folosită în experiment:

$$f_{met/ox} = \frac{\text{Cantitatea totala de metale dizolvate}}{\text{Cantitatea de } FeCl_3 \text{ utilizata in experiment}} \quad (4.8)$$

Acest parametru evidențiază care combinație dintre concentrația de $FeCl_3$ și raportul S/L permite folosirea mai eficientă a cantității de oxidant existentă. Pentru raportul S/L, ambii parametri indică valoarea de 1/8 ca fiind cea mai potrivită pentru dizolvarea metalelor. În cazul concentrației de $FeCl_3$ cei doi parametri conduc la concluzii diferite. În timp ce viteza de dizolvare crește cu concentrația de oxidant, atingând un maxim la valoarea de 1.7 M $FeCl_3$, factorul de eficiență atinge un minim la aceeași concentrație. Din Fig. 4.5. se poate observa că, în concordanță cu $f_{met/ox}$, concentrația cea mai adecvată de oxidant pentru dizolvarea metalelor este 0.64 M chiar dacă viteza de dizolvare nu este cea mai mare la această concentrație.

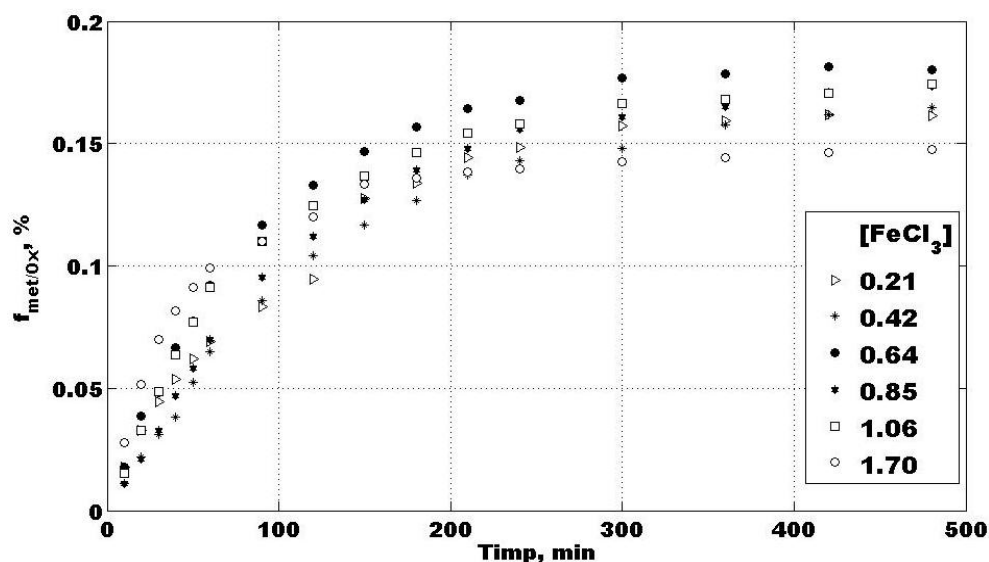


Fig. 4.5. Variația $f_{met/ox}$ în timp la un raport S/L: 1/8 și diferite concentrații de $FeCl_3$ în 0.3 M HCl

4. 3. Intensificarea procesului de dizolvare

Procesul având loc într-un reactor discontinuu cu recirculare, prevăzut cu un tambur rotativ care conține deșeurile supuse dizolvării, este evident că viteza de dizolvare poate fi crescută semnificativ prin intensificarea transportului de masă. Acest lucru se poate realiza atât prin creșterea debitului de recirculare cât și prin mărirea vitezei de rotație a tamburului perforat. Prin urmare, au fost realizate teste de leșiere la 3 debite de recirculare: 10, 15, 20 mL/min și 3 turații ale tamburului: 10, 20, 30 rot/min. Pentru ceilalți parametri s-a operat cu valorile optime deja stabilite în studiile precedente: 0.64 M $FeCl_3$ respectiv raport S/L: 1/8. Celelalte condiții de lucru au fost identice studiilor anterioare cu excepția duratei experimentelor care în acest caz a fost de 240 min.

Din evoluția în timp a cantității de metale dizolvate, la diferite valori ale parametrilor testați, Fig. 4.6.-Fig. 4.8, se poate observa că viteza de dizolvare a metalelor crește cu creșterea debitului de recirculare și cu turația tamburului. Conform datelor din Fig. 4.6. cantitatea de metale dizolvate este cu 20 % mai mare la debitul de 10 mL/min și 10 rot/min, decât în condiții staționare într-un timp dublu, iar la 30 rot/min această valoare crește la 37 %.

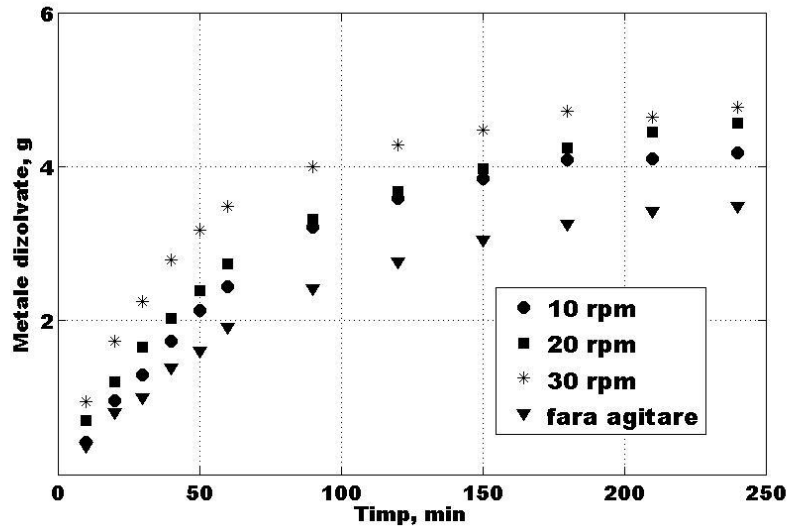


Fig. 4.6. Cantitatea de metale dizolvate, în timp, pentru soluția staționară și respectiv pentru un debit de 10 mL/min și diferite rotații

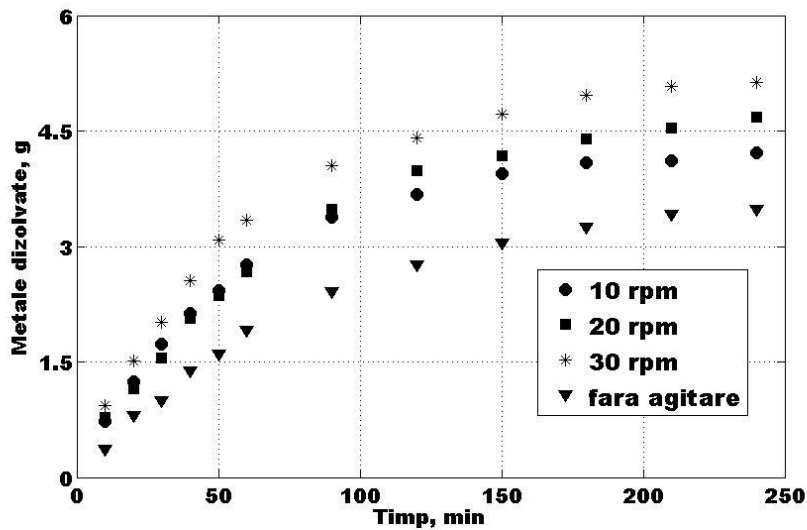


Fig. 4.7. Cantitatea de metale dizolvate, în timp, pentru soluția staționară și respectiv pentru un debit de 15 mL/min și diferite rotații

Mai mult, la debitul de 20 mL/min și 30 rot/min, Fig. 4.8, acest procent ajunge la 55 %.

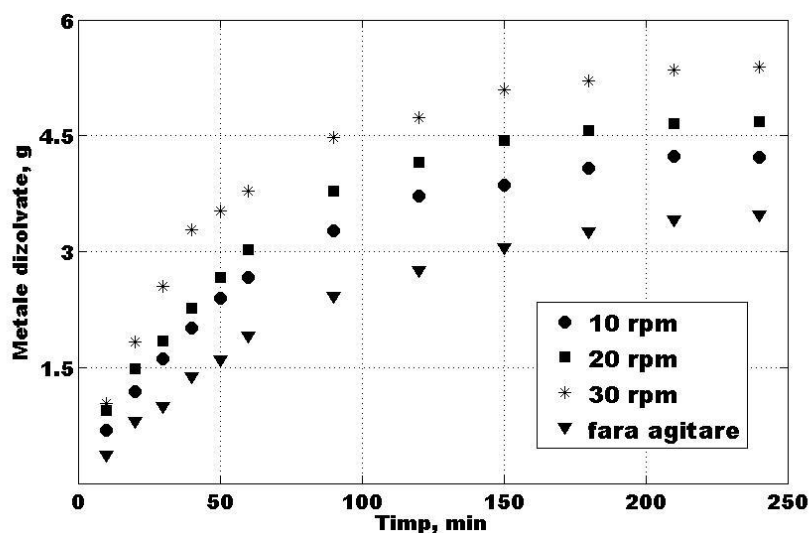


Fig. 4.8. Cantitatea de metale dizolvate, în timp, pentru soluția staționară și respectiv pentru un debit de 20 mL/min și diferite rotații

5. PROCESUL COMBINAT CHIMIC-ELECTROCHIMIC

Scopul acestui studiu a fost dezvoltarea unui procedeu combinat chimic-electrochimic care permite regenerarea FeCl_3 prin oxidarea anodică a ionilor Fe^{2+} respectiv electrodepunerea catodică, în paralel, a metalelor dizolvate din probele de DPCI.

Performanțele procesului au fost evaluate pe baza randamentului de dizolvare al metalelor, randamentului de curent catodic, consumului specific de energie.

5. 1. Influența densității de curent și a concentrației inițiale de FeCl_3 asupra performanțelor procesului

S-a evaluat randamentul de dizolvare, Fig. 5.1, și randamentul de curent catodic, Fig. 5.2, la diferite densități de curent și concentrații de oxidant. Din randamentul de dizolvare, se poate observa că prin regenerarea oxidantului la 4 mA/cm^2 și 0.1 M FeCl_3 se pot atinge aceleași performanțe ca și în cazul dizolvării chimice la concentrația de 0.64 M . Mai mult, la 4 mA/cm^2 și 0.37 M FeCl_3 , pentru procesul combinat randamentul de dizolvare este cu 30 % mai mare decât pentru cel chimic la o concentrație dublă de oxidant. În contrast, electrodepunerea metalelor decurge cu un randament mult mai mic, maxim 35 %, decât cel al procesului de dizolvare, chiar și la cele mai favorabile valori ale densității de curent și ale

concentrației de oxidant. Această valoare este atinsă atât la densitatea de curent de 4 mA/cm^2 cât și la 8 mA/cm^2 , dar datorită faptului că valoarea randamentului de dizolvare este mai scăzută la 8 mA/cm^2 , în consecință se consideră că 4 mA/cm^2 este cea adecvată procesului global.

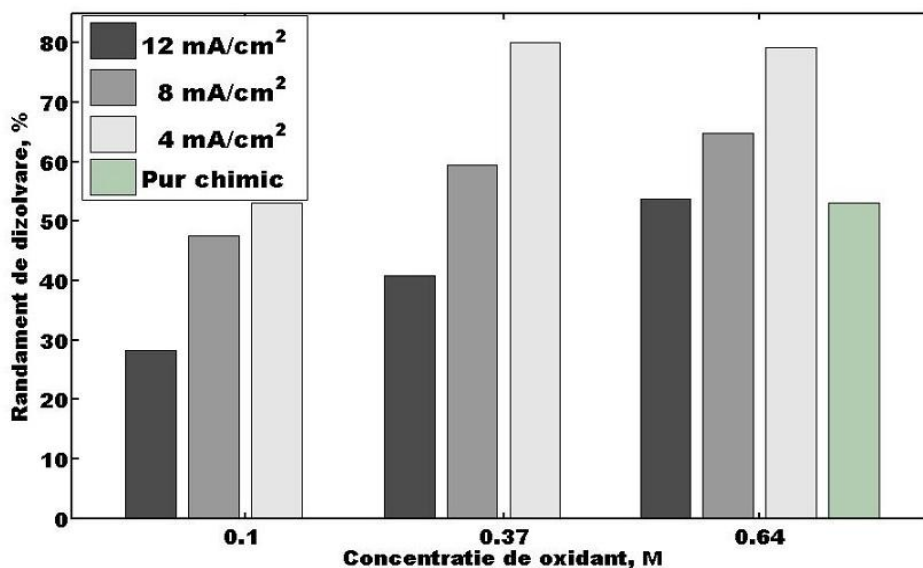


Fig. 5.1. Randamentul de dizolvare la diferite densități de curent și concentrații de oxidant

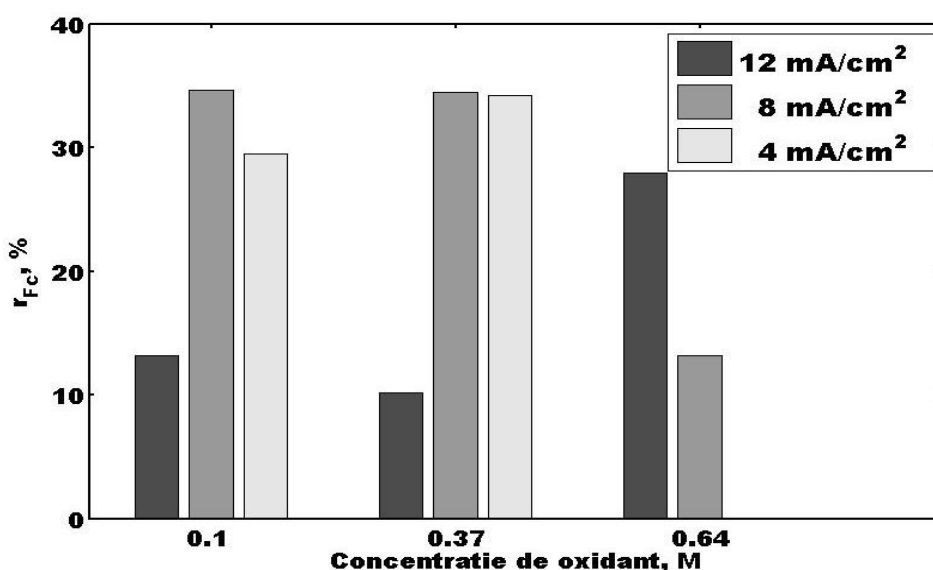


Fig. 5.2. Randamentul de curent catodic la diferite densități de curent și concentrații de oxidant

Limitarea randamentului de curent catodic la 35 %, poate fi atribuită reacțiilor secundare, în special reducerii Fe^{3+} care este prioritar din punct de vedere al potențialelor de reducere. Influența acestei reacții asupra procesului catodic, la concentrația de 0.64 M FeCl_3 , este atât de mare încât n-a permis obținerea unui depozit metalic. Acest lucru este confirmat și de valorile potențialelor catodice, Tabelul 5.1, care la densitatea de curent de 4 mA/cm^2 și 0.64 M FeCl_3 indică un proces de reducere, care nu poate fi al metalelor dizolvate ci numai al

Fe^{3+} la Fe^{2+} . Din acest motiv, depunerea metalelor are loc doar la potențiale catodice mai negative.

Tabelul 5.1. Potențialul catodic la diferite densități de curent (i) și concentrații de oxidant

i , mA/cm^2	FeCl_3 , M		
	0.1	0.37	0.64
	ϵ_c , V		
4	-0.66	-0.06	0.28
8	-0.73	-0.21	-0.15
12	-0.74	-0.34	-0.20

Diferite combinații de densitate de curent și concentrație de oxidant favorizează obținerea unor depozite metalice cu compoziții variate. Astfel, așa cum se observă din potențialele catodice și din compoziția depozitelor, Tabelul 5.2., la concentrația de 0.37 M FeCl_3 , indiferent de valoarea densității de curent, are loc depunerea unui cupru de puritate peste 91 %. Depozite cu compoziții asemănătoare s-au obținut și la 0.64 M FeCl_3 cu excepția densității de curent de 4 mA/cm^2 .

Tabelul 5.2. Compoziția depozitului la diferite densități de curent și concentrații de oxidant

i , mA/cm^2	FeCl_3 , M	Cu, %	Pb, %	Zn, %	Sn, %	Fe, %
4	0.1	32.57	10.59	0.50	53.83	2.51
	0.37	91.66	0.08	0.51	0.30	7.45
8	0.1	37.08	10.91	0.25	49.92	1.84
	0.37	95.75	0.13	0.79	0.39	2.95
	0.64	93.51	0.09	0.99	0.40	5.00
12	0.1	53.17	7.86	0.28	38.69	0.04
	0.37	95.73	1.17	0.85	2.26	0.31
	0.64	99.50	0.14	0.24	0.12	0.10

În schimb la 0.1 M FeCl_3 se obține un aliaj ternar de Cu-Sn-Pb, a cărui compoziție depinde atât de densitatea de curent cât și de procentul acestor metale din cantitatea totală de metale dizolvate, Tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Procentul de metale din cantitatea totală de metal dizolvat la concentrații de oxidant și diferite densități de curent

FeCl₃, M	i, mA/cm²	Cu, %	Pb, %	Zn, %	Sn, %
0.1	4	32.47	13.75	5.81	47.97
	8	35.57	11.51	4.88	48.04
	12	46.25	8.75	8.24	36.77
0.37	4	67.30	5.75	7.64	19.31
	8	61.01	6.55	8.41	24.04
	12	68.70	9.55	5.47	16.28
0.64	4	70.91	4.79	7.88	16.42
	8	71.38	4.59	7.92	16.11
	12	81.24	5.36	4.61	8.80

Reacția anodică principală fiind oxidarea Fe²⁺ la Fe³⁺, procesul anodic este puternic influențat de procesul de leșiere și de cel catodic în care se generează Fe²⁺. Conform observațiilor anterioare, cea mai mare cantitate de Fe²⁺ se formează la densitatea de curent de 4 mA/cm² și 0.64 M FeCl₃, prin urmare potențialul anodic, Tabelul 5.4. este cel mai mic la aceste valori ale parametrilor de operare.

Tabelul 5.4. Potențialul anodic la diferite densități de curent și concentrații de oxidant

i, mA/cm²	FeCl₃, M		
	0.1	0.37	0.64
	ε_a, V		
4	1.33	0.91	0.80
8	1.48	1.45	1.28
12	1.48	1.47	1.43

Valorile tensiunii la borne prezentate în Tabelul 5.5, se explică pe baza evoluției potențialelor de electrozi respectiv a proceselor electrochimice la care acestea pot fi atribuite. Creșterea tensiunii la borne cu scăderea concentrației de oxidant se datorează scăderii conductivității electrolitului respectiv reacțiilor secundare cu formare de produși gazoși, care pot bloca temporar anumite zone din suprafața electrozilor.

Tabelul 5.5. Tensiunea la borne la diferite densități de curent și concentrații de oxidant

i , mA/cm ²	FeCl ₃ , M		
	0.1	0.37	0.64
	E _b , V		
4	2.12	1.09	0.58
8	2.52	1.88	1.55
12	2.55	2.12	1.85

Având în vedere că cel mai important criteriu în desfășurarea unui proces electrochimic este consumul specific de energie, s-a evaluat acest parametru atât pentru dizolvarea cât și pentru depunerea metalelor. Din Fig. 5.3. și Fig. 5.4 se observă că pentru ambele procese cele mai mici valori ale consumului specific de energie se obțin la densitatea de curent de 4 mA/cm². Din punct de vedere al concentrației de oxidant se observă că cel mai mic consum de energie se obține la 0.64 M FeCl₃ pentru procesul de dizolvare, respectiv la 0.37 M FeCl₃ pentru cel de depunere. Datorită faptului că formarea unui depozit metalic nu este posibilă la concentrația de 0.64 M FeCl₃ s-a ales pentru procesul global concentrația de 0.37 M FeCl₃.

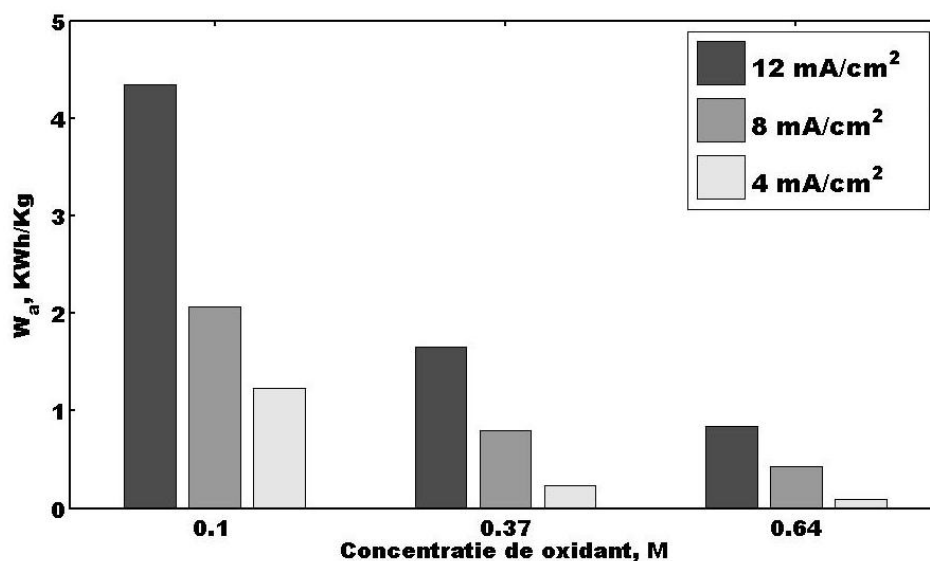


Fig. 5.3. Consumul specific de energie pentru dizolvarea metalelor (W_a) la diferite densități de curent și concentrații de oxidant

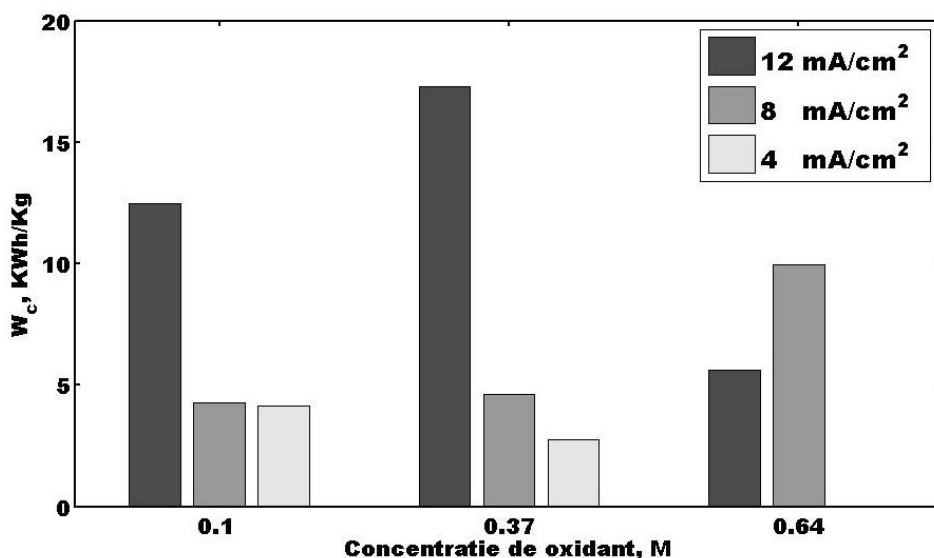


Fig. 5.4. Consumul specific de energie pentru electrodepunerea metalelor (W_c) la diferite densități de curent și concentrații de oxidant

5. 2. Transpunerea procesului combinat chimic-electrochimic la scară 1:10

În vederea separării componentelor electronice bogate în aur este necesară transpunerea procesului combinat chimic-electrochimic la o scară mai mare, care permite prelucrarea întregului DPCI nu numai a părților luate în studiile precedente. Procesul a fost condus la valorile optime ale parametrilor, identificați prin studiul precedent, timp de 12 h. În urma experimentelor s-a obținut un depozit cu compoziția din Tabelul 5.6, care arată o creștere a conținutului de cupru la 99.04 % față de 91.66 % în cazul studiului precedent.

Tabelul 5.6. Compoziția metalică a depozitului

Metal	Ag	Cu	Pb	Zn	Sn	Fe	Ni
Conc. %	0.01	99.04	0.08	0.17	0.55	0.10	0.05

De asemenea se observă o îmbunătățire a performanțelor procesului, Tabelul 5.7, depozitul fiind obținut la un randament de curent ridicat și un consum mic de energie.

Tabelul 5.7. Parametrii de performanță ai procesului

i , mA/cm ²	ϵ_a , V	ϵ_c , V	E_b , V	r_{Fe} , %	r_d , %	W_c , KWh/Kg	W_a , KWh/Kg
4	0.87	-0.15	1.33	63.84	90.07	1.75	0.59

Se constată o îmbunătățire și în cazul procesului de dizolvare, care decurge cu un randament de 90.07 %. Nămolul rezultat în urma procesului de dizolvare are un conținut

ridicat de cupru, Tabelul 5.8, prin urmare creșterea timpului de procesare poate conduce la dizolvarea totală a cuprului, implicând la îmbunătățirea performanțelor procesului.

Tabelul 5.8. Compoziția nămolului

Componente	Ag	Au	Cu	Pb	Sn	Plastic
Conc. %	0.035	0.104	73.85	11.16	7.8	7.05

De asemenea, nămolul are o concentrație de aur de zece ori mai mare decât proba inițială de DPCI, iar în cazul argintului concentrația este de două ori mai mare. O altă fracțiune a rezidului solid cu conținut ridicat de aur sunt SMD-le și piesele discrete, Tabelul 5.9, concentrația aurului este de 30 de ori mai mare în acest solid decât în proba inițială.

Tabelul 5.9. Compoziția metalică a SMD-lor și pieselor discrete

Metal	Ag	Au	Cu	Pb	Zn	Sn	Fe	Ni
Conc. %	0.02	0.3	14.1	1.26	0.15	0.73	1.72	0.75

6. PRELUCRAREA FLUXURILOR SECUNDARE DE LA ETAPA DE PRECONCENTRARE

6. 1. Dizolvarea Au din reziduul solid utilizând sistemul H₂O₂ – HCl

Scopul acestui studiu a fost găsirea condițiilor optime de dizolvare a aurului în mediul H₂O₂ – HCl în vederea solubilizării acestuia din reziduul solid rezultat în urma dizolvării metalelor de bază în prezența sistemelor de leșiere din secțiunea 3.

6. 1. 1. Efectul concentrației de H₂O₂ și HCl asupra dizolvării aurului

Dizolvarea aurului are loc după reacția:



Datele experimentale din Fig. 6.1. care arată că procentul de aur dizolvat crește cu creșterea concentrației de apă oxigenată și acid clorhidric, atingând un maxim de 26.36 %.

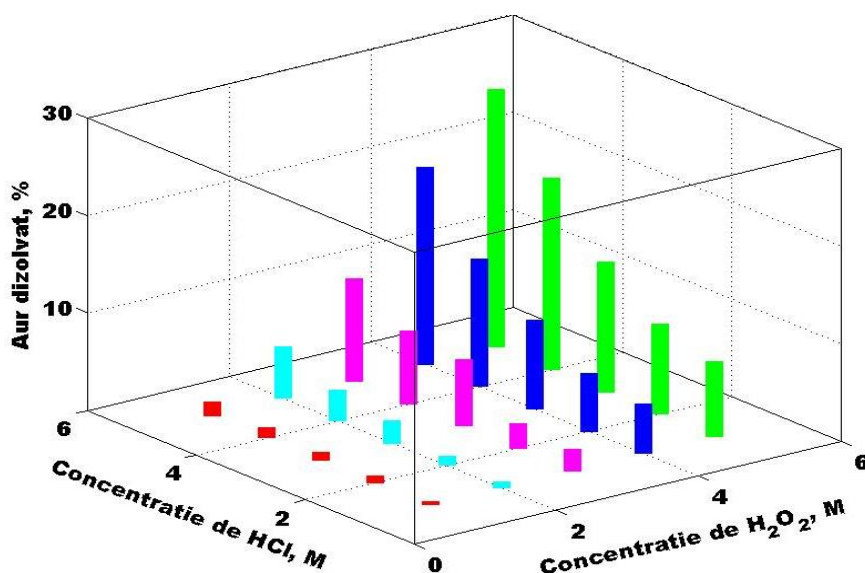


Fig. 6.1. Dependența procentului de aur dizolvat de concentrația acidului clorhidric și al apei oxigenate

Analizând datele din Fig. 6.1. se constată că procesul de dizolvare a aurului este mai puternic influențat de concentrația apei oxigenate decât a acidului clorhidric.

Pentru a evalua eficiența utilizării apei oxigenate în dizolvarea aurului a fost definit factorul de eficiență ca raportul dintre cantitatea de aur dizolvat și cantitatea de apă oxigenată folosită în experiment:

$$f_{Au/H_2O_2} = \frac{\text{Cantitatea de aur dizolvat}}{\text{Cantitatea de } H_2O_2 \text{ utilizata in experiment}} \quad (6.2)$$

Acest factor este foarte util deoarece ține cont și de reacțiile secundare a căror impact nu a fost evaluat în cadrul experimentelor. Valorile f_{Au/H_2O_2} din Fig. 6.2, arată că cea mai mare cantitate de aur dizolvat, raportat la consumul de apă oxigenată, se obține la concentrația de 5 M apă oxigenată. Similar a fost definit un factor de eficiență care ține cont de gradul de utilizare al acidului clorhidric:

$$f_{Au/HCl} = \frac{\text{Cantitatea de aur dizolvat}}{\text{Cantitatea de HCl utilizata in experiment}} \quad (6.3)$$

Din Fig. 6.3. se observă că valoarea acestuia depinde mai mult de concentrația apei oxigenate decât a acidului clorhidric, valorile cele mari obținându-se la concentrațiile de 4 M respectiv 5 M apă oxigenată.

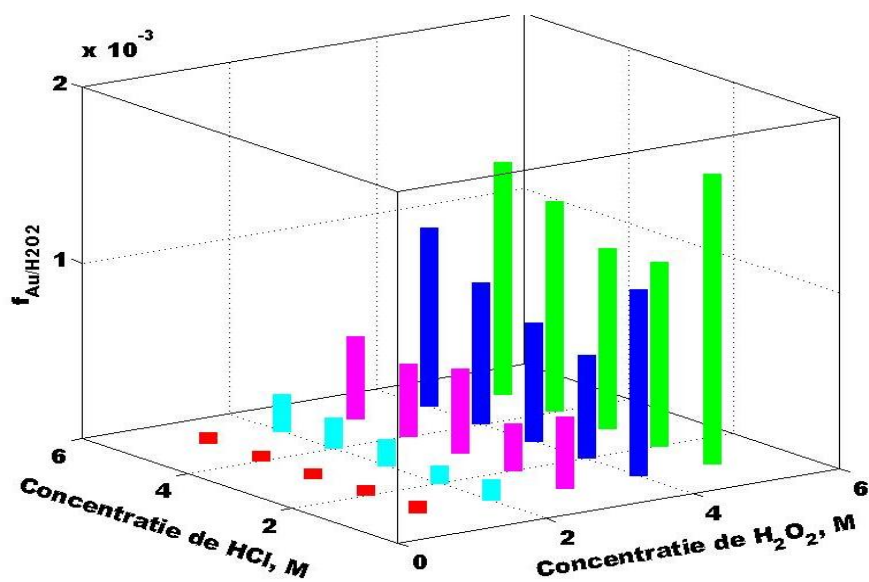


Fig. 6.2. Dependența factorul de eficiență privind utilizarea apei oxigenate de concentrația acidului clorhidric și al apei oxigenate în dizolvarea aurului

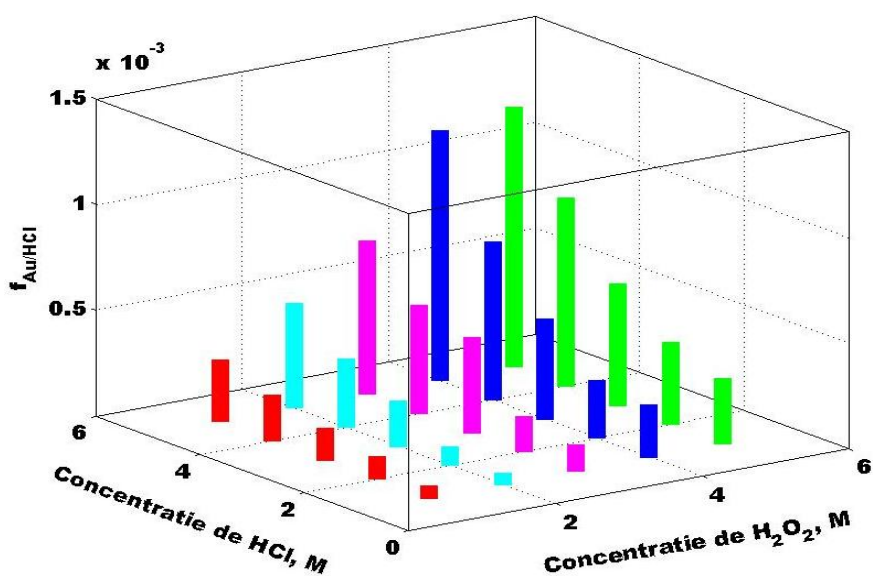


Fig. 6.3. Dependența factorul de eficiență privind utilizarea acidului clorhidric de concentrația acidului clorhidric și al apei oxigenate

Atât procentul de aur dizolvat cât și factorii de eficiență conduc la concluzia că procesul de dizolvarea a aurului decurge cel mai eficient la concentrațiile de 5 M apă oxigenată și 5 M acid clorhidric.

6. 2. Electroextracția aurului din soluțiile de la leșiere

Scopul acestui studiu a fost obținerea aurului metalic prin electroextracția acestuia din soluția de leșiere utilizând electrodul disc rotitor și caracterizarea transportului de masă.

6. 2. 1. Caracterizarea transportului de masă în electroextracția aurului cu electrodul disc rotitor

Parametrii care caracterizează transportul de masă au fost calculați pe baza curenților limită identificați din curbele de polarizare, Fig. 6.4, utilizând ecuației lui Levich.

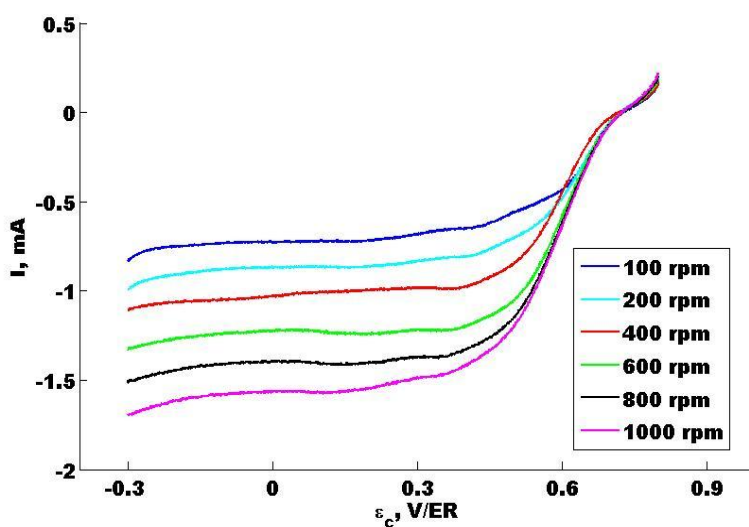


Fig. 6.4. Curbe de polarizare pe grafit la diferite viteze de rotație în soluție 0.5 g/L aur, 5 M HCl; $v=10$ mV/s

$$I_L = 0.62 z F C A \nu^{-1/6} D^{2/3} \omega^{1/2} \quad (6.4)$$

Unde: I_L - curent limită, A; z - nr. de electroni schimbați, 3; F - numărul lui Faraday, 96486 C; C - concentrația speciei electroactive, 2.53 mol/m^3 ; A - aria electrodului, $0.283 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$; ν - vâscozitate cinematică, $1.1206 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$; D - coeficientul de difuzie, m^2/s ; ω - viteza de rotație, s^{-1} ;

Coeficientul de difuzie se poate determina din panta dreptei $I_L = f(\omega^{1/2})$. Din Fig. 6.5. a rezultat următoarea dependență a curentului limită de radicalul vitezei de rotație:

$$I_L = 3.94 \cdot 10^{-4} \omega^{1/2} \quad (6.5)$$

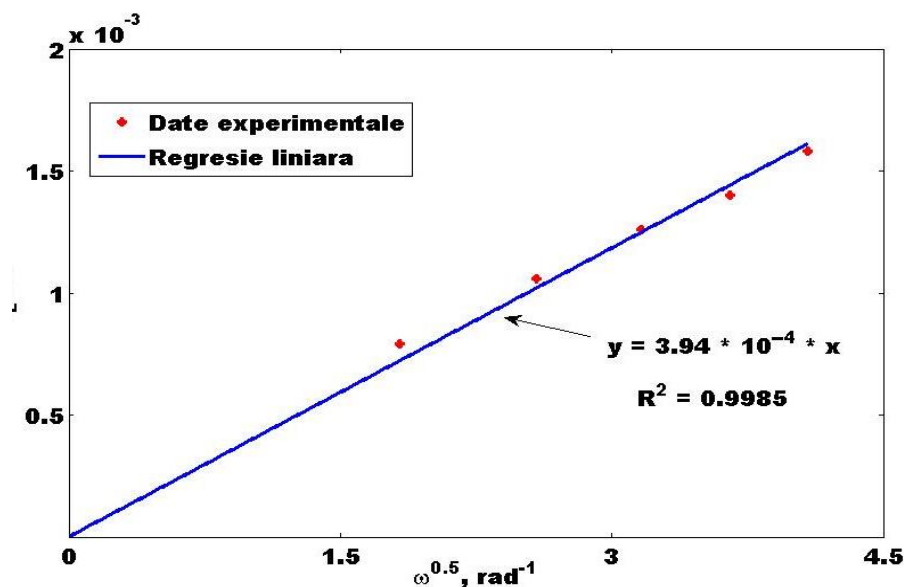


Fig. 6.5. Dependența curentului limită de viteza de rotație a electrodului disc rotitor rotitor

Egalând ecuațiile (6.4), (6.5) se obține expresia de calcul pentru coeficientul de difuzie:

$$D = \sqrt{\left(\frac{3.94 \cdot 10^{-4}}{0.62 \cdot 3 \cdot 96486 \cdot 2.53 \cdot 0.283 \cdot 10^{-4} \cdot (1.1206 \cdot 10^{-6})^{-1/6}} \right)^3} \quad (6.6)$$

$$D = 5.53 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Având coeficientul de difuzie, pe baza ecuațiilor (6.7), (6.8) se poate calcula coeficientul parțial de transport de masă respectiv grosimea stratului de difuzie Nernst:

$$k_m = 0.62 \nu^{-1/6} D^{2/3} \omega^{1/2} \quad (6.7)$$

$$\delta_N = 1.6 \nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (6.8)$$

Valorile lui k_m și δ_N calculate pentru diferite valori ale vitezei de rotație a electrodului disc rotitor sunt centralizate în Tabelul 6.1:

Tabelul 6.1. Parametri transportului de masă la diferite viteze de rotație

ω , rpm	I_L , A	$k_m \cdot 10^4$, m/s	$\delta_N \cdot 10^4$, m
200	0.79	2.57	1.58
400	1.06	3.05	1.11
600	1.26	3.38	0.91
800	1.4	3.63	0.78
1000	1.58	3.84	0.70

Datele din Tabelul 6.1. indică o intensificare a transportului de masă cu creșterea vitezei de rotație a electrodului disc rotitor, ceea ce se soldează cu un proces electrochimic mai rapid după cum arată valorile curentului limită.

Prin urmare s-a decis conducerea galvanostatică a procesului de electroextracție la un curent de 85 % din valoarea curentului limită obținută la viteza de rotație de 1000 rpm a electrodului disc rotitor. Conform datelor din Tabelul 6.2. cantitatea de aur extrasă după patru ore ajunge la un procent de 40 %. Continuarea procesului de electroextracție nu se justifică deoarece consumul specific de energie crește cu scăderea nivelului de concentrație a aurului, în soluția de electrolit, ajungându-se la o valoare dublă la finalul experimentului. Aceeași concluzie se obține comparând valorile finale cu cele inițiale a celorlalți parametri.

Tabelul 6.2. Parametrii procesului de electroextracție a aurului

Timp, h	i , mA/cm ²	ϵ_c , V	ϵ_a , V	E_b , V	Au extras, %	r_F , %	W, KWh/Kg
1	4.5	0.33	0.8	0.74	12.35	97.87	0.309
2		0.17	0.94	1.06	23.38	92.65	0.396
3		-0.018	1.22	1.48	32.59	86.09	0.518
4		-0.11	1.41	1.73	39.84	78.93	0.648

Depozitul de aur obținut în urma procesului de electroextracție a fost caracterizat prin microscopie electronică de baleiaj și EDAX. Analiza elementară din Fig. 6.6 confirmă că din soluția de electrolit s-a obținut un depozit de aur pur.

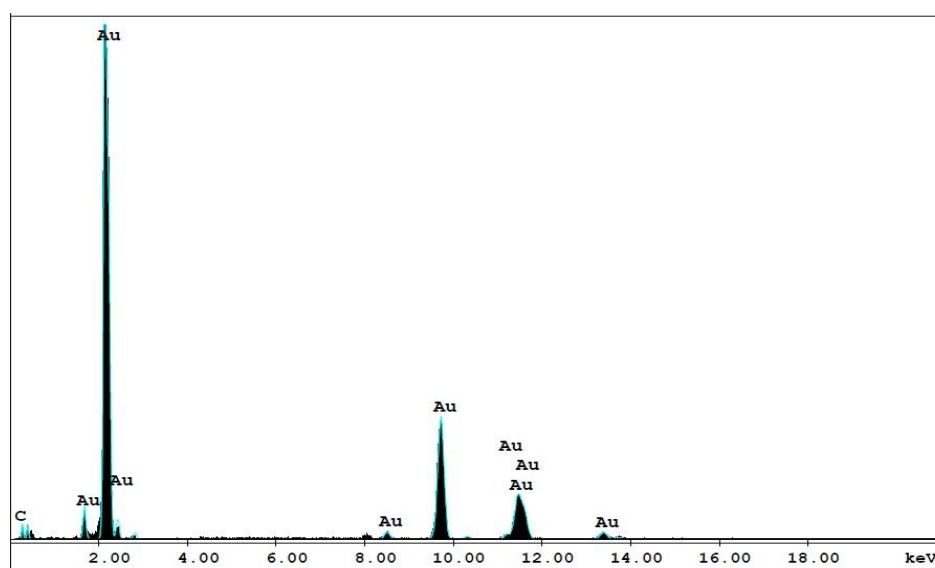


Fig. 6.6. Spectrul EDAX al depozitului de aur

Imaginea SEM, Fig. 6.7, arată că structura depozitului conține formațiuni de tip „conopidă” dar și unele în care apar dezvoltări aciculare. Acest fapt s-ar putea datora densității de curent prea mari care nu permit obținerea unor depozite mai uniforme. Aceste aspecte vor putea fi corectate prin testări fie prin operarea la densități de curent mai mici fie prin aditivarea soluției de electrolit. Acest lucru este posibil atunci când procesul servește direct galvanizării și când puritatea filmului de aur nu mai este esențială.

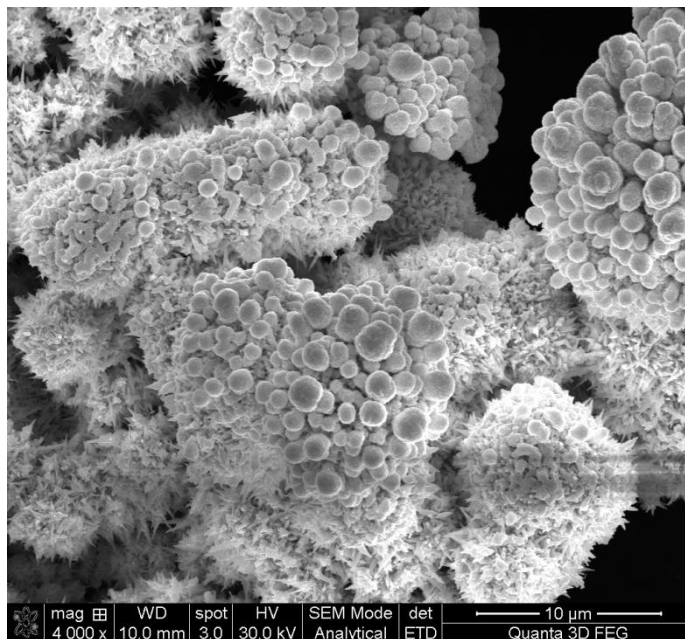


Fig. 6.7. Imagine SEM pentru depozitul de aur

6. 3. Recuperarea argintului din nămolul de la etapa de preconcentrare

Scopul studiului a fost obținerea argintului metalic, din nămolul de la etapa de preconcentrare, prin cementarea acestuia pe granule de zinc.

6. 3. 1. Cementarea argintului pe granule de zinc

Din evoluția în timp a procentului de argint cementat, Fig. 6.8, se constată că după cinci ore și jumătate s-a cementat 53 % din argintul prezent în soluție.

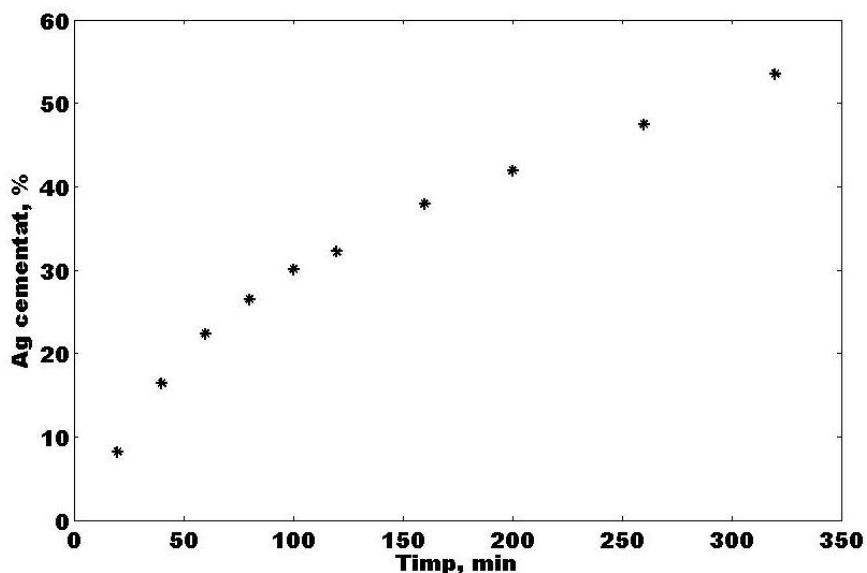


Fig. 6.8. Evoluția în timp a procentului de argint cementat

Similar extracției aurului, nici în cazul argintului nu este necesară o epuizare a soluției deoarece aceasta va fi recirculată pentru dizolvarea altor cantități de clorură de argint din nămol.

7. EVALUAREA ECOLOGICĂ A PROCESELOR DE RECUPERARE A CUPRULUI ȘI AURULUI DIN DPCI

7. 1. Metoda de evaluare a impactului ecologic

Metoda are o structură simplă și are la bază date care pot fi accesate cu ușurință. În prima etapă sunt colectate toate datele disponibile, relevante pentru proces. Se întocmește bilanțul de materiale cu toate intrările și ieșirile. Aceste date sunt completate cu date din literatura de specialitate. În a doua etapă a implementării metodei sunt obținuți factorii de impact ecologic ai componentelor din intrările și ieșirile procesului tehnologic. În final, cantitățile de materii prime și produși împreună cu factorii ecologici sunt reuniți într-un set de indici care conduc la stabilirea impactului ecologic global. Acești indici calculați pentru procesele studiate arată că acestea au un impact relativ scăzut asupra mediului.

8. CONCLUZII GENERALE

Teza 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 aurului și argintului din diferite tipuri de deșeuri de plăci de circuite imprimate.

În partea de studiu bibliografic, capitolele 1-6, teza de doctorat cuprinde o sinteză a datelor de literatură privind: 1. 1. Procedee preliminare în recuperarea aurului și argintului din deșeuri, Procedee de dizolvare a aurului și argintului din deșeuri respectiv Obținerea aurului și argintului din soluțiile de la solubilizare. În studiul de literatură s-a accentuat descriere amănunțita a mediilor de dizolvare folosite în solubilizarea aurului și argintului respectiv a metodelor de extracție a acestora, aspecte care sunt abordate pe larg în partea de contribuții originale ale tezei.

În partea de contribuții personale, capitolele 7-11, sunt prezentate rezultatele obținute pentru dezvoltarea unor metode eficiente care să conducă la obținerea aurului și argintului din deșeurile supuse reciclării.

În capitolul 7, pornind de la datele de literatură, s-a dezvoltat o metodă de dizolvare selectivă a metalelor din 1DPCI utilizând sistemele redox FeCl_3 și CuCl_2 în mediu acid respectiv în prezența liganzilor complexanți: tiouree, tiosulfat și tiocianat. Rezultatele experimentale arată că randamentul global de dizolvare al metalelor este mai mare pentru CuCl_2 la concentrații mai mici de 0.2 M, în timp ce la concentrații mai mari de oxidant, FeCl_3 este mai eficient. Studiile efectuate demonstrează posibilitatea reducerii consumului de oxidant cu 50 % și îmbunătățirea selectivității procesului de dizolvare prin adăugarea, în soluția de leșiere, a unor mici cantități de tiouree, tiosulfat și tiocianat. Pe baza fluxului tehnologic, Fig. 7.11, întocmit în urma acestor studii experimentale, se poate concluziona că, utilizând sistemele de leșiere propuse în secvențele cele mai adecvate, este posibilă dizolvarea selectivă a metalelor din DPCI cu obținerea unui reziduu bogat în aur.

Capitolul 8 se concentrează asupra optimizării procesului de dizolvare cu FeCl_3 în mediu de HCl utilizând un reactor de leșiere cu tambur rotativ perforat. Pe baza modelul matematic dezvoltat în Matlab, ANEXA 1, s-a obținut o expresie matematică pentru dependența vitezei de dizolvare a metalelor de raportul S/L și de concentrația de FeCl_3 . Ecuației de viteză arată că viteza de dizolvare este aproximativ de ordinul -1 față de raportul S/L și de ordinul 3.3 în raport cu cantitatea de FeCl_3 . Valoarea constantei aparente de viteză fiind de $1.97 \cdot 10^{-4} \text{ g}^{-2.33} \cdot \text{min}^{-1}$ la 25 °C. Factorul de eficiență definit în aceste studii,

împreună cu viteza de dizolvare, conduc la concluzia că cele mai bune performanțe se pot obține la un raport S/L de 1/8 și o concentrație de 0.64 M FeCl₃. Studiile privind intensificarea procesului de dizolvare arată că, cantitatea de metale dizolvate atinge un maxim la 20 mL/min și 30 rot/min, fiind cu 55 % mai mare, decât în cazul procesului staționar, chiar dacă durata experimentului a fost de două ori mai mică.

Procedeul combinat chimic-electrochimic, dezvoltat în capitolul 9, permite regenerarea FeCl₃ prin oxidarea anodică a ionilor Fe²⁺ respectiv electrodepunerea catodică, în paralel, a metalelor dizolvate din probele de 2DPCI. Studiul influenței concentrației de FeCl₃ și a densității de curent demonstrează că la 4 mA/cm² și 0.37 M FeCl₃, randamentul de dizolvare este cu 30 % mai mare pentru procesul combinat decât pentru cel chimic, (vezi capitolul 8), la o concentrație dublă de oxidant.

Transpunerea procesului combinat chimic-electrochimic la o scară de 1:10 a permis prelucrarea întregului 2DPCI, nu numai a părților luate în studiile precedente, cu separarea componentelor electronice bogate în aur. Un timp mai îndelungat de procesare, în aceste condiții, a determinat creșterea randamentului de curent de la 35 % la 65% și scăderea consumului specific de energie de la 2.76 la 1.75 KWh/Kg, cu obținerea unui depozit de cupru de puritate peste 99 %.

Capitolul 10 propune o metodă originală pentru solubilizarea aurului din reziduul obținut în urma procesului de dizolvare (vezi capitolul 7). Utilizarea soluției de apă oxigenată 5 M în acid clorhidric 5 M a permis dizolvarea aurului în proporție de 26.36 % în doar 4 ore de experiment. În continuarea folosind electrodul disc rotitor s-a realizat electroextracția aurului în proporție de 40 % la un randament de curent de 79 % și un consum specific de energie de 0.65 KWh/Kg.

Studiile privind obținerea argintului metalic, din nămolul etapei de preconcentrare, evidențiază că mediul tiosulfat este adecvat dizolvării clorurii de argint. Utilizarea granulelor de zinc pentru cementarea argintului, din aceste soluții, a permis extracția argintului în procent de 53 % într-un timp de 5.5 ore.

Metodele elaborate pentru obținerea aurului și argintului permit recircularea soluțiilor de leșiere în proces respectiv regenerarea ecologică a mediului de reacție cu un cost redus.

Din rezultatele evaluării impactului asupra mediului înconjurător, capitolul 11, prezentate rezumativ în Tabelul 11.2.-Tabelul 11.4. se poate concluda că:

- ❖ Valorile *GEI* obținute pentru procesul de recuperare a cuprului în etapa de preconcentrare sunt comparabile cu datele din literatură pentru recuperarea cuprului în mediu de acid sulfuric

- ❖ Prin compararea cele două procedee de obținere a aurului, se apreciază că, în cazul procedului cu cianură valorile **GEI** atât pentru intrări cât și pentru ieșiri sunt de peste 1,5 ori mai mari decât în cazul procedului cu apă oxigenată. Valorile **GEI** obținute în cazul celor două procese de recuperare a aurului, demonstrează că procedeul cu cianură are un impact ecologic mult mai ridicat decât cel cu apă oxigenată.

9. BIBLIOGRAFIE

1. S.A. Cotton, „Chemistry of Precious Metals”, *Chapman & Hall*, London, **1997**, 1-298
2. C. Corti, R. Holliday, „Gold science and applications”, *CRC press Taylor & Francis Group*, New York, **2010**, 14-25
3. <http://www.colectzii.ro/articole/18/Metale-folosite-la-confectionarea-monedelor.html>
(23.08.2012, 10: 30)
4. <http://en.wikipedia.org/wiki/Gold> (29.08.2012, 12: 24)
5. <http://en.wikipedia.org/wiki/Silver> (07.09.2012, 11: 41)
6. <http://www.infomine.com> (11.09.2012, 10: 00)
7. C. D. Nenițescu, „Chimie Generală”, *Editura Didactică și Pedagogică București*, România, **1978**
8. Y. Zhang, Y. Shen, X. Yang, S. Sheng, T. Wang, M. F. Adebajo, H. Zhu, „Gold catalysts supported on the mesoporous nanoparticles composited of zirconia and silicate for oxidation of formaldehyde”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **316**, **2010**, 100-105
9. L. H. Chang, Y. L. Yeh, Y. W. Chen, „Preferential oxidation of CO in hydrogen stream over nano-gold catalysts prepared by photodeposition method”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, **2008**, 1965 – 1974
10. J.B. Xu, T.S. Zhao, S.Y. Shen, Y.S. Li, „Stabilization of the palladium electrocatalyst with alloyed gold for ethanol oxidation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, **2010**, 6490-6500
11. P. He, Y. Wang, X. Wang, F. Pei, H. Wang, L. Liu, L. Yi, „Investigation of carbon supported Au–Ni bimetallic nanoparticles as electrocatalyst for direct borohydride fuel cell”, *Journal of Power Sources*, **196**, **2011**, 1042-1047
12. A. K. Kralj, „Silver and oxide hybrids of catalysts during formaldehyde production”, *Energy*, **35**, **2010**, 2528-2534
13. G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, „Influence of catalyst morphology on the performance of electrolytic silver catalysts for the partial oxidation of methanol to formaldehyde”, *Applied Catalysis A: General*, **266**, **2004**, 257–273
14. X.G. Zhou, W.K. Yuan, „Modeling silver catalyst sintering and epoxidation selectivity evolution in ethylene oxidation”, *Chemical Engineering Science*, **59**, **2004**, 1723 – 1731

15. D. Zhao, B. Yan, B. Xu, „Proper alloying of Pt with underlying Ag nanoparticles leads to dramatic activity enhancement of Pt electrocatalyst”, *Electrochemistry Communications*, 10, **2008**, 884–887
16. L. Jianga, A. Hsua, D. Chub, R. Chen, „A highly active Pd coated Ag electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline media”, *Electrochimica Acta*, 55, **2010**, 4506–4511
17. B. Rezaei, S. Damiri, „Electrodeposited silver nanodendrites electrode with strongly enhanced electrocatalytic activity”, *Talanta*, 83, **2010**, 197–204
18. K. Salazar, M. K. Mcnutt, „Mineral Commodity Summaries 1998”, *United States Government Printing Office, Washington*, **2010**, 146-147
19. K. Salazar, M. K. Mcnutt, „Mineral Commodity Summaries 2010”, *United States Government Printing Office, Washington*, **1998**, 146-147
20. K. Salazar, M. K. Mcnutt, „Mineral Commodity Summaries 2012”, *United States Government Printing Office, Washington*, **2012**, 146-147
21. <http://www.dani2989.com/gold/goldprod2010ro.htm> (12.09.2012, 17:30)
22. F. Golumbioschi, „Tehnologia proceselor electrochimice curs I”, *Universitatea Tehnică din Timișoara, Facultatea de chimie industrială, Timișoara*, 43, **1995**
23. Hai-Yong Kang, J. M. Schoenung, „Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options”, *Resources, Conservation and Recycling*, 45, **2005**, 368–400
24. K. Huang, Jie Guo, Zhenming Xu, „Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China”, *Journal of Hazardous Materials*, 164, **2009**, 399–408
25. J. Cui , L. Zhang, „Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, 158, **2008**, 228–256
26. I. Bereketli, M.E. Genevois, Y.E. Albayrak, M.,Ozyol, „WEEE treatment strategies’ evaluation using fuzzy LINMAP method”, *Expert Systems with Applications*, 38, **2011**, 71–79.
27. Y. J. Park, D. J. Fray, „Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards”, *Journal of Hazardous Materials*, 164, **2009**, 1152–1158
28. I. C. Nnorom, O. Osibanjo, „Electronic waste (e-waste): Material flows and management practices in Nigeria”, *Waste Management*, 28, **2008**, 1472–1479
29. United States Geological Survey (USGS), „ Obsolete computers, “gold mine”, or high-tech trash? Resources recovery from recycling”, *USGS fact sheet*, FS-060-01; **2001**

30. O. Tsydenova, M. Bengtsson, „Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment”, *Waste Management*, 31, **2011**, 45–58
31. R.V. Murugan, S. Bharat, A.P. Deshpande, S. Varughese, P. Haridoss, „Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model”, *Powder Technology*, 183, **2008**, 169–176
32. L. Long, S. Sun, S. Zhong, W. Dai, J. Liu, W. Song, „Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards”, *Journal of Hazardous Materials*, 177, **2010**, 626–632
33. J.-M. Yoo, J. Jeong, K. Yoo, J.-C. Lee, W. Kim, „Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill”, *Waste Management*, 29, **2009**, 1132–1137
34. W. Jiang, L. Jia, X. Zhen-Ming, „A new two-roll electrostatic separator for recycling of metals and nonmetals from waste printed circuit board”, *Journal of Hazardous Materials* 161, **2009**, 257–262.
35. G. Senanayake, „Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications”, *Minerals Engineering*, 17, **2004**, 785–801
36. G. Liang, Y. Mo, Q. Zhou, „Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles”, *Enzyme and Microbial Technology*, 47, **2010**, 322–326
37. J. Wang, J. Bai, J. Xu, B. Liang, „Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture”, *Journal of Hazardous Materials*, 172, **2009**, 1100–1105
38. S. Ilyas, M. A. Anwar, S. B. Niazi, M. A. Ghauri, „Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria”, *Hydrometallurgy*, 88, **2007**, 180–188
39. G. Hilson, A.J. Monhemius, „Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?”, *Journal of Cleaner Production*, 14, **2006**, 1158-1167
40. O.N. Starovoytov, N.S. Kim, K.N. Han, „Dissolution behavior of silver in ammoniacal solutions using bromine, iodine and hydrogen-peroxide as oxidants”, *Hydrometallurgy*, 86, **2007**, 114–119
41. M.G. Aylmore, D.M. Muir, „Thiosulfate leaching of gold-a review”, *Minerals Engineering*, 14, No. 2, **2001**, 135-174

42. H. Zhang, D. B. Dreisinger, „The recovery of gold from ammoniacal thiosulfate solutions containing copper using ion exchange resin columns”, *Hydrometallurgy*, 72, **2004**, 225–234
43. A. C. Grosse, G. W. Dicoski, M. J. Shaw, P. R. Haddad, „Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review)”, *Hydrometallurgy*, 69, **2003**, 1–21
44. P.L. Breuer, M.I. Jeffrey, „An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia”, *Hydrometallurgy*, 65, **2002**, 145–157
45. I. Chandra, M.I. Jeffrey, „An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions”, *Hydrometallurgy*, 73, **2004**, 305–312
46. G. Senanayake, „Review of rate constants for thiosulphate leaching of gold from ores, concentrates and flat surfaces: Effect of host minerals and pH”, *Minerals Engineering*, 20, **2007**, 1–15
47. G. Senanayake, „Role of copper (II), carbonate and sulphite in gold leaching and thiosulphate degradation by oxygenated alkaline non-ammoniacal solutions”, *Minerals Engineering*, 18, **2005**, 409–426
48. G. Senanayake, „Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions”, *Hydrometallurgy*, 75, **2004**, 55–75
49. D. Feng, J.S.J. van Deventer, „The effect of sulphur species on thiosulphate leaching of gold”, *Minerals Engineering*, 20, **2007**, 273–281
50. D. Feng, J.S.J. van Deventer, „Thiosulphate leaching of gold in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)”, *Minerals Engineering*, 23, **2010**, 143–150
51. T. Groenewald, „The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea”, *Hydrometallurgy*, 1, **1976**, 277 - 290
52. J. Li, J. D. Miller, „Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant”, *Hydrometallurgy*, 89, **2007**, 279–288
53. S. Zheng, Y. Wang, L. Chai, „Research status and prospect of gold leaching in alkaline thiourea solution”, *Minerals Engineering*, 19, **2006**, 1301–1306
54. M.A. Diaz, G.H. Kelsall, N.J. Welham, „ Electrowinning coupled to gold leaching by electrogenerated chlorine I. Au(III) -Au(I) /Au kinetics in aqueous Cl₂/Cl⁻ electrolytes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 361, **1993**, 25-38

55. M. Baghalha, „Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions”, *International Journal of Mineral Processes*, 82, **2007**, 178–186
56. K. S. Nam, B. H. Jung, J. W. An, T. J. Ha, T. Tran, M. J. Kim, „Use of chloride–hypochlorite leachants to recover gold from tailing”, *International Journal of Mineral Processes*, 86, **2008**, 131–140
57. G.V.K. Puvvada, D.S.R. Murthy, „Selective precious metals leaching from a chalcopryrite concentrate using chloriderhypochlorite media”, *Hydrometallurgy*, 58, **2000**, 185–191
58. E.Y. Kim, M.S. Kim, J.C. Lee, J. Jeong, B.D. Pandey, „Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution”, *Hydrometallurgy*, 107, **2011**, 124–132
59. F. Arslan, P. F. Duby, „Electro-oxidation of pyrite in sodium chloride solutions”, *Hydrometallurgy*, 46, **1997**, 157-169
60. X.-P. Luo , Q. Yan, H.-Q. Peng, „Solvent extraction of gold from polysulfide solution”, *Hydrometallurgy*, 82, **2006**, 144–149
61. X. Yang, X. Li, K. Huang, Q. Wei, Z. Huang, J. Chen, Q. Xie, „Solvent extraction of gold(I) from alkaline cyanide solutions by the cetylpyridinium bromide/tributylphosphate system”, *Minerals Engineering*, 22, **2009**, 1068–1072
62. M.I. Jeffrey, D.M. Hewitt, X. Dai, S.D. Brunt, „Ion exchange adsorption and elution for recovering gold thiosulfate from leach solutions”, *Hydrometallurgy*, 100, **2010**, 136–143
63. C. Mack, B. Wilhelmi, J.R. Duncan, J.E. Burgess, „Biosorption of precious metals”, *Biotechnology Advances*, 25, **2007**, 264–271
64. I. S. Kwak, Y.-S. Yun, „Recovery of zero-valent gold from cyanide solution by a combined method of biosorption and incineration”, *Bioresource Technology*, 101, **2010**, 8587–8592
65. N. Das, „Recovery of precious metals through biosorption — A review”, *Hydrometallurgy*, 103, **2010**, 180–189
66. P. Navarro , R. Alvarez , C. Vargas , F.J. Alguacil, „On the use of zinc for gold cementation from ammoniacal–thiosulphate solutions”, *Minerals Engineering*, 17, **2004**, 825–831
67. Z. Wang, D. Chen, L. Chen, „Gold cementation from thiocyanate solutions by iron powder”, *Minerals Engineering*, 20, **2007**, 581–590
68. Z. Wang, D. Chen, L. Chen, „Application of fluoride to enhance aluminum cementation of gold from acidic thiocyanate solution”, *Hydrometallurgy*, 89, **2007**, 196–206

69. M. Fabián, P. Baláž, J. Briančin, „Study of the silver ions cementation after mechanical activation of cementator”, *Hydrometallurgy*, 97, **2009**, 15–20
70. G. V. Gamboa, M. M. Noyola, A. L. Valdivieso, „The effect of cyanide and lead ions on the cementation rate, stoichiometry and morphology of silver in cementation from cyanide solutions with zinc powder”, *Hydrometallurgy*, 76, **2005**, 193–205
71. V. Reyes-Cruz, I. González, M.T. Oropeza, „Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor”, *Electrochimica Acta* 49, **2004**, 4417–4423
72. M. Spitzer, R. Bertazzoli, „Selective electrochemical recovery of gold and silver from cyanide aqueous effluents using titanium and vitreous carbon cathodes”, *Hydrometallurgy*, 74, **2004**, 233–242
73. K. C. Pillai, S. J. Chung, I.-S. Moon, „Studies on electrochemical recovery of silver from simulated waste water from Ag(II)/Ag(I) based mediated electrochemical oxidation process”, *Chemosphere*, 73, **2008**, 1505–1511
74. B. Pollet, J.P. Lorimer, S.S. Phull, J.Y. Hihn, „Sonochemical recovery of silver from photographic processing solutions”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, **2000**, 69–76
75. B. Pollet, J.P. Lorimer, S.S. Phull, J.Y. Hihn, „A novel angular geometry for the sonochemical silver recovery process at cylinder electrodes”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, **2003**, 217–222
76. Sz. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, S.A. Dorneanu, P. Ilea, „The study of metals dissolution in different leaching systems from printed circuit boards”, *Journées D'Electrochimie*, Grenoble, Franța, 4-8 Iulie, pp. 30, T8.P.16, (poster), **2011**
77. Sz. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, P. Ilea, „Leaching of metals from waste printed circuit boards in FeCl₃ and CuCl₂ based redox systems. Part I.”, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Seria Chemia*, acceptat spre publicare
78. L. Barbieri, R. Giovanardi, I. Lancellotti, M. Michelazzi, „A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste”, *Environ ChemLett* 8, **2010**, 171–178
79. B. Beverskog, „SKI Rapport 98: 19 Pourbaix diagrams for the system copper-chlorine at 5–100°C”, *Studsvik Material AB S-611 82 Nyköping, Sweden*, I. Puigdomenech, *Studsvik Eco & Safety AB S-611 82 Nyköping, Sweden*, **1998**, 1-57
80. B.R. Tagirov, I.I. Diakonov, O.A. Devina, A.V. Zotov, „Standard ferric–ferrous potential and stability of FeCl²⁺ to 90°C. Thermodynamic properties of Fe³⁺ and ferric-chloride species”, *Chemical Geology* 162, **2000**, 193–219

81. N.J. Welham, K.A. Malatt, S. Vukcevic, „The effect of solution speciation on iron–sulphur–arsenic–chloride systems at 298 K”, *Hydrometallurgy*, 57, **2000**, 209–223
82. G. Senanayake, „Chloride assisted leaching of chalcocite by oxygenated sulphuric acid via Cu(II)–OH–Cl”, *Minerals Engineering*, 20, **2007**, 1075–1088
83. P.R. Roberge, „Handbook of Corrosion Engineering”, McGraw-Hill, New-York, **2000**
84. Sz. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, P. Ilea, „Leaching of metals from waste printed circuit boards in FeCl₃ and CuCl₂ based redox systems. Part II.”, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Seria Chemia*, acceptat spre publicare
85. I. Chandra, M.I. Jeffrey, „A fundamental study of ferric oxalate for dissolving gold in thiosulfate solutions”, *Hydrometallurgy*, 77, **2005**, 191–201
86. D. Feng, J.S.J. Van Deventer, „The effect of iron contaminants on thiosulphate leaching of gold”, *Minerals Engineering*, 23, **2010**, 399–406
87. D. Feng, J.S.J. Van Deventer, „Thiosulphate leaching of gold in the presence of orthophosphate and polyphosphate”, *Hydrometallurgy*, 106, **2011a**, 38–45
88. D. Feng, J.S.J. Van Deventer, „The role of amino acids in the thiosulphate leaching of gold”, *Minerals Engineering*, 24, **2011b**, 1022–1024
89. G. Senanayake, „Gold leaching by copper (II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives I. A review of the effect of hard-soft and Lewis acid–base properties and interactions of ions”, *Hydrometallurgy*, **2011**, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.11.011
90. J. Li, M. Safarzadeh, M. Sadegh, S. Michael J.D. Miller, K.M. LeVier, M. Dietrich, R.Y., Wan, „Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations”, *Hydrometallurgy*, **2011a**, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.11.005
91. J. Li, M. Safarzadeh, M. Sadegh, S. Michael J.D. Miller, K.M. LeVier, M. Dietrich, R.Y. Wan, „Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part III: Thiocyanate stability”, *Hydrometallurgy*, **2011b**, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.11.009
92. X. Yang, M.S. Moats, J.D. Miller, X. Wang, X. Shi, H. Xu, „Thiourea–thiocyanate leaching system for gold”, *Hydrometallurgy*, 106, **2011**, 58–63
93. Sz. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, P. Ilea, „Eco-friendly method for the pre-concentration of gold in waste printed circuit boards”, *3rd Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe*, RSE-SEE, Bucureşti, România, 13-17 Mai, (prezentare orală), **2012**

94. Sz. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, P. Ilea, „The metals dissolution from waste printed circuit board using Fe(III) as leaching reagent”, *63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Praga, Republica Cehă, 19-24 August, (poster), **2012**
95. Sz. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, T. Varga, P. Ilea, „Eco-friendly leaching of base metals from waste printed circuit boards: experimental study and mathematical modeling”, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia*, acceptat spre publicare
96. E.B. Nauman, „Chemical Reactor Design, Optimization and Scale up”, *McGraw-Hill*, New York, USA, **2002**, 211
97. Sz. Fogarasi, „Eco-friendly methods for the recovery of metals from waste printed circuit boards”, *IXth edition of "Students for Students" International Conference*, Cluj-Napoca, România, 10-13 Mai, (prezentare orală), **2012**
98. R. H. Perry, D. W. Green, J. O'Hara Maloney, „Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed. ”, *McGraw-Hill*, SUA, **1997**
99. P. Ilea, „Electrosinteze anorganice”, *Casa Cărții de Știință*, Cluj-Napoca, România, **2005**
100. L. Oniciu, L. Mureșan, „Electrochimie aplicată”, *Presa Universitară Clujeană*, Cluj-Napoca, România, **1998**
101. J. E. Ferguson, C. Boldt, A. D. Redish, „Creating low-impedance tetrodes by electroplating with additives”, *Sensors and Actuators A*, 156, **2009**, 388–393
102. <http://www.alibaba.com/trade/search> (23.09.2012, 10:30)
103. A. Biewer, E. Heinzle, „Environmental assessment in early process development”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, **2004**, 597-609
104. A. Biewer, E., Heinzle, „Early ecological evaluation in biotechnology through process simulation: case study citric acid”, *Engineering in Life Sciences*, 2, **2002**, 265-268
105. E. Heinzle, A. Biewer, C. Cooney, „Development of Sustainable Bioprocesses”, *Wiley and Sons*, New-York, **2006**
106. E. Heinzle, D. Weirich, F. Brogli, V. Hoffmann, G. Koller, M. Verdyun, K. Hungerbuchler, „Ecological and economic objective functions for screening in integrated development of fine chemical processes. Flexible and expandable framework using indices”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 37, **1998**, 3395-3407
107. F. Imre-Lucaci, Sz. Fogarasi, A. Imre-Lucaci, P. Ilea, „Environmental assessment of the process of copper recovery from waste by anodic dissolution”, *Environment - Research, Protection and Management*, Cluj-Napoca, Romania, 11 - 12 November 2011 (poster), **2011**

- 108.** Sz. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, P. Ilea, A. Imre-Lucaci, „Environmental assessment of copper recovery processes from electronic wastes” *Journal of Cleaner Production*, under review
- 109.** F. Imre-Lucaci, Sz. Fogarasi, P. Ilea, M. Tamasan, „Copper recovery from real samples of WPCBs by anodic dissolution”, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11, **2012**
- 110.** L. D. Hylander, D. Plath, C. R. Miranda, S. Lücke, J. Öhlander, A. T. F. Rivera, „Comparison of Different Gold Recovery Methods with Regard to Pollution Control and Efficiency”, *Clean*, 35 (1), **2007**, 52-61