



Universitatea „Babeș - Bolyai” Cluj-Napoca
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Școala Doctorală de Inginerie Chimică



RECUPERAREA ELECTROCHIMICĂ A METALELOR DE BAZĂ DIN DEȘEURI DE PLĂCI CU CIRCUITE IMPRIMATE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific

Prof. Emerit Dr. Ing. Petru ILEA

Doctorand

Ing. Marian-Iosif FRÎNCU

Cluj-Napoca

2025

Cuprins

Introducere.....	1
I. Studiu bibliografic	3
1. Considerații generale.....	3
1.1 Colectarea deșeurilor de echipamente electrice și electronice (DEEE).....	3
1.2 Valorificarea materiilor din DEEE.....	5
1.3 Deșeuri de plăci cu circuite imprimate (DPCI) din DEEE	6
2. Reciclarea materialelor din DPCI.....	8
2.1 Date generale privind DPCI.....	8
2.2 Tehnologii de recuperare a metalelor (TRM) din DPCI.....	9
2.2.1. Procedee fizico-mecanice.....	10
2.2.1.1. Mărunțirea	10
2.2.1.2. Separarea	12
2.2.2. Procese pirometalurgice (PP)	13
2.2.3. Procese hidrometalurgice (PH).....	16
2.2.4. Procese biologice (PB)	18
2.2.5. Procedee electrochimice (PE)	19
3. Concluziile studiului bibliografic	22
II. Contribuții personale.....	24
4. Condiții experimentale generale.....	25
4.1 Tehnici experimentale.....	25
4.1.1. Voltametria.....	25
4.1.1.1. Voltametria ciclică.....	26
4.1.1.2. Voltametria hidrodinamică cu baleiaj liniar de potențial	28
4.1.1.3. Voltametria hidrodinamică cu baleiaj ciclic de potențial	29

4.1.2.	Electroliza în regim potențiostatic și galvanostatic	30
4.2.	Tehnici de analiză	31
4.2.1.	Spectrometria de absorbție atomică.....	31
4.2.1.1.	Spectrometria de absorbție atomică în flacără.....	31
4.2.1.2.	Spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit.....	31
4.2.2.	Spectrometria de emisie atomică cu plasma cuplată inductiv	32
4.2.3.	Tehnici electrochimice de analiză și monitorizare	33
4.2.3.1.	pH-metria.....	33
4.2.3.2.	Măsurarea potențialului de oxido-reducere a soluțiilor.....	34
4.2.3.3.	Conductometria	35
4.3.	Reactivi și soluții utilizate.....	36
4.3.1.	Reactivi puri	36
4.3.2.	Materiale de referință certificate.....	36
4.3.3.	Reactivi și soluții preparate	37
4.3.3.1.	Soluții mono-component preparate din reactivi p.a.....	37
4.3.3.1.1.	KBr 2 M	37
4.3.3.1.2.	HBr 1 M	37
4.3.3.1.3.	H ₂ SO ₄ 2 M, 1 M și 0,1 M	38
4.3.3.1.4.	KOH 1 M și 0,1 M	38
4.3.3.1.5.	Acid Oxalic 0,1 N	38
4.3.3.2.	Soluții multi-component preparate din reactivi p.a.	39
4.3.3.2.1.	KBr 2 M + HBr 0.5 M	39
4.3.3.2.2.	SES + Br ₂ 1 M	39
4.3.3.2.3.	CuSO ₄ 0,2 M + NaCl 4 M + H ₂ SO ₄ 0,5 M	39
4.3.3.2.4.	CuSO ₄ 0,05 ÷ 0,5 M + H ₂ SO ₄ 1 M	39
4.3.3.2.5.	“Aqua regia“	39
4.3.3.3.	Soluții multi-component preparate din reactivi sintetizați	40

4.3.3.3.1.	Cu CuBr ₂ 0,1 M + SES	40
4.3.3.3.2.	CuBr ₂ > 0,5 M + SES.....	40
4.3.3.3.3.	FeBr ₂ / FeBr ₃ 0,1 M + SES	41
4.3.3.3.4.	SnBr ₂ 0,1 M + SES	41
4.3.3.3.5.	PbBr ₂ 20 mM + SES	41
4.3.3.3.6.	FeBr ₂ 30g/L + SES	42
4.3.3.3.7.	NiBr ₂ 3 g/L + SES	42
4.3.3.3.8.	ZnBr ₂ 30g/L + SES	43
4.3.4.	Soluții reale.....	43
4.4.	Aparatură	44
4.4.1.	Calculatoarele	44
4.4.2.	Plăcile de achiziție de date.....	45
4.4.3.	Potențiostate/galvanostate	46
4.4.3.1.	Potențiostat/Galvanostatul DXC236	46
4.4.3.2.	Potențiostat/Galvanostatul DXC240	47
4.4.4.	Analizoarele multi-parametru Consort C863	48
4.4.5.	Senzorii electrochimici de pH și ORP	49
4.4.6.	Electrozii de referință	50
4.4.7.	Pompele peristaltice.....	51
4.4.8.	Spectrometrul de absorbție atomică AVANTA PM.....	52
4.4.9.	Sisteme cu electrod disc rotitor	53
4.4.10.	Echipamente auxiliare	53
5.	Teste preliminare privind regenerarea soluției de leșiere în paralel cu leșierea MB și electrodepunerea galvanostatică a metalelor leșiate.....	59
5.1.	Condiții experimentale specifice.....	59
5.1.1.	Standurile experimentale	59

5.1.1.1.	Schema standului experimental pentru evaluarea influenței regimului hidrodinamic cu ajutorul reactorului electrochimic de tip filtru presă	59
5.1.1.2.	Standul experimental pentru testele preliminare de leșiere simultană cu regenerare a soluției de leșiere și electrodepunerea metalelor	61
5.1.2.	Soluțiile de electroliți	62
5.2.	Chimismul proceselor implicate în recuperarea electrochimică a MB din DPCI cu ajutorul sistemului brom/bromură	63
5.3.	Rezultate și discuții	64
5.4.	Concluzii parțiale	71
6.	Cercetări privind proiectarea, realizarea și testarea reactorului electrochimic tubular	72
6.1.	Măsurători experimentale și modelarea transportului de masă intensificat în RET.	72
6.1.1.	Condiții experimentale specifice	72
6.1.2.	Rezultate și discuții.....	75
6.1.2.1.	Rezultate obținute prin VHBCP pe EDR din Pt.....	75
6.1.2.2.	Rezultate obținute prin VHBCP în RET	76
6.1.2.3.	Modelarea, optimizarea numerică, re-proiectarea și dimensionarea RET... ..	79
6.2.	Cercetările legate de separatorul interpolar	81
6.3.	Concluzii parțiale	85
7.	Cercetări privind electrodepunerea selectivă și intensivă a Cu în regim galvanostatic din soluții reale de leșiere	87
7.1.	Condiții experimentale specifice.....	87
7.2.	Rezultate și discuții	89
7.2.1.	Rezultatele măsurătorilor efectuate prin VOC	89
7.2.2.	Rezultatele testelor efectuate prin CPG privind electrodepunerea intensivă și selectivă a Cu din soluții reale de leșiere.....	90

7.3.	Concluzii parțiale	95
8.	Recuperarea selectivă a Cu, Sn, Pb în regim potențiosstatic	96
8.1.	Condiții experimentale specifice pentru testele privind electroextracția selectivă a Cu, Sn și Pb în regim potențiosstatic din soluții reale de leșiere.....	96
8.2.	Rezultate și discuții	98
8.2.1.	Teste privind electroextracția selectivă a Cu în regim potențiosstatic	98
8.2.2.	Teste privind cementarea Cu pe Sn metalic.....	101
8.2.3.	Teste privind electroextracția selectivă potențiosstatică a aliajelor de Sn și Pb	103
8.3.	Concluzii parțiale	108
9.	Recuperarea Cu din DPCI dezechipate.....	109
9.1.	Condiții experimentale specifice.....	110
9.2.	Chimismul proceselor	112
9.3.	Rezultate și discuții	113
9.3.1.	Teste de leșiere a particulelor de Cu din PDPCIDM.....	113
9.3.2.	Teste de electroextracție galvanostatică a Cu din SLICu	114
9.4.	Concluzii parțiale	120
10.	Prepararea și regenerarea electrochimică a soluțiilor de leșiere și de neutralizare	121
10.1.	Condiții experimentale specifice.....	121
10.2.	Chimismul proceselor	123
10.3.	Rezultate și discuții	123
10.4.	Concluzii parțiale	127
11.	Recuperarea selectivă a Fe, Ni, Zn.....	129
11.1.	Condiții experimentale specifice.....	129
11.2.	Rezultate și discuții	131
11.2.1.	Teste de electroextracție a Zn, Fe și Ni pe electrodul de tip Fisher din Pt	131

11.2.2.	Teste preliminare prin VHBCP pe EDR din CV	134
11.2.3.	Teste preliminare prin VHBCP pe EDR din Pt.....	136
11.2.4.	Teste preliminare prin VHBCP pe EDR din SS 304	137
11.2.5.	Teste preliminare prin VHBCP pe EDR din PC	138
11.2.6.	Teste de CAP de lungă durată pe RDE din PC ($\phi = 38$ mm).....	140
11.2.7.	Teste de CAP de lungă durată pe EDR din SS 304 ($\phi = 16$ mm)	143
11.2.8.	Teste de CAP de lungă durată pe EDR din SS 304 ($\phi = 29$ mm)	145
11.3.	Concluzii parțiale	148
12.	Teste privind evaluarea posibilității de inițiere a procesului de leziere a MB expuse de pe DPCI în absența adaosului inițial de Br₂	149
12.1.	Condiții experimentale specifice.....	149
12.2.	Chimismul proceselor	150
12.3.	Rezultate și discuții.....	151
12.3.1.	Detalii privind interpretarea rezultatelor experimentale.....	151
12.3.2.	Rezultate din Exp. 12.01 (Șarja S12.01; Depozitele D12.01 ÷ D121.04).....	151
12.3.3.	Rezultate din Exp. 12.02 (Șarja S12.02; Depozitele D12.05 ÷ D121.08).....	151
12.3.4.	Rezultate din Exp. 12.03 (Șarjele S12.03 ÷ S12.06; Depozitele D12.09 ÷ D121.20)	159
12.3.5.	Rezultate din Exp. 12.04 (Șarjele S12.07 ÷ S12.11; Depozitele D12.21 ÷ D121.33)	159
12.4.	Concluzii parțiale	168
13.	Concluzii generale.....	169
	Referințe bibliografice	173
	Lista de figuri.....	188
	Lista de tabele	193
	Publicații și participări la conferințe.....	196

Lista prescurtărilor utilizate

AS	Arie de senzori
BTG	Barbotină tip Gresie
BTF	Barbotină tip Faianță
BTFA	Barbotină tip faianță albă
CAP	Crono-amperometrie galvanostatică
CE	Contra-electrod
CoA	Compartiment anodic
CoC	Compartiment catodic
CPG	Crono-potențiometrie galvanostatică
CV	Carbon vitros
DEEE	Deșeuri de echipamente electrice și electronice
DPCI	Deșeuri de plăci cu circuite imprimate
DPCID	Deșeuri de plăci cu circuite imprimate dezechipate
EED	Eficiența electrodepunerii
EDR	Electrod disc rotitor
EL	Electrod de lucru
FN	Faianță Neglazurată
FNZ	Fe-Ni-Zn
FS	Faianță S
FTE	Faianță tip Elveția
GGTS	Gresie Glazurată tip S
ICP	Plasmă cuplată inductiv
ICP-AES	Spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv
MB	Metale de bază
MC	Membrană ceramică
MCO	Membrană ceramică orizontală
MCP	Membrană ceramică poroasă
MP-EDR	Materie primă-EDR
MP-P	Materie primă-pudră
MRC	Materiale de referință certificate
MSA	Membrană schimbătoare de anioni
MSC	Membrană schimbătoare de cationi
p.a.	Puritate analitică
P1.1/P1.2	Pompe peristaltice
PB	Procese biologice
PBC	Plăci de bază de calculator
PDPCIDM	Pulbere de DPCI dezechipată măcinată uscată
PE	Procedee electrochimice
PH	Procese hidrometalurgice
PP	Procese pirometalurgice
PR	Probe reale
R	Rezervor
RA	Rezervor anolit
RC	Rezervor catolit
RC	Reactor chimic
RCT	Reactor chimic cu tambur

RDH	Reacția de descărcare a hidrogenului
RE	Reactor electrochimic
REC	Reactor electrochimic compartimentat
RECFP	Reactor electrochimic de tip filtru presă
RECT	Reactor electrochimic tubular
Ref.	Electrozi de referință
RETC	Reactor electrochimic de tip tanc compartimentat
RL	Reactor de leșiere
SAACG	Spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit
SAAF	Spectrometrie de absorbție atomică în flacără
SB	Soluție de bază
SES	Soluția de electrolit suport
SLC	Soluție de leșiere concentrată
SLICu	SL îmbogățită în Cu
SS	Stainless Steel 304
TRM	Tehnologii de recuperare a metalelor
V	Valvă
VHBCP	Voltametrie hidrodinamică cu baleiaj ciclic de potențial
VHBLP	Voltametrie hidrodinamică cu baleiaj liniar de potențial
VL	Voltametrie liniară
VOC	Voltametrie ciclică

Lista simbolurilor utilizate

E	Potențial mediu, [V]
E_{CE}	Potențialul contra-electrodului, [V]
E_{EL}	Potențialul aplicat electrodului de lucru, [V]
E_{INT}	Potențialul de întoarcere, [V/ER]
r_F	Randament faradaic, [%]
G	Grosimea membranei ceramice, [cm]
i	Densitate de curent, [A]
I_{EL}	Curentul prin electrodul de lucru, [A]
I_L	Curent limită, [A]
i_L	Densitate de curent limită, [A]
Me	Concentrația metalelor, [g/L]
Me_I	Concentrația metalelor inițială, [g/L]
Me_F	Concentrația metalelor finală, [g/L]
m_D	Masa depozit, [g]
n	Valența ionilor,
ORP	Potențial de oxido-reducere, [V]
ORP_M	Potențial de oxido-reducere mediu, [V]
P_p	Cantitățile practice de energie electrică, [W*s]
$PR_{HBr,A}$	Productivitate medie, [kg/(m ² *h)]
R	Rezistența electrică, [Ω]
$r_{F,A}$	Randamentul faradaic anodic, [%]
$r_{F,C}$	Randamentul faradaic catodic, [%]
T	Senzor de temperatură, [°C]
U_B	Tensiunea la bornele reactorului, [V]
W_s	Consum specific de energie, [kWh/kg]
$W_{s,A}$	Consum specific de energie pe anolit, [kWh/kg]
$W_{s,C}$	Consum specific de energie pe catolit, [kWh/t]
ϕ_{EXT}	Diametru exterior, [m]
ϕ_{INT}	Diametru interior, [m]
ω	Viteza de rotație, [rpm]
σ	Conductivitate electrică a membranei, [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]

Introducere

Dezvoltarea industrială și urbanistică în ritmuri tot mai accelerate și, odată cu aceasta, creșterea populației, ridicarea nivelului de civilizație și asigurarea nevoilor de consum tot mai mari au dus la epuizarea avansată a surselor și rezervelor naturale de materii prime, energie, combustibili și materiale.

În actualul context mondial, în care problemele de mediu sunt din ce în ce mai acute, problematica deșeurilor de echipamente electrice și electronice (DEEE) prezintă un interes din ce în ce mai mare, atât pentru autoritățile locale și centrale, cât și pentru simplii cetățeni. Prejudiciile aduse mediului și, implicit, asupra stării de sănătate a populației fac din gestionarea DEEE o problemă de interes major. Astfel, rezolvarea cât mai eficientă a acestei probleme ar trebui să devină o prioritate pentru orice stat civilizat. Interesul nu se datorează doar acestor probleme de mediu, a celor legate de epuizarea resurselor minerale naturale, ci și posibilității de a recupera sume mari de bani de pe urma valorificării DEEE.

Pe baza științelor ingineresti s-a dezvoltat un sistem de norme tehnice și standarde care reglementează recuperarea și reciclarea DEEE, însă o serie de condiții impuse de standardele tehnice și normele legislative au descurajat într-o oarecare măsură reutilizarea și valorificarea acestor deșeuri.

Pe de altă parte, progresul tehnologic și spiritul exacerbat de consumerism al populației au condus la o dezvoltare explozivă a producției de echipamente și gadgeturi de tip ”smart”, stimulată de o concurență acerbă în domeniu. Aceste noi dispozitive înglobează tehnologii de ultimă generație, din ce în ce mai sofisticate, dar care nu mai au timp să-și dovedească utilitatea, corecta funcționare și, mai ales, fiabilitatea, contribuind semnificativ la creșterea cantităților de DEEE rezultate.

Indiferent de generația echipamentelor ce se transformă în DEEE, acestea includ în structura lor, invariabil, plăci cu circuite imprimate (PCI), care se transformă în deșeuri de PCI (DPCI). În compoziția DPCI intră o serie materiale reciclabile precum metalele: cuprul, staniul, plumbul, fierul, nichelul, zincul și altele. De asemenea DPCI conțin materiale plastice reciclabile. Prin recuperarea acestora (metale, materiale plastice), ele pot fi reintroduse în procesul de producție. Deoarece resursele de minereuri de metale sunt limitate astăzi DEEE sunt considerate ”mine de suprafață” pentru a acoperi parțial cererea de pe piața mondială.

2. Reciclarea materialelor din DPCI

Durata de viață a echipamentelor electrice și electronice, implicit a PCI din acestea, este relativ scurtă și descrește continuu, ca rezultat al schimbărilor rapide ale caracteristicilor și performanțelor. [15, 16].

Datorită cantităților de metale pe care DPCI le prezintă, reciclarea acestora poate fi considerată cea mai bună soluție atât din punct de vedere al impactului asupra mediului, cât și din punct de vedere economic [17, 18, 19, 20].

De regulă, pentru randamente superioare de separare se aplică tehnologii mai complexe care constau în succesiunea mai multor operații: mărunțirea DPCI; separarea magnetică a componentilor feroși din amestecurile mărunțite; separarea gravitațională; separarea electrostatică și separarea magnetică a metalelor nemagnetice [21].

Tehnologiile bazate pe **Procese Pirometalurgice (PP)** utilizate pentru prelucrarea minereurilor sunt folosite și în cazul reciclării DEEE [22] inclusiv a DPCI care sunt arse într-un cuptor pentru a îndepărta materialele plastice, iar metalele se regăsesc într-un material solid sub formă preponderentă de oxizii metalici.

Procese Hidrometalurgice (PH) care în ultimele decenii, prezintă realizări extinse în recuperarea metalelor din DPCI [23], în special al metalelor de bază (MB): Cu, Fe, Ni, Zn, Sn și Pb [24]. PH sunt ușor de controlat, ecologice, implică un cost de capital redus și asigură o recuperare mai avansată a metalelor în comparație cu alte procedee [25, 26].

Procese Biologice (PB) utilizează microorganisme, cum ar fi bacteriile și ciupercile, pentru a extrage și a recupera metalele din diverse soluții apoase provenite din solubilizarea din DEEE [27, 28]. Microorganismele au capacitatea de a lega ioni metalici prezenți în mediul extern la suprafața celulară sau de a-i transporta în celulă. PB sunt încă puțin cunoscute și aplicate. Bioleșierea a fost aplicată cu succes pentru recuperarea metalelor prețioase și a cuprului din minereuri [29].

Deoarece cercetările din cadrul acestei teze de doctorat sunt centrate pe metodele electrochimice implicate în reciclarea DPCI în continuare sunt dezvoltate aspectele specifice ale **Procedeeleor Electrochimice (PE)**. De alt fel PE sunt tot mai des implicate în: prevenirea poluării mediului, monitorizarea poluanților, reciclarea deșeurilor, conversia și stocarea energiei [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. Datorită performanțelor ridicate ale tehnologiilor bazate pe procese combinate și cercetările realizate în cadrul acestei teze de doctorat au fost orientate în această direcție.

3. Concluziile studiului bibliografic

Pe baza datelor de literatură producția globală de DEEE a ajuns la zeci de milioane de tone. Se estimează că aproximativ 35% din DEEE sunt colectate din UE. Datorită concentrațiilor ridicate de metale din aceste deșeuri ele sunt considerate "mine urbane" devenind o sursă secundară, de materii prime (metalice). Din aceste motive PP, PH, PB sunt astăzi prezente în tehnologiile reciclare a DEEE adesea fiind preferate tehnologii hibride prin combinarea celor de mai sus și prin implicarea PE.

II. Contribuții personale

Documentarea bibliografică prezentată în prima parte a tezei a fost realizată cu scopul de a stabili direcțiile de cercetare originale.

De menționat că aceste cercetări originale au făcut parte dintr-un proiect complex denumit: Tehnologii inovative pentru recuperarea avansată a materialelor din deșeuri de echipamente informatice și de telecomunicații (PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0652, Contractul de finanțare nr. 84PCCDI / 2018), coordonat de Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca (UTCN) având parteneri: Universitatea Babeș Bolyai (UBB), INCDO-INOE 2000 Filiala Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică (IC-INOE), Universitatea "1 Decembrie 1918" din Alba-Iulia (UAB), Universitatea Tehnică Gheorghe-Asachi Iași (UTIASI) și Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie (ICECHIM).

Concret teza de doctorat conține rezultatele obținute de noi în cadrul Proiectului Component al UBB: Tehnologii electrochimice și chimice eficiente și ecologice pentru recuperarea avansată a materialelor din deșeuri de plăci cu circuite imprimate (DPCI), provenite din echipamente informatice și de telecomunicații.

Principalele obiective ale cercetărilor originale dezvoltate în continuare au fost:

- Stabilirea condițiilor de solubilizare a metalelor de pe DPCI și modalitățile de regenerare a soluțiilor de leșiere în paralel cu electrodepunerea galvanostatică a metalelor solubilizate;
- Modelarea transportului de masă intensificat într-un reactor electrochimic tubular;
- Recuperarea selectivă a Cu, Sn și Pb în regim potențiostatic din soluțiile rezultate de la solubilizarea metalelor de pe DPCI;
- Optimizarea preparării și regenerarea electrochimică a soluțiilor de leșiere;
- Recuperarea selectivă a Fe, Ni și a Zn din soluțiile rezultate după prealabila extragere electrochimică a Cu, Sn și Pb;
- Optimizarea procesului de solubilizare a metalelor din DPCI prin generarea on-site a HBr.

Toate aceste obiective ar permite elaborarea unei tehnologii ecologice și originale de reciclare a metalelor Cu, Sn, Pb, Fe, Ni și Zn din deșeuri de echipamente informatice și de telecomunicații și integrarea ei într-o le economie circulară și asigurarea unei dezvoltării durabile.

4. Condiții experimentale generale

Pentru realizarea experimentelor și interpretarea datelor obținute au fost proiectate standuri experimentale adecvate echipate cu aparatură achiziționată din comerț sau realizată prin manufacturare. Principalele echipamente utilizate sunt: Potențiostat / Galvanostatul DXC236, Potențiostat / Galvanostatul DXC240, Analizoarele multi-parametru Consort C863 Senzorii electrochimici (de pH pentru ORP și electrozi de referință), Spectrometrul de absorbție atomică AVANTA PM, pompe și calculatoare echipate cu plăci de achiziție de date. Detaliile sunt prezentate în debutul fiecărui capitol (vezi. Cap. 5-12).

Tehnici experimentale utilizate sunt: Tehnici electrochimice bazate măsurători de voltametrie (Voltametrie liniară și ciclică, Voltametrie hidrodinamică cu baleiaj liniar sau ciclic de potențial) sau electroliza în regim potențiostatic și galvanostatic. Determinările cantitative ale diferitelor specii au fost realizate prin spectrometria de absorbție atomică (în flacără, în cuptor de grafit sau cu plasma cuplată inductiv). Tehnici electrochimice de analiză și monitorizare au cuprins: pH-metria, măsurarea potențialelor raportate la un electrod de referință și conductometria. Soluțiile apoase au fost obținute de la caz la caz utilizând apa distilată și reactivi p.a. sau chimic puri.

Pentru marea majoritate a experimentelor derulate pe parcursul elaborării prezentei teze de doctorat, controlul echipamentelor și achiziția datelor experimentale s-au realizat prin intermediul unor calculatoare echipate cu plăci de achiziție de date produse de National Instruments (SUA) și utilizând software-ul LabView 8.5 elaborat de aceeași companie. Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului ORIGIN 2018 (OriginLab Corporation, USA) și Excel (Microsoft, USA).

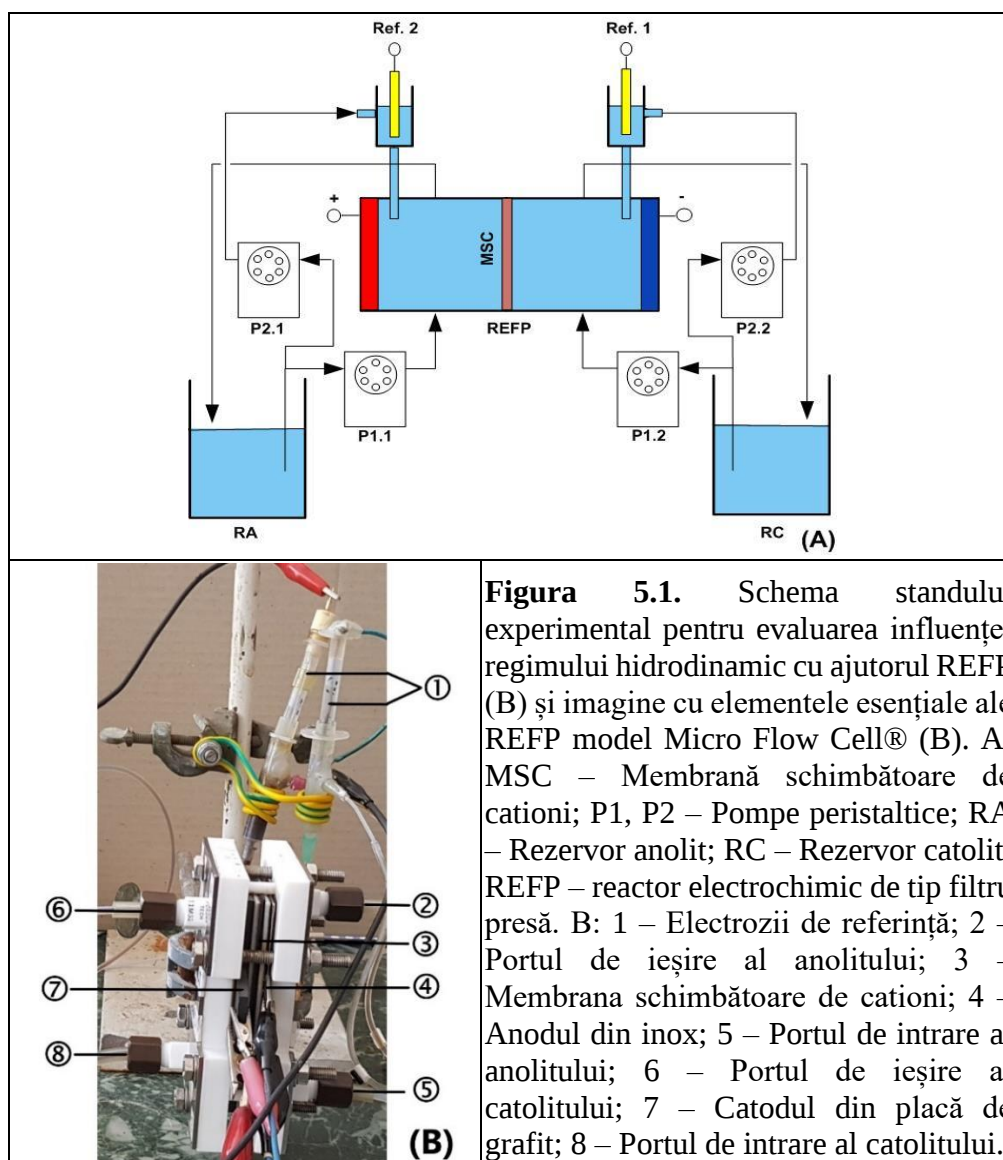
5. Teste preliminare privind regenerarea soluției de leșiere în paralel cu leșierea MB și electrodepunerea galvanostatică a metalelor leșiate

Majoritatea studiilor anterioare derulate în cadrul colectivului de cercetare ce au vizat recuperarea electrochimică a MB din DPCI [32 - 35] au propus și testat configurații ce au presupus ca un electrolit unic să parcurgă secvențial (în serie) (i) reactorul chimic de leșiere →

(ii) compartimentul catodic al REC (pentru electro-extracția metalelor leșiate) → (iii) compartimentul anodic al REC (pentru regenerarea soluției de leșiere).

În contrast cu abordările menționate anterior, pe parcursul cercetărilor curente, s-a decis o abordare diferită, ce a presupus separarea completă a fluxurilor de electrolit din circuitul anodic și catodic și evaluarea principalilor parametri de performanță în noile condiții.

Înainte de testarea tandemului REC – RCL, am considerat imperios necesară evaluarea influenței regimului hidrodinamic și a potențialelor impuse electrozilor asupra densității de curent rezultate prin REC. Schema standului experimental utilizat în acest sens este prezentată în Figura 5.1.A, alături de o fotografie detaliată cu elementele constructive ale REFP (v. Figura 5.1.B) model Micro Flow Cell® (Electrocell, Danemarca).



Standul experimental pentru testele preliminare de leșiere simultană cu regenerare a soluției de leșiere și electrodepunerea metalelor utilizat pentru aceste teste preliminare include, ca element esențial, așa cum este indicat în schema din Figura 5.2.A și imaginea din Figura 5.2.B, un REC de tip tanc compartimentat (RETC) din polipropilenă cu un volum total de 1 L (7 în Figura 5.2.B).

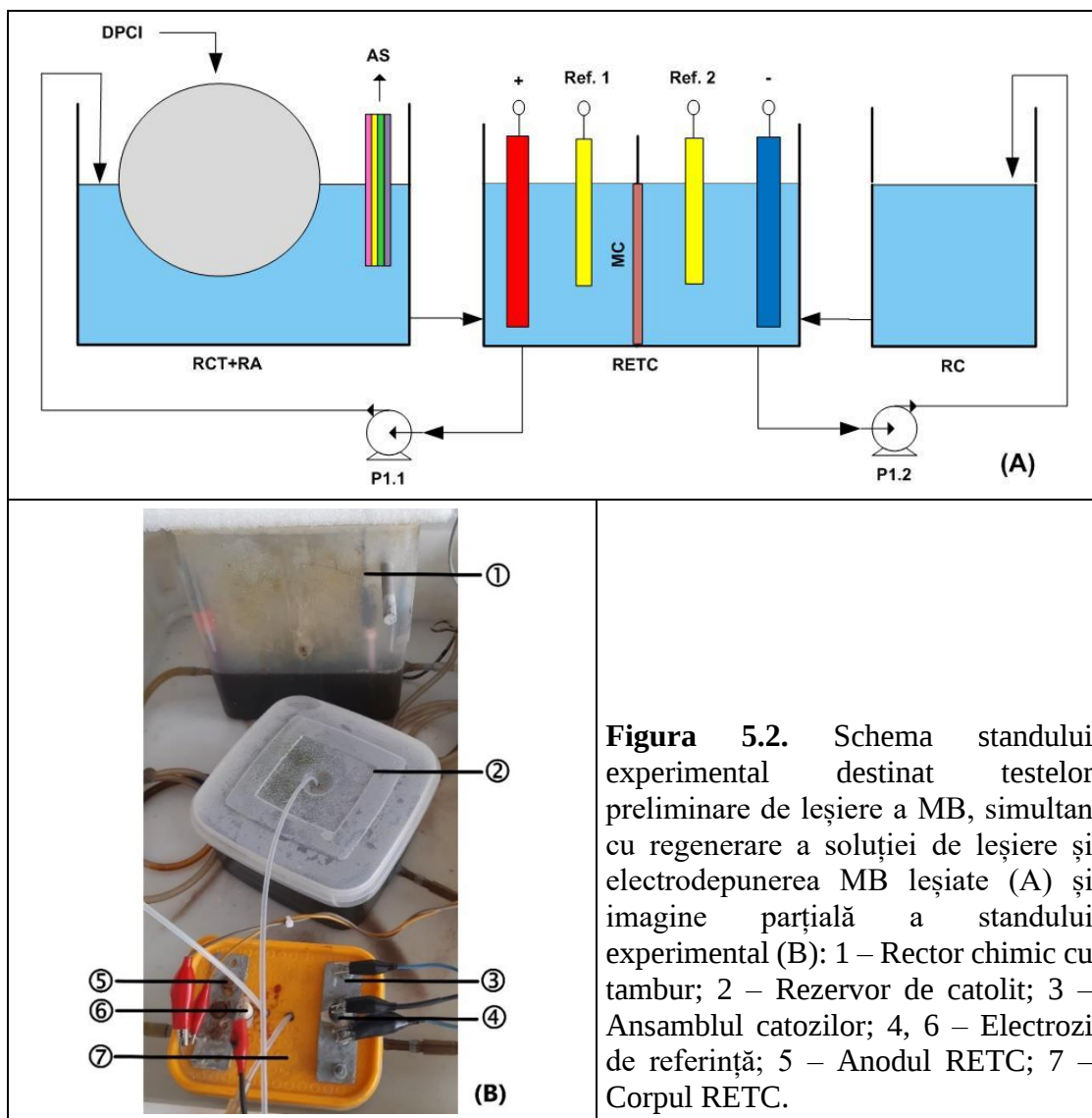


Figura 5.2. Schema standului experimental destinat testelor preliminare de leșiere a MB, simultan cu regenerare a soluției de leșiere și electrodepunerea MB leșiate (A) și imagine parțială a standului experimental (B): 1 – Rector chimic cu tambur; 2 – Rezervor de catolit; 3 – Ansamblul catozilor; 4, 6 – Electrozi de referință; 5 – Anodul RETC; 7 – Corpul RETC.

Decizia de a utiliza sistemul brom-bromură în procesul propus pentru recuperarea electrochimică a tuturor materialelor din DPCI se bazează pe faptul că, în contact cu o soluție ce conține ioni bromură, bromul elementar formează un complex solubil, conform reacției:



În acest fel, se evită disconfortul și pericolele generate de tendința accentuată de vaporizare a bromul elementar. În continuare, la nivelul RCT, bromul elementar sau sub forma

complexului $[Br_3]^-$ are capacitatea de a oxida majoritatea MB prezente în DPCI, în conformitate cu următoarele reacții generale:



Pe parcursul derulării procesului de leșiere, odată cu apariția ionilor Fe^{3+} și Cu^{2+} în soluție, aceștia pot oxida metale mai electronegative, inclusiv proprii atomi metalici, conform reacțiilor generale următoare:



Chiar dacă $CuBr$ este insolubilă în soluții apoase simple, în prezența unei concentrații semnificative de ioni Br^- , ionul Cu^+ este complexat, generând serie de specii solubile, conform ecuației generale:



Conform aranjamentului experimental descris în Figura 5.2, în paralel cu procesul de leșiere, soluția rezultată, îmbogățită cu ioni ai MB dizolvate în RCT, este recirculată prin CoA a RETC, unde are loc regenerarea electrochimică a puterii oxidative a soluției de leșiere grație următoarelor procese:



unde, în funcție de starea de oxidare a ionului de Cu și de concentrația ionilor de bromură, m poate lua valori cuprinse între 2 și 4 [39]. În mod particular, considerând condițiile concrete în care s-au derulat experimentele ($[Br^-]$ de circa 2,5 M), ionul cupros se găsește preponderent în complecși cu $m = 2$ și 3, iar ionul cupric sub formă de complecși cu $m = 3$ și 4.

În mod excepțional, dacă RETC este exploatat inadecvat, la nivelul CoA poate demara procesul secundar nedorit de oxidare a apei, conform ecuației:



În condițiile menținerii unei concentrații ridicate a ionilor de Cu în catolit și dacă RETC este exploatat adecvat, în CoC al acestuia se derulează, preponderent, procesul de electrodepunere a Cu metalic, conform reacției:



Dacă RETC este exploatat inadecvat (densitate excesivă de curent) sau concentrația ionilor de Cu este foarte redusă, este favorizată electrodepunerea altor MB leșiate, conform reacției generale:



acest proces secundar nedorit conducând la impurificarea depozitelor de Cu obținute.

Au fost evaluați principalii parametri electrochimici medii și cei de performanță ai procesului global, rezultatele obținute pentru 4 experimente (Exp.05.01 ÷ Exp.05.04) fiind comparate în cadrul Tabelului 5.3, în care: indicele „M” (ex. $X_{Y, M}$) indică valoarea medie a parametrului X_Y ; m_{DEP} reprezintă masa totală a fiecărui depozit catodic obținut iar indicii „A” și „C” corespund parametrilor de performanță asociați proceselor anodice, respectiv, catodice;

Tabelul 5.3. Valorile medii ale parametrilor electrochimici și de performanță asociate celor 4 experimente preliminare vizând regenerarea soluției de leșiere în paralel cu leșierea MB și electrodepunerea galvanostatică a metalelor leșiate.

Experiment	Exp.05.01	Exp.05.02	Exp.05.03	Exp.05.04
$I_{EL, M} \text{ (A)}$	2,00	1,99	2,99	4,00
$m_{\text{DEP}} \text{ (g)}$	14,97	58,87	51,75	61,59
$i_{CE, M} \text{ (A/dm}^2\text{)}$	2,04	2,03	3,05	4,08
$E_{EL, M} \text{ (V)}$	0,942	0,998	1,091	1,339
$E_{CE, M} \text{ (V)}$	-0,263	-0,285	-0,237	-0,429
$U_{B, M} \text{ (V)}$	3,768	3,765	5,255	8,525
pH_M	0,03	0,05	0,01	0,01
$ORP_M \text{ (V)}$	0,427	0,403	0,392	0,475
$r_{F, A} \text{ (\%)}$	272,0	92,9	96,3	59,7
$r_{F, C} \text{ (\%)}$	72,5	95,8	87,6	32,5
$W_{S, A} \text{ (kWh/t)}$	148	385	518	1356
$W_{S, C} \text{ (kWh/kg)}$	2,47	1,66	2,53	11,07

Rezultatele obținute indică faptul că similitudinea anolitului și catolitului permite înlocuirea reciprocă a acestora, operațiune benefică și pentru evitarea riscului de saturare a anolitului și epuizare a catolitului; iar separarea totală a fluxului anodic de electrolit de cel catodic și impunerea unor parametri de operare rezonabili ($i_{EL} = 100 \div 300 \text{ A/m}^2$) determină obținerea unor valori foarte avantajoase ale randamentelor faradaice și ale consumurilor specifice de energie electrică, net superioare valorilor obținute anterior [40, 41].

6. Măsurători experimentale și modelarea transportului de masă intensificat pe RET

Rezultatele ce vor fi prezentate în acest capitol vizează optimizarea procesului de electrodepunere a metalelor prin intensificarea transportului de masă la suprafața electrodului. Tehnica experimentală cea mai des folosită pentru studiul transportului de masă în procesele electrochimice este cea a EDR (vezi cap.4).

Deoarece utilizarea EDR pentru intensificarea transportului de masă în RE din instalații industriale nu este fezabilă a fost proiectat și utilizat un nou RE care asigură un transport de masă intensificat denumit în continuare reactor electrochimic tubular (RET). Astfel RET a fost testat cu soluții sintetice în vederea evaluării fezabilității utilizării sale pentru electrodepunerea cuprului din soluțiile rezultate în urma procesării DPCI.

Schema standului experimental este prezentată în Figura 6.1. și cuprinde RET, reactorul chimic cu tambur (RCT), rezervoarele de catolit (RC) și de anolit (RA) cu sistemele de senzori aferente (AS1) respectiv (AS2) și pompele de recirculare P1 și P2. Detalii constructive ale RET sunt prezentate în Figura 6.2 (A-C). Dimensiunile RET sunt: lungimea totală 38,5 cm, diametrul tubului exterior din polipropilenă (PP) este 4,64 cm iar al tubului interior 3.20 cm.

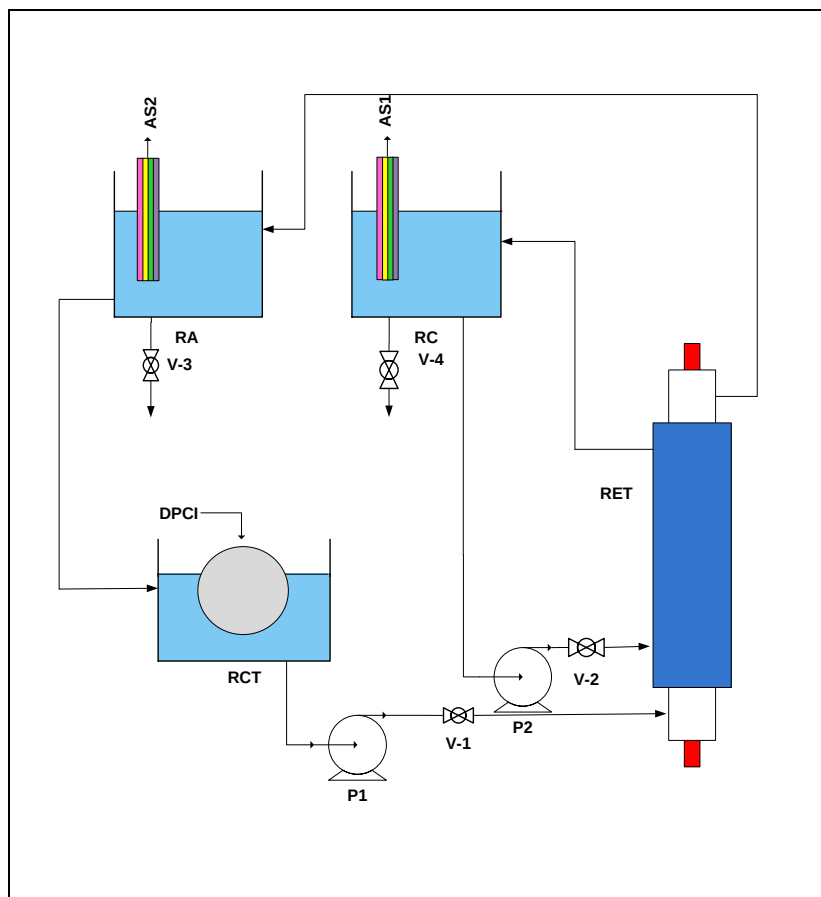


Figura 6.1. Instalația proiectată pentru determinarea parametrilor transportului de masă în RET.

Strict pentru măsurătorile legate de transportul de masă în RET s-a folosit o configurație necompartimentată a RET (Figura 6.3.) iar soluția sintetică ($0.5 \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) identică cu cea folosită pentru măsurătorile pe EDR. Această soluție a fost recirculată din rezervorul de electrolit (RE). Tehnica experimentală aplicată a fost voltametria hidrodinamică cu baleiaj ciclic de potențial (VHBCP). De asemenea precizăm că s-au utilizat

o folie de cupru atât în confecționarea catodului cât și a anodului asigurând reproductibilitatea și acuratețea măsurărilor fără riscul de modificare a concentrației ionilor de Cu.

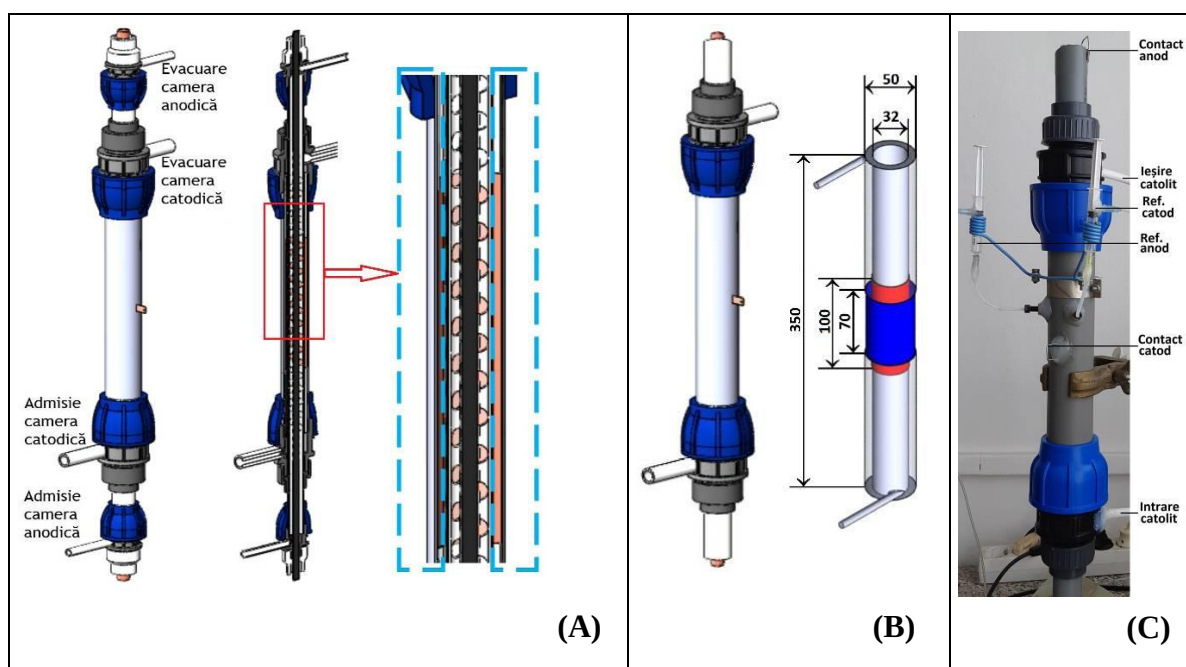


Figura 6.2. Detalii constructive ale RET. (A) – Secțiune transversală a RET; (B) – Schema RET simplificat; (C) – Imagine a reactorului electrochimic tubular.

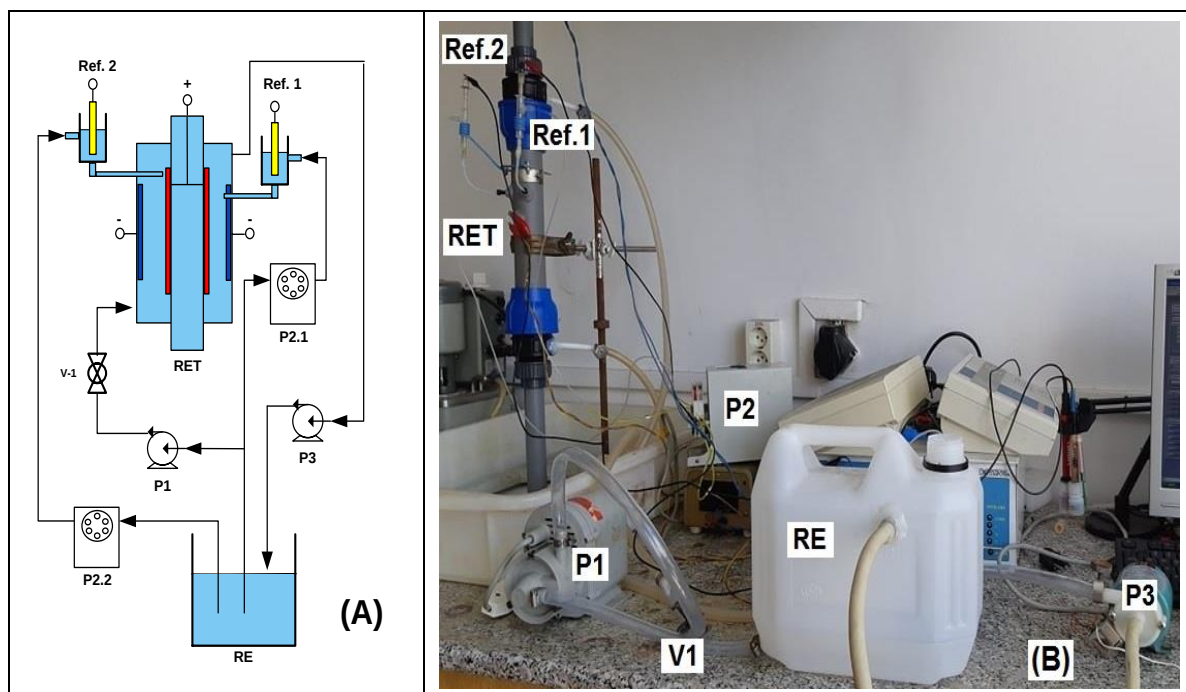


Figura 6.3. Schema instalației experimentale RET (A) și o imagine a instalației experimentale (B).

Pe baza tuturor rezultatelor experimentale prezentate anterior, în colaborare cu Universitatea Tehnică din Cluj Napoca s-a demarat procesul de modelare și optimizare a RET. Modelarea profilului de curgere al electrolitului prin RET a dus la concluzia că pentru dimensiunile RET precizate (vezi Figura 6.2) și debite ale electrolitului cuprinse între 1 și 3,75 L/min ($0,06 \div 0,225 \text{ m}^3/\text{h}$), profilul de curgere la nivelul electrozilor dispuși la mijlocul înălțimii reactorului este de tip piston, cu o componentă tangențială neglijabilă [42, 43]. Din această cauză, pentru o soluție ce conține mai puțin de 10 g/L Cu, chiar dacă înălțimea catodului este de doar 7 cm, de-a lungul lui are loc, așa cum se vede în Figura 6.8., o modificare semnificativă a concentrației de ioni de Cu și, implicit, o creștere semnificativă a grosimii stratului de difuzie (δ).

Având acest nou set de date dimensionale, s-a revenit la procesul de modelare și optimizare a RET sub aspectul debitului de electrolit din compartimentul catodic. După mai multe simulări numerice s-a ajuns la concluzia că, folosind un debit al electrolitului de 1500 L/h (25 L/min) și o concentrație a ionilor de Cu dizolvat la intrarea în RET de 410 mol/m^3 (26 g/L sau 0,41 M), electrodepunerea Cu se realizează uniform și selectiv, fără a exista diferențe semnificative ale densității de curent de-a lungul înălțimii electrodului.

Cercetările legate de separatorul interpolare au urmărit realizarea unui material cu proprietăți adecvate și mai ales o conductivitate electrică ridicată.

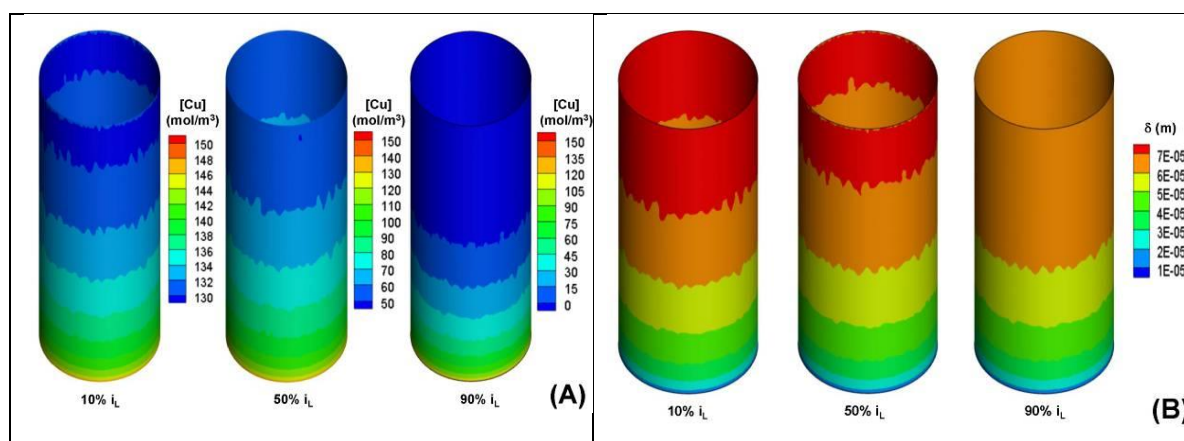


Figura 6.8. Rezultatele simulării numerice privind evoluția concentrației de ioni de Cu (A) și a grosimii stratului de difuzie (B) în RET la diferite fracții din densitatea de curent limită (i_L), pentru o concentrație de intrare de 150 mol/m^3 Cu, un debit al electrolitului de 3.83 L/min și o valoare a i_L de 420 A/m^2 .

Din aceste motive cercetarea noastră a fost orientată spre caracterizarea unor membrane ceramice (MC) din dotarea laboratorului nostru dar și a unora realizate în cadrul laboratorului. Astfel au fost testate: Faianță tip Elveția (FE), Faianță Neglazurată (FN), Faianță S (FS). De asemenea au fost realizate în laborator și teste MC din: Barbotină tip Faianță (BF), Barbotină

tip Gresie (BG), Barbotină tip faianță albă (BFA), Materie primă-pudră (MP-P), Materie primă-EDR (MP-EDR) și Material ceramic solid (MCS).

Măsurătorile rezistenței ohmice a MC s-au realizat la intensitate de curent de 0,15 A. Prin testele utilizând aceeași soluție în ambele compartimente (fond electrolitic (FE): 2 M KBr + 0,5 M. HBr și soluție de leșiere (SL)) s-au obținut datele prezentate în Tabelul 6.3. în care: G – grosimea MC, R – rezistența ohmică a MC și σ este conductivitatea electrică a membranei.

Tabelul 6.3. Parametrii măsurătorilor rezistenței ohmice a MC pe FE și pe SL.

Nr. crt.	Denumire	G (cm)	R _{FE} (Ω)	σ_{FE} (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	R _{SL} (Ω)	σ_{SL} (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
1.	Faianță tip Elveția (FE)	0,55	19,84	0,17	29,76	0,114
2.	Faianță Neglazurată (FN)	0,41	63,96	0,04	-	-
3.	Gresie Glazurată tip S (GS)	0,37	-	-	61,52	0,037
4.	Faianță S (FS)	0,64	41,88	0,09	107,79	0,037
5.	Barbotină tip Faianță (BF)	0,36	39,17	0,06	42,54	0,051
6.	Barbotină tip Gresie (BG)	0,32	36,34	0,05	35,92	0,058
7.	Barbotină tip faianță albă (BFA)	0,37	7,20	0,32	7,75	0,302
8.	Materie primă-pudră (MP-P)	0,41	12,78	0,20	19,08	0,132
9.	Materie primă-EDR (MP-EDR)	0,35	7,75	0,28	10,45	0,212
10.	Material ceramic solid (MCS)	0,36	137,14	0,02	137,64	0,016

Ulterior, s-au efectuat teste și pe soluțiile rezultate din leșierea metalelor expuse din 10 plăci de bază [44, 45].

Pe baza testelor efectuate cu RET s-au stabilit parametrii transportului de masă și cei ai procesului de electrod ce au fost apoi utilizați în modelarea și optimizarea numerică. În final s-au stabilit dimensiunile RET, poziționarea electrozilor în acesta astfel în cât să se asigure un flux perfect dezvoltat iar curgerea de tip piston a fost înlocuită cu o curgere elicoidală uniformă pe toată înălțimea catodului.

Realizarea și testarea de MC obținute din materii prime ieftine a demonstrat că cele puse în operă din barbotină tip faianță albă (BFA) au conductivității electrice de maxime pe fond electrolitic (0,316 Ω⁻¹cm⁻¹), respectiv pe soluția de leșiere (0,302 Ω⁻¹cm⁻¹).

7. Cercetări privind electrodepunerea selectivă și intensivă a Cu în regim galvanostatic din soluții reale de leșiere

Așa cum au demonstrat rezultatele prezentate în Capitolul 5, utilizarea unui sistem de reciclare a MB din DPCI permite leșierea acestora în paralel cu regenerarea electrochimică soluției de leșiere și electrodepunerea metalelor leșiate. Pornind de la acest nivel, am considerat

absolut necesar să investigăm măsura în care, în prima etapă a procesului de reciclare, este posibil ca regenerarea electrochimică soluției de leșiere să se deruleze având ca proces complementar obținerea directă a unui depozit de Cu de înaltă purtate, care să poată fi valorificat cu beneficii financiare maxime.

În continuare, pentru testele efective privind electrodepunerea selectivă și intensivă a Cu în regim galvanostatic din soluții reale de leșiere a fost concepută și asamblată o instalație dedicată, a cărei schemă și fotografie sunt prezentate în Figura 7.1. Elementul principal al noului stand experimental a fost reprezentat de REC cu un volum de 1 L confectionat din polipropilenă. REC a fost echipat cu un EL (pe post de catod) de tip placă cu dimensiunile de 2 cm x 2 cm, confectionat din tablă SS 316 cu grosimea de 0,2 mm, iar fața EL neexpusă către CE a fost izolată. Pentru acest set de măsurători, a fost preparat 1 L de soluție de bază (SB) care a fost plasată peste 2 kg de DPCI, decantată și ajustată la pH -0,8 cu HBr 47%. În urma acestui tratament, concentrațiile metalelor de interes din soluție, determinate prin SAAF, au fost: Cu – 12 g/L; Sn – 6,9 g/L; Pb – 4,4 g/L; Zn – 9 g/L; Fe – 5,6 g/L; Ni – 0,8 g/L. Din această soluție a fost prelevat un volum de 400 mL, care a fost transvazat în REC pe post de electrolit.

Rezultatele testelor efectuate prin CPG privind electrodepunerea intensivă și selectivă a Cu din soluții reale de leșiere, la valori ale curentului impus prin electrodul de lucru (I_{EL}) de -80, -160, -240, -320 și -400 mA sunt prezentate în Tabelul 7.2, respectiv compoziția depozitelor în Tabelul 7.3.

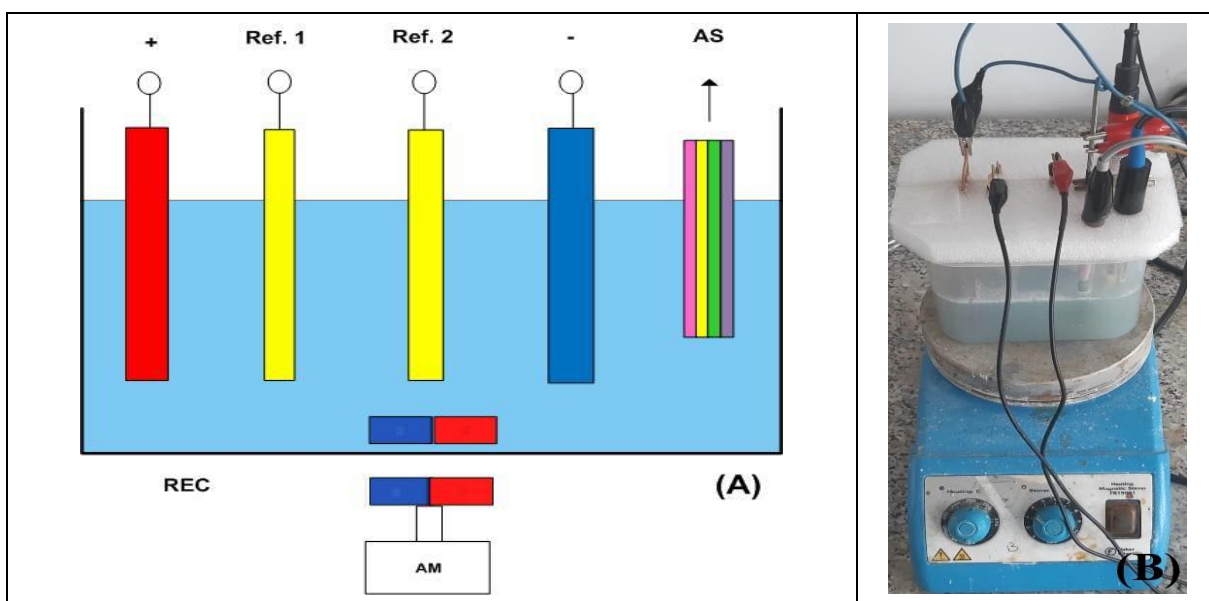


Figura 7.1. Schema simplificată a standului experimental pentru studierea procesului de electrodepunere selectivă intensivă a Cu din soluții reale de leșiere (A) și imagine a instalației de electrodepunere intensivă a Cu (B).

Tabelul 7.2. Rezultatele obținute și parametrii experimentali utilizați pe parcursul testelor de electrodepunere intensivă și selectivă a Cu din soluții de leșiere reale [44].

Test	Depozit	I_{EL} (mA)	t (min)	i_{EL} (A/m ²)	r_F (%)	W_s (kWh/kg)	$E_{EL, M}$ (V/Ref)	ORP_M (V)
T07.01	D07.01	-400	127	1000	50,5	0,389	-0,363	0,047
T07.02	D07.02	-320	158	800	54,6	0,292	-0,346	0,031
T07.03	D07.03	-240	211	600	92,8	0,133	-0,343	0,020
T07.04	D07.04	-160	316	400	90,8	0,105	-0,311	0,018
T07.05	D07.05	-80	316	200	89,0	0,086	-0,287	0,032

Tabelul 7.3. Conținutul procentual de metale în depozitele obținute prin electrodepunerea intensivă și selectivă a Cu din soluții reale de leșiere [44].

Depozit	Cu (%)	Sn (%)	Pb (%)	Fe (%)	Ni (%)	Zn (%)	Ag (%)
D07.01	98,93	0,60	0,10	0,01	0,02	0,21	0,10
D07.02	99,40	0,21	0,05	0,01	0,01	0,21	0,08
D07.03	99,67	0,09	0,03	0,00	0,00	0,15	0,05
D07.04	99,47	0,16	0,04	0,02	0,01	0,22	0,05
D07.05	99,68	-	0,04	0,01	0,00	0,22	0,04

Datele obținute pentru electroextracția selectivă a Cu în regim galvanostatic arată clar că acest proces poate fi în paralel cu regenerarea anodică soluțiilor de leșiere bazate pe sistemul KBr/HBr/Br₂.

Rezultatele experimentale descrise în acest capitol au fost diseminate sub forma unui poster, prezentat la o manifestare științifică internațională, specifică domeniului chimiei și ingineriei chimice [46], precum și sub forma unui articol ISI [44].

8. Recuperarea selectivă a Cu, Sn, Pb în regim potențiostatic

În continuarea firească a cercetărilor s-a testat un nou protocol pentru electroextracția potențiostatică selectivă a Cu și a aliajelor de Sn și Pb. Scopul principal al cercetării a fost de a evalua fezabilitatea extracției complete a acestor metale din soluțiile de leșiere bazate pe sistemul KBr/HBr/Br₂. Acest protocol original a constat dintr-o primă etapă de electro-extracție potențiostatică selectivă a Cu, urmată de o etapă intermediară de reducere a concentrației ionilor de Cu prin cementarea acestora pe Sn metalic, iar ultima etapă a constat în electrodepunerea efectivă a aliajelor de Sn și Pb.

Experimentele de electrodepunere potențiostatică selectivă a Cu și a aliajelor de Sn și Pb au fost efectuate într-o instalație a cărei schemă simplificată este prezentată în Figura 8.1, elementele principale incluse în standul experimental fiind reprezentate de un RETC din

polipropilenă cu volumul de 1 L divizat cu o membrană ceramică poroasă (MC), un RA din polipropilenă cu volumul de 2 L și o pompă de tip Medorex TC pentru recircularea anolitului.

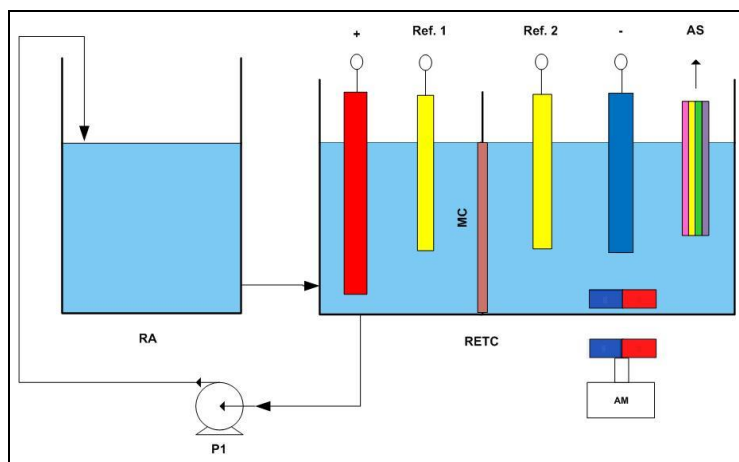


Figura 8.1. Schema simplificată a instalației experimentale pentru testele de electroextracție selectivă lentă în regim potențiostatic a Cu, Sn și Pb din soluțiile reale de leșiere.

În urma testelor efectuate, am concluzionat că electrodepunerea selectivă a aliajelor Sn-Pb, în mod potențiostatic, din soluții reale de leșiere cu conținut extrem de scăzut de Cu, reprezintă o tehnologie fezabilă, eficientă și rentabilă pentru recuperarea avansată a Sn și Pb din DPCI.

Corelând parametrii evaluați pe parcursul experimentelor referitoare la electrodepunerea selectivă, în regim potențiostatic, a Cu și a aliajelor Cu și Sn-Pb din soluția reală de leșiere bazată sistemului KBr/HBr/Br₂, am ajuns la concluzia că tehnologiile propuse și testate sunt perfect fezabile, permițând, în comparație cu alte procese de reciclare mai puțin ecologice și eficiente citate în literatură, obținerea unor depozite de înaltă calitate și puritate, cu o valoare comercială ridicată.

Rezultatele experimentale descrise în acest capitol au fost diseminate sub forma unui articol ISI [45], precum și sub forma unui poster, prezentat la o manifestare științifică internațională, specifică domeniului chimiei și ingineriei chimice [47].

9. Recuperarea Cu din DPCI dezecchipate

Conform datelor de literatură [30 - 38] și a rezultatelor proprii (v. Cap. 5), recuperarea MB expuse de pe DPCI folosind sistemul de leșiere KBr/HBr/Br₂, permite înlăturarea totală și nealterată a componentelor electronice și de conectică de pe plăci, fracțiunea rămasă fiind alcătuită exclusiv din 3 componente: Cu electrolitic (sub formă de trasee), fibră de sticlă și rășină epoxidică. Din păcate, o masă semnificativă de Cu (cuprinsă între 5 și 10% din masa totală a DPCI) este inaccesibilă procesului de leșiere, fiind înglobată în structura DPCI sau

acoperită de masca de sudură (solder mask). Pentru a rezolva această problemă, am propus o soluție originală, ce constă din trei etape: (i) măcinarea DPCI dezechipate (DPCID) și obținerea unei pulberi de DPCID măcinate (PDPCIDM); (ii) leșierea, din PDPCIDM, a Cu devenit astfel accesibil, folosind un sistem de leșiere extrem de ieftin și accesibil și care poate fi activat prin simpla barbotare de aer și (iii) recuperarea Cu ultra-pur prin electrodepunere, în paralel cu regenerarea pH-ului soluției de leșiere.

Schema simplificată a unei instalații propuse pentru implementarea ultimelor două etape descrise anterior este prezentată în Figura 9.1.

În linii mari, instalația ar include un reactor chimic cu tambur (RCT) în care se introduce PDPCIDM și soluția de leșiere (SL) preluată cu pompa P1 din rezervorul soluției de leșiere (RSL). Pe parcursul etapei de leșiere, capacitatea oxidativă a SL este menținută prin barbotare de aer în RSL (sau în RCT), după care o parte din Cu dizolvat este extras prin electrodepunere la nivelul CoC al RETC (divizat cu o MSC). Simultan cu electroextracția excesului de Cu are loc și o regenerarea a pH-ului SL grație protonilor ce provin CoA al RETC prin intermediul MSC.

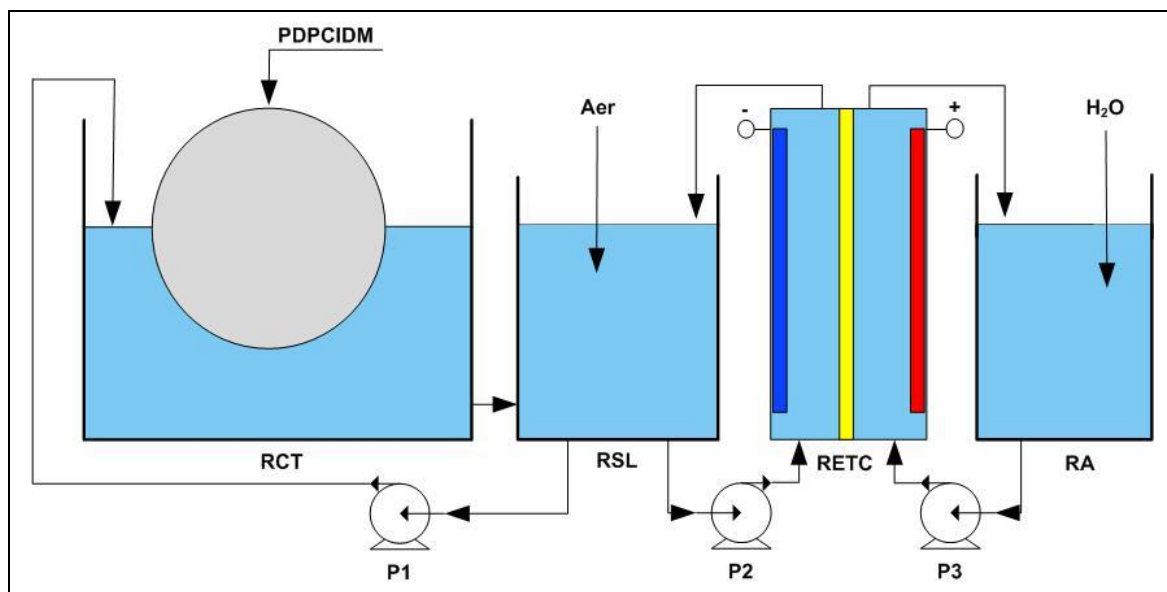


Figura 9.1. Schema propusă pentru instalația de recuperare a Cu din PDPCIDM.

Pentru extracția eficientă și profitabilă a Cu din PDPCIDM, se poate utiliza un sistem de leșiere complexant pe bază de materii prime extrem de ieftine și accesibile (H_2SO_4 , $CuSO_4$ și $NaCl$).

Acest sistem a permis o solubilizare eficientă și completă a Cu fără a afecta integritatea matricei compozite pe bază de rășină epoxidică și fibre de sticlă și fără a impurifica fracția rezultată cu urme de MB sau alți compuși. Prin urmare, succesiunea de operații și procese

propusă poate oferi o soluție integrată, eficientă și ecologică pentru valorificarea Cu ne-expus din DPCI, fiind aplicabilă în scenarii industriale sustenabile și cu potențial de scalare.

Rezultatele cercetărilor descrise în cadrul acestui capitol au fost valorificate sub forma unei cereri de brevet [48], iar coroborarea lor cu cele prezentate în capitolele anterioare a permis diseminarea lor și sub forma a două participări la manifestări științifice din domeniul inventicii și inovării [49, 50].

10. Prepararea și regenerarea electrochimică a soluțiilor de leșiere și de neutralizare

Așa cum s-a prezentat deja în capitolele anterioare utilizarea sistemului redox $\text{KBr}/\text{HBr}/\text{Br}_2$ regenerabil electrochimic reprezintă o alternativă fezabilă și avantajoasă pentru recuperarea metalelor din DPCI [51].

Standul experimental utilizat pentru regenerarea electrochimică a soluțiilor de leșiere este prezentat în Figura 10.1.

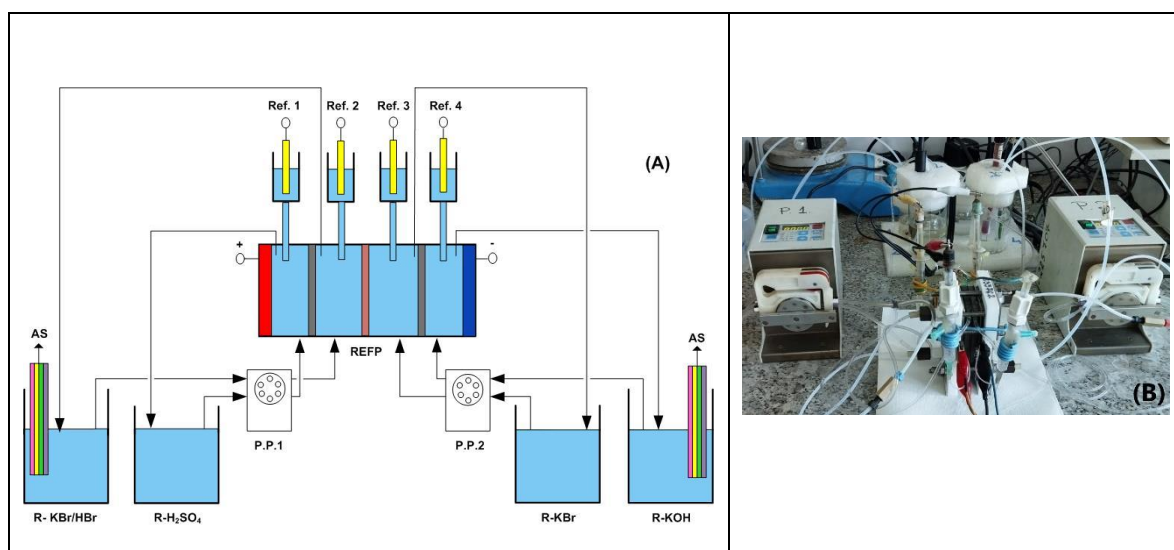


Figura 10.1. Schema simplificată a standului experimental pentru regenerarea electrochimică a soluțiilor de leșiere, (A) și imaginea instalației experimentale (B).

Reactorul electrochimic de tip filtru presă (REFP), (MicroFlowCell®), este alcătuit din 4 compartimente având fiecare propriul electrod de referință de tip $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{SAT}}$ (Ref.1-4) pentru monitorizarea potențialului.

Au fost realizate 3 teste electrochimice complexe în regim galvanostatic: Test 10.01. la 1A, Test 10.02 la 2A și Test 10.03 la 4A 10.3 (vezi Figura 10.2.) fiecare structurat în etape secvențiale cu durată uniformă de 10 minute. Testele efectuate la 1 A și 2 A au avut o durată totală de 110 minute, acoperind integral cele 11 etape de câte 10 minute. În schimb, testul

desfășurat la 4 A a fost întrerupt la 70 de minute, din cauza atingerii limitei superioare de detecție a sistemului de măsurare a conductivității.

Pe baza datelor experimentale obținute s-au evaluat valorile indicatorilor parametrilor de performanță ai procesului: randamentul de curent (r_F), consumul specific de energie (W_S) și concentrația HBr respectiv a KOH (vezi detalii în [Error! Bookmark not defined.]) prezentate pentru HBr în Tabelul 10.1. iar indicii „A” și „f” indică faptul că termenii corespunzători reprezintă valorile medii sau finale, calculate pentru întregul experiment, respectiv la finalul acestuia.

Tabelul 10.1. Valorile medii sau finale ale parametrilor de performanță pentru electrosinteza HBr prin electrodializă folosind REFP cu 4 compartimente.

Test	i kA/m ²	$r_{F,HBr,A}$ %	$W_{S,HBr,A}$ kWh/kg	$PR_{HBr,A}$ kg/(m ² *h)	$C_{M,HBr,f}$ M	pH _f
T10.01	1	63,4	27,5	1,89	0,43	-0,81
T10.02	2	62,4	36,0	3,76	0,74	-1,25
T10.03	4	71,0	40,1	8,55	0,77	-1,20

Se constată din Tabelul 10.1. că o creștere de patru ori a densității de curent (i) conduce la o productivitate medie de peste 4,5 ori mai mare ($PR_{HBr,A}$) și o îmbunătățire ușoară a randamentului faradaic mediu ($r_{F,HBr,A}$), în timp ce consumul specific mediu de energie ($W_{S,HBr,A}$) a crescut cu doar 31,5%.

Datele similare obținute pentru de electrosinteza KOH prin electrodializă sunt prezentate în Tabelul 10.2.

Tabelul 10.2. Valorile medii sau finale ale parametrilor de performanță pentru electrosinteza KOH prin electrodializă.

Test	i A/m ²	$r_{F,KOH,A}$ %	$W_{S,KOH,A}$ kWh/kg	$PR_{KOH,A}$ kg/(m ² *h)	$C_{M,KOH,f}$ M	λ_f mS/cm	T_f °C
T10.01	1000	58,82	21,15	1,210	0,466	125,3	28,09
T10.02	2000	58,97	25,94	2,453	0,824	189,5	32,58
T10.03	4000	70,16	28,99	5,834	0,893	200,8	42,70

Evoluția parametrilor de performanță pentru electrosinteza KOH prin electrodializă este foarte asemănătoare cu cea HBr, cele mai bune rezultate obținându-se la cel mai înalt nivel testat. Densitatea curentului (4 kA/m²). Datorită selectivității mai bune a MSC în raport cu cel MSA concentrația țintă de KOH (0,5 M) poate fi atinsă după numai 24 min. De asemenea, s-au obținut valori excelente pentru $r_{F,KOH,A}$ și $PR_{KOH,A}$, în timp ce creșterea de 4 ori a densității de curent crește valoarea lui $W_{S,KOH,t}$ cu doar 17,7%, dar înmulțește de 5,7 ori valoarea.

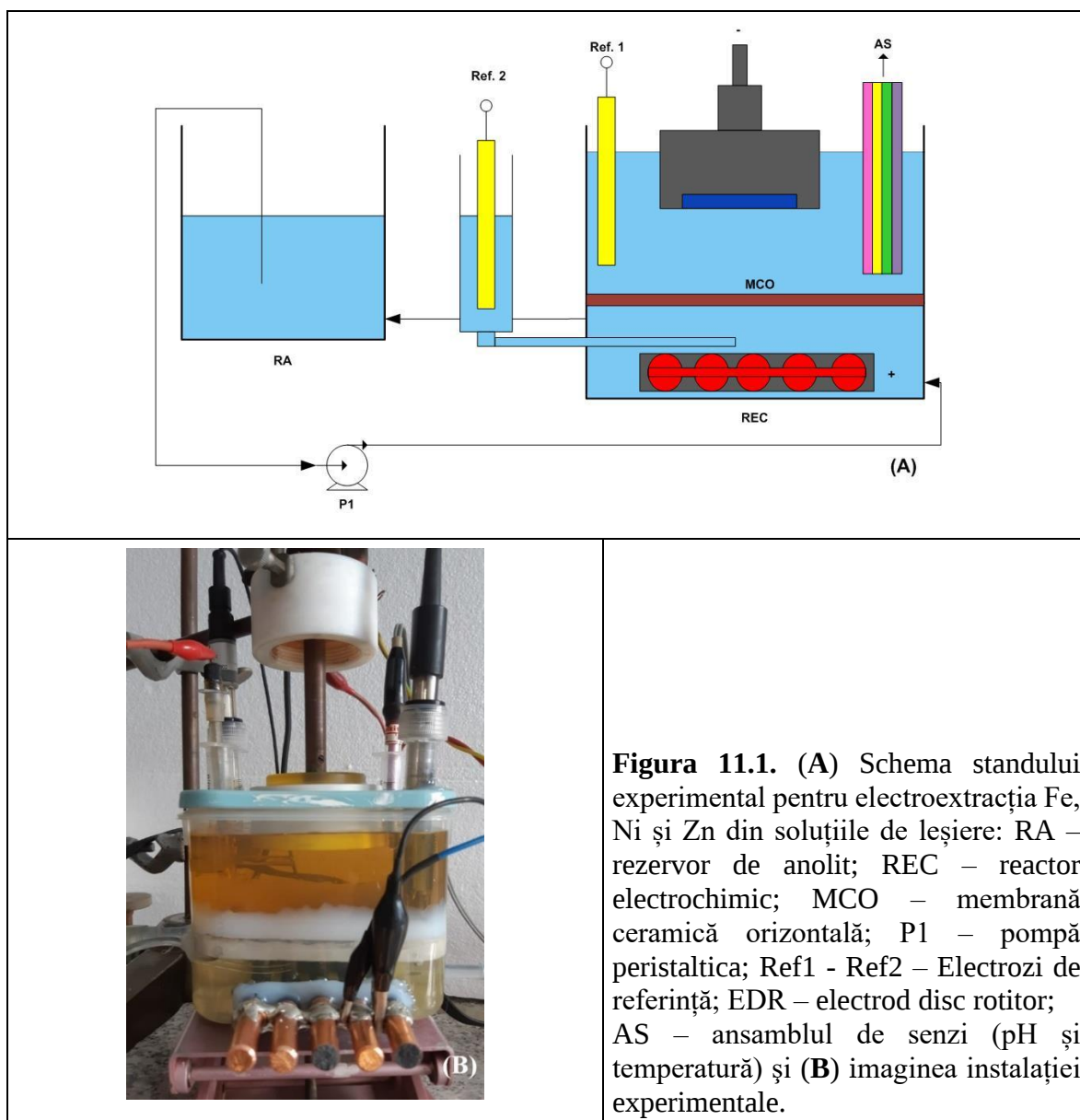
Rezultatele obținute privind electrosinteza simultană a HBr și a KOH prin electrodiализă contribuie la optimizarea procesului de reciclare a DPCI deoarece sistemul de leșiere Br^-/Br_2 este regenerat in situ iar KOH va fi folosit în procesul global de reciclare pentru reglarea pH-lui.

Având în vedere că procesul propus poate fi complet automatizat, iar reactivii necesari sunt produși doar la cerere, concluzionăm că economiile obținute vor fi suficiente pentru acoperirea costurilor de amortizare, operare și întreținere. De asemenea, amprenta globală de carbon a tehnologiei propuse va fi redusă semnificativ, iar procesul poate fi considerat o componentă substanțială în cadrul conceptului economiei circulare.

11. Recuperarea selectivă a Fe, Ni, Zn

Cercetările ce vor fi prezentate în acest capitol au urmărit recuperarea și a altor metale de bază precum Fe, Ni și Zn (**FNZ**) prezente în DPCI care sunt solubilizate dar care rămân în soluțiile de leșiere, după recuperarea Cu Sn și Pb, datorită valorii lor scăzute de piață și a costurilor mari de extracție. De aceea sunt puține cercetări care să urmărească extracția lor [52, 53, 54, 55]. Experimentele relevante s-au făcut pe electrozi disc rotativ (EDR), din Pt, cărbune pastă (CP) și oțel inoxidabil de tip 304 (304 SS) [56]. Tehnicile experimentale utilizate au fost voltametria liniară, voltametrie ciclică hidrodinamică (VCH) și cronoamperometrie potențiostatică (CAP). Structura standului experimental, protocoalele utilizate pentru curățarea și cântărirea catodului, mineralizarea și analiza depozitelor obținute au fost similare cu cele descrise în Secțiunea 8.1. și prezentate în [45].

Pentru experimentele CAP de lungă durată, s-a construit un reactor electrochimic care are în partea superioară un electrod disc rotitor ce este separat de ansamblul anodic printr-o membrană ceramică orizontală (Figura 11.1.).



S-a evaluat, pentru toate testele eficiența electrodepunerii (EED) prin raportarea cantității de curent anodic la cantitatea de curent catodic. Valorile calculate sunt prezentate în Tabelul 11.3.

Exceptând Pt (material electrodic scump) din datele prezentate în Tabelul 11.3. se observă că pentru 304 SS și CP valorile maxime ale EED de 86,8 % și respective 95,8% sunt obținute la valori ale pH-ului de 2 și 3 pentru E_{int} -1,2 și respectiv -1,3 V/RE.

Testele realizate în soluții sintetice, folosind EDR-uri ($\phi = 3$ mm) din CP sau 304 SS, au arătat că, prin alegerea corespunzătoare a pH-ului și a potențialului catodic, se poate extrage selectiv Zn, Fe și Ni. Valorile EED al metalului au variat între 8% și 95,17%.

Tabelul 11.3. EED evaluate prin VCH pentru electrodepunerea FNZ pe EDR ($\phi = 3 \text{ mm}$) din Pt, 304 SS și CP în soluția sintetică ternară pentru diferite valori ale E_{int} și ale pH-ului.

Material	pH	$E_{\text{int}} \text{ (V/ER)}$			
		-1,1	-1,2	-1,3	-1,4
Pt	0	17,5	26,7	30,8	21,7
Pt	1	52,6	77,6	70,5	NA
Pt	2	77,4	86,5	87,6	78,4
Pt	3	90,1	93,4	87,9	75,0
304 SS	0	32,8	39,4	32,7	27,0
304 SS	1	63,5	81,2	68,6	67,5
304 SS	2	68,2	86,8	84,4	81,2
304 SS	3	73,4	80,8	85,8	72,7
CP	0	47,6	66,5	66,6	30,9
CP	1	51,9	86,5	87,6	80,1
CP	2	38,9	81,4	90,8	91,1
CP	3	72,1	89,1	95,8	95,5

Pe baza testelor de lungă durată ($0,15 \div 8 \text{ h}$) cu EDR-uri ($\phi = 38 \text{ mm}$) din CP sau 304 SS s-a demonstrat că o polarizare adecvată a catodului și ajustarea pH-ului soluției, se pot obținute depuneri de Zn de puritate înaltă și aliaje Fe-Ni-Zn cu puritate de peste 98%. Deși EDR-urile din CP sau 304 SS sunt utile în studiile de laborator, utilizarea lor industrială nu este fezabilă. Utilizarea unor electrozi cilindrici rotitori din 304 SS ar fi o alternativă utilă incluziv pentru împrejurarea că depozitele obținute nu ar fi suficient de aderente pe electrod.

Compoziția aliajelor Fe-Ni-Zn electroextrase este foarte dependentă de parametrii experimentali, cum ar fi compoziția și pH-ul soluției de electrolit, potențialul catodic aplicat (E_{EL}) în cazul operării potențiostatică.

12. Teste privind evaluarea posibilității de inițiere a procesului de leșiere a MB expuse de pe DPCI în absența adaosului inițial de Br_2

Majoritatea experimentelor descrise anterior care au vizat electroextracția selectivă a MB din soluții reale de leșiere (v. Capitolele 5, 7, 8 și 11) s-au bazat pe exploatarea unor electroliți recuperați, ce au rezultat în urma dizolvării chimice a MB expuse din DPCI folosind amestecuri de KBr și HCl, în care s-a adăugat ca agent oxidant Br_2 pur, în stare lichidă. Din păcate, în cazul în care se dorește implementarea proceselor studiate la scala industrială, această abordare este inadecvată din cel puțin două motive:

- Prezența ionilor Cl^- în soluția de leșiere induce riscul degajării de Cl_2 gazos pe parcursul etapei de regenerare electrochimică a puterii oxidative a soluției de leșiere deoarece, spre

deosebire de Br_2 , Cl_2 este extrem de puțin solubil, el neformând complecși cu ionii de halogenură prezenți.

- În condiții normale de temperatură și presiune, Br_2 pur se regăsește în stare lichidă și este extrem de volatil, condiții în care achiziția, transportul, stocarea și manipularea lui devin operații extrem de anevoioase și periculoase, ce implică riscuri majore de accidente de muncă și de poluare a mediului.

Din dorința de a elimina cele două neajunsuri precizate anterior, cercetările descrise în prezentul capitol au vizat evaluarea posibilităților de inițiere a procesului de leșiere a MB expuse de pe DPCI în absența ionilor Cl^- și a adaosului inițial de Br_2 pur.

Standul experimental utilizat la realizarea acestor experimente este identic cu cel prezentat în Capitolul 5, cu precizarea că, față de configurația deja prezentată, pe parcursul ultimelor teste, catodul format din cele 4 bare cilindrice din grafit au fost înlocuite cu un bloc de grafit identic cu cel utilizat pe post de anod.

Rezultatele cercetărilor descrise în prezentul capitol reprezintă o valorificare superioară a studiilor incluse în capitolele anterioare. Astfel luând în considerare faptul că HBr , la concentrații adaptate procesului, se poate sintetiza on-site prin electrodializă (v. Capitolul 10), devine evident faptul că procesul de leșiere a MB expuse de pe DPCI poate fi demarat folosind reactivi ieftini, accesibili și siguri de manipulat precum KBr , KOH , H_2SO_4 , CuSO_4 și Na_2CO_3 , fiind eliminată necesitatea utilizării de Br_2 pur lichid.

Pentru etapa de start, soluția inițială de leșiere poate fi reprezentată doar de SES (KBr 2 M + HBr 0,5 M), pe când în fluxul catodic poate fi folosită o soluție de SES în care se adaugă CuBr_2 astfel încât să asigure o concentrație a ionilor de Cu cuprinsă între 10 și 180 g/L.

Inversarea periodică a soluțiilor de anolit și catolit implicate în procesul de leșiere a MB expuse de pe DPCI, derulat în paralel cu regenerarea electrochimică a soluției de leșiere și electrodepunerea selectivă a Cu , asigură prelucrarea succesivă și completă a cel puțin 5 șarje de DPCI la un raport solid:lichid de 1:8.

În baza acestui protocol, depozitele catodice de Cu obținute au o mare puritate, permițând valorificarea lor rapidă și rentabilă.

Pentru o implementare eficientă a procesului testat la nivel industrial este necesară optimizarea a geometriei RETC și a parametrilor de operare, activitate care poate ameliora parametrii de performanță extrem de promițători deja evaluați.

Rezultatele cercetărilor descrise în cadrul acestui capitol au fost valorificate parțial sub forma unei participări la manifestări științifice din domeniul chimiei și ingineriei chimice [57].

13. Concluzii generale

Studiul de literatură (vezi Cap. 2) a permis descrierea sumară a principalelor tehnologii de reciclare a metalelor din DPCI evidențiind avantajele și dezavantajele acestora. Concluzia studiului este că pentru realizarea unei tehnologii inovative și ecologice este necesară implicarea proceselor electrochimice care permit obținerea în finalul reciclării DPCI a metalelor (individuale sau aliaje) de puritate ridicată. În plus procesarea electrochimică utilizând soluții apoase a DPCI minimizează generarea de substanțe toxice volatile, permite operarea la temperaturi rezonabile ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) și realizarea de circuite închise pentru a nu crește în mod inutil volumul de soluții și cantitățile de reactivi utilizate.

Cercetări anterioare celor derulate pentru elaborarea acestei teze de doctorat au urmărit recuperarea electrochimică a MB din DPCI [30 - 38] prin derularea în serie a următoarelor etape: (i) solubilizarea MB în reactorul chimic de leșiere; (ii) electroextracția catodică a MB din soluția de leșiere într-un reactor electrochimic compartimentat (REC) și (iii) regenerarea soluției de leșiere prin trecerea ei în compartimentul anodic al REC. Această abordare avea dezavantajul scurt-circuitului electrochimic inevitabil cu consecințe negative asupra eficienței procesului în ansamblu și un consum de specific de energie electrică ridicat. Pentru a minimiza dezavantajele operării în serie cercetarea din cadrul acestei teze a debutat cu teste de laborator în care s-a efectuat separarea completă a fluxurilor de electrolit din circuitul anodic și catodic. Astfel prin impunerea unor parametri de operare rezonabili ($i_{EL} = 100 \div 300\text{ A/m}^2$) au condus la randamente faradaice și ale consumurilor specifice de energie electrică, net superioare valorilor obținute anterior [40].

Rezultatele inițiale obținute pe această cale (vezi Cap. 5) ne-au încurajat să realizăm un studiu mai aprofundat care a fost prezentat în detaliu în capitolele 6 - 12.

Testele pe EDR prezentate în Cap. 6 au permis determinarea parametrilor specifici transportului de masă în condițiile experimentale (curenții limită și coeficientul de difuzie al ionilor Cu^{2+}) și stabilirea randamentului de curent optim în cazul unui transport de masă intensificat. Deoarece EDR nu este însă adecvat pentru RE mari a fost proiectat, realizat și testat un reactor electrochimic tubular (RET) cu circulație ascendentă a electrolitului. Datele experimentale obținute pe RET au servit și la modelarea și optimizarea numerică. Pe baza datelor experimentale și al modelării s-au stabilit dimensiunile RET poziționarea electrozilor astfel în cât să se asigure un flux perfect dezvoltat și o curgere elicoidală uniformă pe toată înălțimea catodului. De asemenea au fost realizate și testate separatoare interpolare de tip membrană ceramică, din materii prime ieftine (de exemplu din barbotină tip faianță albă

(BFA)), cu o conductivitate electrică bună ($0,316 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ în fond electrolitic și respectiv $0,302 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pe soluția de leșiere).

Electroextracția succesivă a metalelor de bază din soluția de leșiere a fost studiată în detaliu: pentru Cu în Cap. 7, pentru Cu, Sn și Pb în Cap. 8 iar pentru Fe, Ni și Zn în Cap.11.

Cercetările privind electrodepunerea selectivă și intensivă a Cu în regim galvanostatic din soluții reale de leșiere (Cap. 7) pe electrozi din SS 316 au demonstrat că în paralel se poate regenerarea anodic agentul de leșiere constituit din sistemul redox KBr/HBr/Br_2 . Dacă se menține o concentrației de ioni de Cu în soluția de leșiere de minim 12 g/L și densități de curent catodic cuprinse între 200 și 600 A/m^2 , se pot obținute depozite de Cu de puritate ridicată, ~99,6%, ce pot fi valorificate direct datorită unei valori ridicate de piață.

Deși electrodepunerea selectivă și intensivă a Cu în regim galvanostatic din soluții reale de leșiere a fost un succes prezența Sn și Pb în soluție a impus și testarea unei electroextracții potențiostatice selective a Cu și a aliajelor de Sn și Pb. Astfel protocolul urmat (vezi Cap.8) a constat dintr-o primă etapă de electro-extracția potențiostatică selectivă a Cu, urmată de o etapă intermediară de reducere a concentrației ionilor de Cu prin cementare pe Sn metalic, iar ultima etapă a constat în electrodepunerea efectivă a aliajelor de Sn și Pb. Concentrațiilor finale ale metalelor Cu, Sn și Pb, în soluție, au fost sub 0,01, sub 0,1 și, respectiv, sub 1,5 g/L.

Deoarece procedeele de solubilizare a metalelor de pe PCI, descrise până aici, nu au dus și solubilizarea Cu din straturile ”ascunse” (sub formă de trasee) în fibră de sticlă sau rășină epoxidică din structura DPI a fost nevoie de o cercetare care să analizeze extracția Cu și din acestea. Pentru a rezolva această problemă strategia a fost de a măcina DPCI dezecchivate (DPCID). Cuprul din pulberea rezultată a devenit accesibil solubilizării utilizând un sistem de leșiere pe bază de H_2SO_4 , CuSO_4 și NaCl extrem de ieftin și accesibil și care poate fi activat prin simpla barbotare de aer. Recuperarea în final a Cu ultra-pur prin electrodepunere a fost realizată în paralel cu regenerarea pH-ului soluției de leșiere (vezi Cap.9). Tot odată celelalte componente solide din pulbere (rășina epoxidică și fibrele de sticlă) nedizolvate pot urma un parcurs de reciclare propriu. Fluxul tehnologic în circuit închis contribuie la reducerea impactului asupra mediului și optimizează consumul de resurse.

Pentru a asigura o cale de regenerare on site a sistemul redox KBr/HBr/Br_2 a fost proiectată, realizată și testată o instalație experimentală care să producă simultan HBr și KOH , in site, prin electrodializă (vezi Cap 10). Testele realizate cu un RE tip filtru presă cu 4 compartimente au arătat că la o densitate de curent de 4 kA/m^2 , se obțin randamente de curent anodic de 73% (pentru HBr) și catodic 82% (pentru KOH) respectiv un consum specific de

energie de 40 kWh/kg HBr și 27 kWh/kg KOH. Astfel are loc o eficientă utilizare a materiilor prime esențiale (KBr și KOH) prin recirculare în proces și o eventuala valorificare a hidrogenului în pile de combustie.

După electroextracția Cu, Sn și Pb soluțiile rezultate mai conțin în principal Fe, Ni și Zn (FNZ). Și aceste metale trebuie recuperate prin electroextracție catodică, chiar dacă valoarea lor nu este mare, deoarece astfel soluțiile rezultate vor putea fi mai ușor recirculate în proces.

Experimentale făcute în acest scop (vezi Cap. 11), utilizând diferite materiale electrodice (Pt, Carbon vitros, cărbune pastă și oțel inoxidabil 304 SS) au demonstrat că printr-un control al pH-ului și al potențialului catodic, este posibilă extragerea selectivă a FNZ cu randamente de extracție între 8% și 95% și puritate a zincului sau a aliajelor FNZ de peste 98%.

Soluțiile reale de leșiere de la care s-a plecat pentru a electroextrage metalele de bază (MB): Cu, Sn, Pb, Fe, Zn și Ni (vezi Cap. 5, 7, 8 și 11) au fost rezultatul solubilizării acestor metale din DPCI. Pentru solubilizare s-au folosit soluții inițiale ce conțineau amestecuri de KBr și HCl, și la care s-a adăugat ca agent oxidant Br_2 pur, în stare lichidă.

Prezența ionilor Cl^- în soluția de leșiere induce riscul degajării de Cl_2 gazos pe parcursul etapei de regenerare electrochimică a puterii oxidative a soluției de leșiere deoarece, spre deosebire de Br_2 , Cl_2 este extrem de puțin solubil, el neformând complecși cu ionii de halogenură prezenți. În plus manipularea Br_2 pur induce riscuri majore de accidente de muncă și de poluare a mediului. Din aceste motive au fost testată posibilitatea de inițiere a procesului de leșiere a MB expuse de pe DPCI în absența ionilor Cl^- și a adaosului inițial de Br_2 pur (vezi Cap. 12). În mod concret leșierea MB expuse de pe DPCI s-a realizat cu o soluție inițială de leșiere SES (KBr 2 M + HBr 0,5 M), iar pe post de catolit inițial soluții de SES în care s-a adăugat CuBr_2 pentru a menține o concentrație a ionilor de cupru între 10 și 180 g/L. Au fost studiate influența densității de curent și a timpului de electroliză asupra structurii, calității și a purității depozitelor de Cu depuse din soluția de catolit. Au fost calculat r_F și W_s asociate proceselor catodice și anodice.

În sinteză cercetarea desfășurată în cadrul acestei teze de doctorat a dus la următoarele contribuții originale:

- Proiectarea, realizarea și testarea a 10 standuri experimentale;

- Proiectarea, realizarea și testarea reactoarelor chimice tip tambur și a reactoarelor electrochimice compartimentate sau necompartimentate de diverse configurații (tanc, filtru presă, tubular etc.);
- Identificarea unui sistem optim pentru solubilizarea a metalelor de bază din DPCI bazat în principal pe cuplul redox $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$;
- Stabilirea condițiilor optime de regenerare a soluțiilor de solubilizare inclusiv prin generarea anodică on side a Br_2 ;
- Determinarea condițiilor pentru recuperarea Cu prin electrodepunere catodică gavanostatică sau potențiostatică;
- Recuperarea selectivă succesivă a Cu, Sn și a Pb în regim potențiostatic;
- Recuperarea selectivă a Fe, Ni și a Zn în regim potențiostatic.

Rezultatele cercetărilor originale din teza de doctorat au fost diseminate prin publicarea 4 articole ISI, prezentarea a 7 lucrări (postere) la manifestări științifice internaționale specifice domeniului chimiei și ingineriei chimice și depunerea unei cereri de brevet.

Referințe bibliografice

-
- [1] C. P. Baldé, R. Kuehr, T. Yamamoto, R. McDonald, E. D'Angelo, S. Althaf, G. Bel, O. Deubzer, E. Fernandez-Cubillo, V. Forti, V. Gray, S. Herat, S. Honda, G. Iattoni, D. S. Khatriwal, V. Luda di Cortemiglia, Y. Lobuntsova, I. Nnorom, N. Pralat, M. Wagner, The Global E-waste Monitor 2024, *United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) - Sustainable Cycles (SCYCLE) Programme*, **2024**, p.1-148.
- [2] B.H. Robinson, E-waste: an assessment of global production and environmental impacts, *The Science of the total environment*, **2009**, 408 (2), 183-91.
- [3] B. Tansel, From electronic consumer products to e-wastes: Global outlook, waste quantities, recycling challenges, *Environment International*, **2017**, 98, 35-45.
- [4] E. Haccuria, P. Ning, H. Cao, P. Venkatesan, W. Jin, Y. Yang, Z. Sun, Effective treatment for electronic waste - Selective recovery of copper by combining electrochemical dissolution and deposition, *Journal of Cleaner Production*, **2017**, 152, 150-156, pp 150,154.
- [5] M. M. H. Rocky, I. M. M. Rahman, M. Endo, H. Hasegawa, Comprehensive insights into aqua regia-based hybrid methods for efficient recovery of precious metals from secondary raw materials, *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 495, 153537.
- [6] Y. Ryan-Fogarty, C. P. Bald, M. Wagner, C. Fitzpatrick, Uncaptured mercury lost to the environment from waste electrical and electronic equipment (WEEE) in scrap metal and municipal wastes, *Resources, Conservation & Recycling*, **2023**, 191, 106881.
- [7] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici, H. Devezi, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap, *Mineral Engineering*, **2012**, 22, 28-37.
- [8] A. Behnamfard, M. M. Salarirad, F. Veglio, Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation, *Waste Management*, **2013**, 33(11), 2354-63.
- [9] S.A. Dorneanu, A.A. Avram, A.H. Mărincaș, N. Cotoian, T. Frențiu, P. Ilea, Influence of the composition evolution of waste computer motherboards on their recycling strategy , *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia*, **2018**, 63 (4), 147-58.
- [10] L. Flandinet, F. Tedjar, V. Ghetta, J. Fouletier, Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts, *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 213-214, 485-90.
- [11] M. Wang, Q. Tan, J. F. Chiang, J. Li, Recovery of rare and precious metals from urban mines—A review, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **2017**, 11(5).
- [12] V. V. Gande, S. Vats, N. Bhatt, S. Pushpavanam, Sequential recovery of metals from waste printed circuit boards using a zero-discharge hydrometallurgical process, *Cleaner Engineering and Technology*, **2021**, 4.
- [13] L. Flandinet, F. Tedjar, V. Ghetta, J. Fouletier, Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts, *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 213-214, 485-490.
- [14] S. Deng, Z. Xiao, W. Zhang, A. Noble, S. Das, Y. Yih, J. W. Sutherland, Economic analysis of precious metal recovery from electronic waste through gas-assisted microflow extraction, *Resources, Conservation & Recycling*, **2023**, 190, 106810.
- [15] S. M. Abdelbasir, C. T. El-Sheltawy, D. M. Abdo, Green Processes for Electronic Waste Recycling: A Review, *Journal of Sustainable Metallurgy*, **2018**, 4(2), 295-311.
- [16] R. Horta Arduin, F. Mathieux, J. Huisman, G. A. Blengini, C. Charbuillet, M. Wagner, C. P. Baldé, N. Perry, Novel indicators to better monitor the collection and recovery of (critical) raw materials in WEEE: Focus on screens, *Resources, Conservation, and Recycling*, **2020**, 157, 104772.

-
- [17] **H. Li, J. Eksteen, E. Oraby**, Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review, *Resources, Conservation and Recycling*, **2018**, 139, 122–39.
- [18] **M. Pini, F. Lolli, E. Balugani, R. Gamberini, P. Neri, B. Rimini, A. M. Ferrari**, Preparation for reuse activity of waste electrical and electronic equipment: Environmental performance, cost externality and job creation, *Journal of Cleaner Production*, **2019**, 222, 77–89.
- [19] **I. D’Adamo, F. Ferella, M. Gastaldi, F. Maggiore, P. Rosa, S. Terzi**, Towards sustainable recycling processes: Wasted printed circuit boards as a source of economic opportunities, *Resources, Conservation and Recycling*, **2019**, 149, 455–67.
- [20] **G. Anandh, S. PrasannaVenkatesan, M. Goh, K. Mathiyazhagan**, Reuse assessment of WEEE: Systematic review of emerging themes and research directions, *Journal of Environmental Management*, **2021**, 287, 112335.
- [21] **P. R. Raman, R. R. Shanmugam, S. Swaminathan**, Review on the role of density-based separation in PCBs recycling, *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 496, 154339.
- [22] **J. Wang, Z. Xi, R. Gao, B. Niu, Z. Xu**, Catalysis pyrolysis debromination from waste printed circuit boards: Catalysts selection, parameter effects, products, and mechanisms, *Waste Management*, **2025**, 19, 191–202.
- [23] **D. Vlasopoulos, P. Mendrinou, P. Oustadakis, P. Kousi, A. Stergiou, S.-D. Karamoutsos, A. Hatzikioseyan, P. E. Tsakiridis, E. Remoundaki, S. Agatzini-Leonardou**, Hydrometallurgical recovery of silver and gold from waste printed circuit boards and treatment of the wastewater in a biofilm reactor: An integrated pilot application, *Journal of Environmental Management*, **2023**, 344, 118334.
- [24] **D. H. Huang, A. W. S. Ooi, A. J. Moment**, Investigation of in-situ mechanical and chemical etching: A milder hydrometallurgical approach for Au, Ni, and Cu recovery from printed circuit boards, , *Resources, Conservation & Recycling*, **2025**, 212, 108013.
- [25] **M. Kaya**, Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, *Waste Management*, **2016**, 57, 64–90.
- [26] **G. Mishra, R. Jha, M. D. Rao, A. Meshram, K. K. Singh**, Recovery of silver from waste printed circuit boards (WPCBs) through hydrometallurgical route: A review, *Environmental Challenges*, **2021**, 4, 100073.
- [27] **J. Van Yken, K. Y. Cheng, N. J. Boxall, A. N. Nikoloski, N. Moheimani, M. Valix, V. Sahajwalla, A. H. Kaksonen**, Potential of metals leaching from printed circuit boards with biological and chemical lixivants, *Hydrometallurgy*, **2020**, 196.
- [28] **A. Becci, A. Amato, V. Fonti, D. Karaj, F. Beolchini**, An innovative biotechnology for metal recovery from printed circuit boards, *Resources, Conservation and Recycling*, **2020**, 153, 104549.
- [29] **S. Hu, H. Wang, X. Li, W. He, J. Ma, Y. Xu, Y. Xu, W. Ming**, Recent advances in bioleaching and biosorption of metals from waste printed circuit boards: A review, *Journal of Environmental Management*, **2024**, 371, 123008.
- [30] **H. Aminian, C. Bazin, D. Hodouin, C. Jacob**, Simulation of a SX-EW pilot plant, *Hydrometallurgy*, **2000**, 56, 1, 13–31.
- [31] **F. Bakhtiari, M. Zivdar, H. Atashi, S. A. S. Bagheri**, Bioleaching of copper from smelter dust in a series of airlift bioreactors, *Hydrometallurgy*, **2016**, 90, 1, 40–45.
- [32] **S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, Á. Imre-Lucaci, P. Ilea**, Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuitboards by mediated electrochemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, 273, 215–221.
- [33] **S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, A. Egedy, Á. Imre-Lucaci, P. Ilea**, Eco-friendly copper recovery process from waste printed circuit boards using Fe³⁺/Fe²⁺ redox system, *Waste Management*, **2015**, 40, 136–143.

- [34] **Á. Imre-Lucaci, M. Nagy, F. Imre-Lucaci, S. Fogarasi**, Technical and environmental assessment of gold recovery from secondary streams obtained in the processing of waste printed circuit boards, *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 309, 655–662.
- [35] **S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, M. Fogarasi, A. Imre-Lucaci**, Technical and environmental assessment of selective recovery of tin and lead from waste solder alloy using direct anodic oxidation, *Journal of Cleaner Production*, **2019**, 213, 872-883.
- [36] **C. Xin, S. Bao, Y. Zhang, B. Chen, W. Ding, W. Gan**, Selective leaching mechanisms of zinc from industrial waste using hybrid acids: Sustainable synthesis of Nano-ZnO, *Journal of Environmental Management*, **2025**, 373, 123528.
- [37] **D. Wang, Y. Liang, Y. Zeng, C. Liu, C. Zhan, P. Chen, S. Song, F. Jia**, Highly selective recovery of gold and silver from E-waste via stepwise electrodeposition directly from the pregnant leaching solution enabled by the MoS₂ cathode, *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 465, 133430.
- [38] **Y. Wang, Y. Zhang, C. Lv, G. Wei, L. Meng, J. Fu, Z. Yu, J. Qu**, Sustainable ammonia leaching for efficient nickel and cobalt recovery from mixed hydroxide precipitate, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2025**, 13, 115731.
- [39] **E. A. Stricker, K. W. Krueger, R. F. Savinell, J. S. Wainright**, Investigating a Bromide Supported Electrolyte for an All-Copper Flow Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, **2018**, 165, 9, A1797 - A1804.
- [40] **S. -A. Dorneanu**, Electrochemical recycling of waste printed circuit boards in bromide media. Part I: preliminary leaching and dismantling tests, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chimia*, **2017**, 62(3), 177-86.
- [41] **M.- I. Frîncu, F. Imre-Lucaci, S.- A. Dorneanu, P. Ilea**, Electrochemical regeneration of the leaching solution for metals recovery from WPCBs, *21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, 4-7 septembrie, **2019**, Mamaia-România, Poster.
- [42] **P. Ilea, M. I. Purcar, S. A. Dorneanu, A. H. Marincea**, "Enhancement of the mass transport by numerical simulation in an electrochemical reactor with concentric cylindrical electrodes", *7th Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe (RSE-SEE 7)*, 27-30 mai, **2019**, Split, Croația, Poster.
- [43] **F. Imre-Lucaci, M.I. Frincu, E. Kovaci, S.A. Dorneanu, M.I. Purcar, P. Ilea**, "Metals selective electrodeposition from leaching solutions resulting in the WPCBs recycling process", *International Symposium of Chemical Engineering and Materials SICHEM*, 3-5 Septembrie, **2019**, Mamaia, România, Poster.
- [44] **M.-I. Frîncu, E. Kovaci, S.-A. Dorneanu, P. Ilea**, Selective electroextraction of base metals from leaching solutions obtained during the recycling of waste printed circuit boards. I. Intensive galvanostatic electrodeposition of copper, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Seria Chimia*, **2020**, LXV, 3, p. 33-44.
- [45] **M.-I. Frîncu, E. Kovaci, S.-A. Dorneanu, P. Ilea**, Selective electroextraction of base metals from leaching solutions obtained during the recycling of waste printed circuit boards. II. Selective potentiostatic electrodeposition of copper, tin and lead, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Seria Chimia*, **2021**, LXVI, 2, p. 137-149.
- [46] **M.-I. Frîncu, S.-A. Dorneanu, S. Varvara, P. Ilea**, Selective electroextraction of copper from aqueous leaching solutions obtained during the recycling of waste printed circuit boards using the KBr + HBr system, *71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 31 august, **2020**, Belgrad-Serbia, Poster.
- [47] **M.-I. Frîncu, S.-A. Dorneanu, E. Kovaci, P. Ilea**, Selective electroextraction of Sn-Pb from Cu free leaching solution obtained during the recycling of waste printed circuit boards using the KBr-HBr system, *International Chemical Engineering and Material Symposium*, 17-18 septembrie, **2020**, Bucureşti-România, Poster.
- [48] **P. Ilea, S.- A. Dorneanu, M.- I. Frîncu, F. Imre-Lucaci, A. Imre-Lucaci**, Procedeu şi instalaţie de recuperare a materialelor din deşeurile de plăci cu circuite imprimate dezechipate (fără componente electronice), *Cerere de brevet*, nr. A **2021** 00133 RO 135981 A2.

-
- [49] **M.-I. Frîncu, S.-A. Dorneanu, P. Ilea**, “Innovative circular process for the electrochemical recovery of the base metals from waste printed circuit boards”, EUROINVENT, 13th European Exhibition of Creativity and Innovation, Iași, Romania, 20-21 mai 2021, Poster
- [50] **M.-I. Frîncu, S.-A. Dorneanu, P. Ilea**, Innovative circular process for the electrochemical recovery of the base metals from waste printed circuit boards, *PRO INVENT 19-2021*, 20-22 octombrie 2021, Cluj Napoca-România, Poster.
- [51] M. G. Bogdan, **M.-I. Frîncu, S.-A. Dorneanu**, Use of electrodialysis to produce and recycle on-site raw materials for waste printed circuit board recycling process. I. HBr and KOH electrosyntheses, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia*, 2024, LXIX, 3, p. 177-191.
- [52] **H. Li, J. Eksteen, E. Oraby**, Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review, *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 139, 122-39.
- [53] **W. Liu, X. Hu, R. Jia, D. Zhang, L. Chen, T. Yang**, Comparison on the methods of removing impurity metals from copper powder of waste printed circuit boards, *Journal of Cleaner Production*, 2022, 349, 131295.
- [54] **Q. Xia, Q. Song, Z. Xu**, Electrorefining and electrodeposition for metal separation and purification from polymetallic concentrates after waste printed circuit board smelting, *Waste Management*, 2023, 158, 146–152.
- [55] **X. - G. Li, Q. Gao, S. - Q. Jiang, C.- C. Nie, X. - N. Zhu, T. - T. Jiao**, Review on the gentle hydrometallurgical treatment of WPCBs: Sustainable and selective gradient process for multiple valuable metals recovery, *Journal of Environmental Management*, 2023, 348, 119288.
- [56] <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-304-14301.html>, accesat la data de 14.07.2022.
- [57] **M.-I. Frîncu, S.-A. Dorneanu, P. Ilea**, Process Optimization for Base Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards Using the Electrochemical Regenerable KBr/HBr/Br₂ System, *International Chemical Engineering and Material Symposium 2024*, 11-12 Aprilie 2024, Poster.

Publicații și participări la conferințe

Articole științifice

1. **Marian-Iosif Frîncu**, Eniko Covaci, Sorin-Aurel Dorneanu, Petru Ilea, *Selective electroextraction of base metals from leaching solutions obtained during the recycling of waste printed circuit boards. I. Intensive galvanostatic electrodeposition of copper*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia, **2020**, LXV, 3, p. 33-44. FI **0.447**
2. **Marian-Iosif Frîncu**, Eniko Covaci, Sorin-Aurel Dorneanu, Petru Ilea, *Selective electroextraction of base metals from leaching solutions obtained during the recycling of waste printed circuit boards. II. Selective potentiostatic electrodeposition of copper, tin and lead*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia, **2021**, LXVI, 2, p. 137-149. FI **0.558**
3. Gabriele-Mario Bogdan, **Marian-Iosif Frîncu**, Sorin-Aurel Dorneanu, *Use of electrodialysis to produce and recycle on-site raw materials for waste printed circuit board recycling process. I. HBr and KOH electrosynthesys*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia, **2024**, LXIX, 3, p. 177-191. FI ~ **0.500**
4. **Marian-Iosif Frîncu**, Gabriele-Mario Bogdan, Sorin-Aurel Dorneanu, *Selective electroextraction of base metals from leaching solutions obtained during the recycling of waste printed circuit boards. III. Preliminary tests for iron, nickel and zinc electroextraction*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia, **2025**, LXX, 1, p. 7-22. FI ~ **0.500**

Participări la conferințe

1. **Marian Iosif Frîncu**, Florica Imre-Lucaci, Sorin Aurel Dorneanu, Petru Ilea, *Electrochemical regeneration of the leaching solution for metals recovery from WPCBs*, RICCE 21- 2019, 4-7 Septembrie **2019**, Mamaia-România, Poster.
2. Florica Imre-Lucaci, **Marian Iosif Frîncu**, Kovaci Eniko, Sorin Aurel Dorneanu, Marius Ioan Purcar, Petru Ilea, *Metals selective electrodeposition from leaching solutions resulting in the WPCBs recycling process*, RICCE 21 - 2019, 4-7 Septembrie **2019**, Mamaia-România, Poster.
3. **Marian-Iosif Frîncu**, Sorin-Aurel Dorneanu, Simona Varvara, Petru Ilea, *Selective electroextraction of copper from aqueous leaching solutions obtained during the recycling of waste printed circuit boards using the KBr + HBr system*, Conferință ISE-71, 31 August **2020**, Belgrad-Serbia, Poster.
4. **Marian-Iosif Frîncu**, Sorin-Aurel Dorneanu, Eniko Covaci, Petru Ilea, *Selective electroextraction of Sn-Pb from Cu free leaching solution obtained during the recycling of waste printed circuit boards using the KBr-HBr system*, Symposium SICHEM – 2020, 17-18 Septembrie **2020**, București-România, Poster.
5. **Marian-Iosif Frîncu**, Sorin-Aurel Dorneanu, Petru Ilea, *Innovative circular process for the electrochemical recovery of the base metals from waste printed circuit boards*, EUROINVENT 13-2021, 20-21 Mai **2021**, Iași-România, Poster și PRO INVENT 19-2021, 20-22 Octombrie **2021**, Cluj Napoca-România, Poster.

6. **Marian-Iosif Frîncu**, Sorin-Aurel Dorneanu, Petru Ilea, *Process optimization for base metals recovery from waste printed circuit boards using the electrochemical regenerable KBr/HBr/Br₂ system*, Symposium SICHEM – 2024, 11-12 Aprilie 2024, București-România, Poster.

7. Gabriele-Mario Bogdan, **Marian-Iosif Frîncu**, Sorin-Aurel Dorneanu, *Electrochemical preparation and regeneration of raw materials used in metals recovery from waste printed circuit boards*, RICCE 23 - 2019, 4-7 Septembrie 2024, Mamaia-România, Poster.

Cerere de brevet de invenție

1. Petru Ilea, Sorin-Aurel Dorneanu, **Marian-Iosif Frîncu**, Florica Imre-Lucaci, Arpad Imre-Lucaci, *Procedeu și instalație de recuperare a materialelor din deșeurile de plăci cu circuite imprimate dezechipate (fără componente electronice)*, Cerere de brevet, nr. A 2021 00133 RO 135981 A2.

Premii

1. "Medalie de Argint", "Diplomă de Excelență - INCĐ Urban INCERC" - **Marian-Iosif Frîncu**, Sorin-Aurel Dorneanu, Petru Ilea, *Innovative circular process for the electrochemical recovery of the base metals from waste printed circuit boards*, EUROINVENT 13-2021, 20-21 Mai 2021, Iași-România.

Participare în proiecte de cercetare

1. *Tehnologii inovative pentru recuperarea avansată a materialelor din deșeuri de echipamente informatice și de telecomunicații* (PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0652, Contractul de finanțare nr. 84PCCDI / 2018), coordonat de Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca (UTCN) având parteneri: Universitatea Babeș Bolyai (UBB), INCDO-INOE 2000 Filiala Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică (IC-INOE), Universitatea "1 Decembrie 1918" din Alba-Iulia (UAB), Universitatea Tehnică Gheorghe-Asachi Iași (UTIASI) și Institutul National de C.-D. pentru Chimie și Petrochimie (ICECHIM). Proiect Component **UBB**: *Tehnologii electrochimice și chimice eficiente și ecologice pentru recuperarea avansată a materialelor din deșeuri de plăci cu circuite imprimate (DPCI), provenite din echipamente informatice și de telecomunicații*

2. Proiect POCU/380/6/13/123886, *Antreprenoriat pentru inovare prin cercetare doctorală și postdoctorală*, Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Capital Uman 2020-2021.