



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



Rezumatul tezei de doctorat

Procedee electrochimice de recuperare a cuprului din ape reziduale și din deșeuri solide

Conducători științifici

Prof. Dr. Ionel Cătălin POPESCU
Prof. Dr. Ing. Petru ILEA

Doctorand

Ing. Florica IMRE-LUCACI

Cluj-Napoca
septembrie 2011

Teza de doctorat a fost elaborată în cadrul Catedrei de Chimie Fizică a Facultății de Chimie și Inginerie Chimică din cadrul Universității „Babeș-Bolyai” din Cluj-Napoca sub conducerea științifică a Prof. dr. Ionel Cătălin POPESCU și Prof. dr. ing. Petru ILEA cărora țin să le mulțumesc pentru competența, exigența și grija cu care mi-au îndrumat activitatea în toți acești ani.

Doresc să mulțumesc domnului Lector dr. Sorin Aurel DORNEANU, care cu prietenie și profesionalism m-a ajutat pe parcursul pregătirii tezei atât din punct de vedere tehnic, al experimentelor, cât și din cel al înțelegerii electrochimiei.

Mulțumiri speciale colegului meu Drd. ing. FOGARASI Szabolcs pentru ideile și ajutorul efectiv pe care mi le-a dat, punându-mi la îndemână inteligența sa deosebită.

Aduc deosebite mulțumiri colectivului de electrochimie, format din profesori, conferențieri, lectori, asistenți și colegi doctoranzi care m-au sfătuit și m-au ajutat în tot acest timp.

Mulțumesc în mod deosebit Prof. dr. Simion SIMON, directorul ICE-BNS pentru condițiile deosebite de cercetare pe care mi le-a asigurat.

Doresc de asemenea să mulțumesc doamnei Dr. Elisabeth-Jeanne POPOVICI sub îndrumarea căreia am făcut cei dintâi pași în cercetarea științifică.

Multe mulțumiri kolegei mele tehn. Ligia OKOS care m-a ajutat și a știut să facă lucrurile să pară mai ușoare atunci când credeam că îmi este mai greu.

Doresc să adresez mulțumirile cuvenite tuturor celor care, direct sau indirect, prin sugestiile oferite au contribuit la realizarea acestui demers științific și m-au susținut în finalizarea lui.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei pentru sprijinul acordat, pentru înțelegerea de care au dat dovadă pe tot parcursul activității mele la doctorat. În mod categoric, finalizarea tezei de doctorat nu ar fi fost posibilă fără ajutorul și sprijinul familiei mele - soțului și fiului meu.

Cluj-Napoca, septembrie 2011

Florica IMRE-LUCACI

Cuprins

Introducere	1
Partea I. Studiu bibliografic	
1. Aspecte generale privind importanța cuprului	3
1.1. Importanța cuprului pentru viața plantelor, animalelor și a omului	3
1.2. Importanța economică a cuprului	3
1.2.1. Utilizări ale cuprului	4
1.3. Aplicații moderne ale cuprului	4
1.3.1. Celule solare pentru obținerea de energie electrică „verde”	4
1.3.2. Materiale nanocompozite pe bază de cupru	4
1.3.3. Circuite integrate și plăci de circuite imprimate pe bază de cupru	5
2. Poluarea cu metale grele	6
2.1. Surse de poluare cu ioni de metale grele	6
2.2. Efectele poluării cu ioni de metale grele	7
2.2.1. Poluarea cu cupru	7
3. Procedee moderne de recuperare a metalelor grele din deșeuri	8
3.1. Procedee electrochimice	8
4. Procedee de îndepărtare / recuperare a cuprului bazate pe depunerea catodică	10
4.1. Aspecte generale privind depunerea catodică în reactoare electrochimice	10
4.2. Aspecte specifice privind recuperarea / îndepărtarea cuprului din deșeuri prin depunere catodică	12

CUPRINS

4.3. Sinteza datelor de literatură privind recuperarea / îndepărtarea cuprului din deșuri prin depunere catodică	13
--	----

Partea II. Rezultate experimentale

5. Electroextracția cuprului din soluții sintetice	14
5.1. Electroextracția cuprului din soluții sintetice diluate cu compoziție asemănătoare apelor reziduale	14
5.1.1. Studiul parametrilor de electroextracție a cuprului din soluții sintetice diluate pe bază de cloruri	15
5.1.1.1. Concentrația ionilor clorură	15
5.1.1.2. Potențialul catodic	15
5.1.1.3. Debitul de electrolit / Coeficientul de transport de masă	16
5.1.2. Studiul parametrilor de electroextracție a cuprului din soluții sintetice diluate pe bază de sulfat	19
5.1.2.1. Concentrația ionilor sulfat	19
5.1.2.2. Potențialul catodic	20
5.1.2.3. Debitul de electrolit / Coeficientul de transport de masă	21
5.1.3. Concluzii	23
5.2. Studiul electroextracției cuprului din soluții sintetice mixte cu compoziție asemănătoare celor rezultate din solubilizarea în acid sulfuric, a componentelor electronice de pe plăcile de circuite imprimate ale calculatoarelor	24
5.2.1. Teste de voltametrie hidrodinamică	25
5.2.2. Influența potențialului catodic asupra electroextracției cuprului	25
5.2.3. Influența vitezei de rotație a electrodului asupra electroextracției cuprului	27
5.2.4. Concluzii	29
6. Recuperarea cuprului din deșuri solide	30
6.1. Recuperarea cuprului din plăci de circuite imprimate fără componente electronice prin dizolvare anodică	30
6.1.1. Tratarea suprafeței deșeurilor de plăci de circuite imprimate fără componente electronice	31
6.1.2. Gradul de extracție al cuprului prin dizolvarea anodică	31
6.1.3. Concluzii	32
6.2. Recuperarea cuprului din plăci de circuite imprimate cu componente electronice prin dizolvare chimică cu FeCl_3 și electrodepunere catodică	33
6.2.1. Dizolvarea chimică a metalelor din deșeu	34
6.2.2. Electroextracția cuprului și regenerarea oxidantului	35
6.2.2.1. Influența debitului de electrolit asupra performanțelor proceselor electrochimice	37

CUPRINS

6.2.3. Concluzii	40
7. Evaluarea ecologică a proceselor de recuperare a cuprului din deșeuri.....	41
7.1. Metoda de evaluare a impactului ecologic.....	41
7.2. Concluzii	41
8. Concluzii generale	42
Bibliografie	44

Lista notațiilor utilizate

A	suprafața electrodului
a, b, c	constantă
C	concentrația
D	coeficientul de difuzie
E_B	tensiunea la borne
\mathcal{F}	constantă lui Faraday
I	curentul
i	densitatea de curent
k	constantă vitezei de reacție
k_m	coeficient de transport de masă
N_V	debitul volumic
Q_R	debitul de recirculare
R	rezistență electrică
$r_{\mathcal{F}}$	randament faradaic
t	timpul
v	viteza de baleiaj
W_S	consum specific de energie
X	conversia
z	număr de electroni transferați
ε	potențial
η	suprapotențial de electrod
η_{TM}	suprapotențialul de transfer de masă
ν	vâscozitatea cinematică
τ	timp de staționare
θ	rugozitatea
ϕ	diametrul
ω	viteza de rotație

Lista prescurtărilor utilizate

AAS	<i>Atomic absorption spectroscopy</i> - Spectroscopie de absorbție atomică
ADS	Anozi cu dimensiuni stabile
AEM	Ansamblu electrod-membrană
CE	Contra-electrod Componente electronice
CMA	Concentrația maximă admisă
CV	Carbon vitros
CVR	Carbon vitros reticulat
DC	Depunere catodică
DEEE	Deșeuri de echipamente electrice și electronice
ECR	Electrod cilindric rotitor
ECu	Electroextracția cuprului
EDR	Electrod disc rotitor
EF	<i>Ecological factor</i> - factor ecologic
EI	<i>Ecological index</i> - indice ecologic
EL	Electrod de lucru
EPC	Electrodepunere la potențial controlat
EPP	Electrodepunere cu potențial pulsant
ER	Electrod de referință
G-Stat	Operare galvanostatică
GEI	<i>General effect index</i> - indice de efect general
IC	<i>Impact category</i> - categorie de impact
ICI	<i>Impact category index</i> - indicele categoriei de impact
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectroscopy</i> - Spectroscopie de masă în plasmă cuplată inductiv
IG	<i>Impact group</i> - grup de impact
IGI	<i>Impact group index</i> - indicele grupului de impact

Lista prescurtărilor utilizate

IMG	Ioni de metale grele
ITM	Intensificarea transportului de masă
MI	<i>mass index</i> - indice de masă
MSA	Membrană schimbătoare de anioni
MSC	Membrană schimbătoare de cationi
MSI	Membrană schimbătoare de ioni
ND	Nedetectabil
P-Stat	Operare potențiostatică
PBC	Plăci de bază calculatoare
PCI	Placă de circuit imprimat
PNA	Potențial normal aparent
PNS	Potențial normal standard
RC	Reactor chimic
RCu	Recuperarea cuprului
rdH	Reacția de descărcare a hidrogenului
RE	Reactor electrochimic
REAP	Reactor electrochimic cu amestecare perfectă
RED	Reactor electrochimic cu deplasare
REDS	Reactor electrochimic discontinuu
REECR	Reactor electrochimic cu electrod cilindric rotitor
REPP	Reactor electrochimic cu electrozi plan paraleli
RPA	Reacție potențial activă
rrO	Reacția de reducere a oxigenului
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> - Microscop de scanare electronică
SIE	Spectroscopie de impedanță electrochimică
SLD	Sub limita de detecție
SMD	<i>Surface mounting devices</i> - dispozitive (componente electronice pasive / active) montate pe suprafața PCI
TRM	Tehnologii de reciclare a metalelor
VBL	Voltametrie de baleiaj linear
VH	Voltametrie hidrodinamică
VOC	Voltametrie ciclică
XRD	<i>X-ray diffraction</i> - Difracție de raze X

Introducere

În ultimii ani există o preocupare deosebită pentru recuperarea / îndepărtarea cuprului din diferite tipuri de deșeuri (apele reziduale cu conținut scăzut sau crescut de Cu, deșeuri de plăci de circuite imprimare (PCI) provenite din dezmembrarea echipamentelor electrice și electronice, baterii uzate, cenuși rezultate în urma incinerării unor reziduuri, etc.).

Recuperarea / îndepărtarea cuprului din apele reziduale se realizează prin metode ne-electrochimice (precipitare, evaporare, absorbție pe rășini schimbătoare de ioni, extracția cu solvenți) sau electrochimice (electrodializa, electro-depunerea catodică, etc.) sau procedee combinate chimice-electrochimice (dizolvare chimică-electrodepunere catodică).

Abordarea recuperării cuprului din apele reziduale prin electrodepunere catodică este diferită în funcție de concentrația ionilor de cupru din efluent. În literatură sunt analizate distinct următoarele cazuri:

- când concentrația ionilor de Cu^{2+} este în domeniul g/L, se folosesc, în general, catodi bidimensionali, caz în care concentrația poate fi redusă cu un ordin de mărime. Ulterior, efluentul rezultat poate fi supus fie recirculării în proces fie unei noi etape de purificare chimică sau electrochimică;
- când concentrația ionilor de Cu^{2+} este de sute de ppm sau mai mică, se apelează la electrozi volumici. După recuperarea metalului pe acești electrozi, efluentul ce rezultă poate fi recirculat în proces sau deversat în emisari.

Caracteristica comună a acestor procedee este concurența exercitată asupra reacției catodice dorite – electrodepunerea cuprului, de către reacția de descărcare a hidrogenului (rdH). Aceasta din urmă se va desfășura cu o viteză cu atât mai mare cu cât concentrația cuprului în soluție este mai mică.

De obicei, datorită concentrațiilor mici de ioni Cu^{2+} , se impune operarea reactorului electrochimic (RE) la densități de curent scăzute, determinând viteze insuficient de mari în tratarea efluentului. În acest caz se recomandă utilizarea electrozilor cu suprafață specifică mare (de exemplu electrozii volumici), intensificarea transportului de masă (printr-un transport convectiv) sau preconcentrarea, de exemplu, prin schimb ionic.

Pentru a asigura reușita procesului de îndepărtare electrochimică a cuprului din apele reziduale prin depunerea catodică, este necesar să se asigure următoarele condiții:

- o distribuție de potențial cât mai uniformă pe suprafața catodului pentru a realiza un randament de curent ridicat sau o selectivitate ridicată, mai ales dacă se tratează o soluție ce conține, alături de ionii de cupru, mai mulți ioni metalici ce pot fi electrodepuși;
- o tensiune la borne suficient de mică pentru a minimiza consumul de energie;
- o suprafață electrodică mare pe unitatea de volum de reactor electrochimic pentru a asigura o folosire intensivă a curentului în raport cu spațiul ocupat de RE;
- un transport de masă intensificat;

Introducere

- o distribuție de curent cât mai uniformă în și pe electrod pentru a realiza o exploatare maximă a suprafeței active a electrodului și a obține un produs cu proprietăți cât mai uniforme;
- alegerea adecvată a suportului catodic (din cupru sau din alt material) și a formei fizice de prezentare a depozitului catodic (depozit uniform și aderent sau depunere de pulbere metalică).

Recuperarea Cu din deșeuri solide este prezentată în literatura de specialitate pe diferite tipuri de deșeuri (plăci de circuite imprimate PCI, baterii uzate cu Li, cenuși rezultate în urma incinerării unor deșeuri menajere, lemn provenit din pădurile tratate cu cromat arseniat de Cu, etc.).

Pentru recuperarea metalelor valoroase din deșeurile cu compoziție complexă cum sunt PCI au fost dezvoltate diferite metode: incinerarea deschisă necontrolată, pirometalurgia, piroliza, metode fizico-mecanice, biometalurgia, hidrometalurgia.

În urma recuperării metalelor din deșeurile de PCI rezultă materiale nemetalice care sunt formate din rășini epoxidice și fibre de sticlă. Aceste materiale sunt valorificate sub forma unor materiale de construcții (pereți despărțitori, panouri izolatoare, diferite tipuri de dale). Se reușește astfel reciclarea completă a deșeurilor de PCI.

Tehnologiile de reciclare a metalelor (TRM) din deșeurile de echipamente electrice și electronice (DEEE) prevăd etape de sortare, dezmembrare și separare a elementelor componente urmate de transformarea acestora în produse utile.

TRM presupun etape chimice / electrochimice ce vizează extracția și separarea metalelor în stare pură sau sub forma unor compuși metalici valoroși.

Datorită diversității DEEE sunt necesare soluții originale de separare a metalelor din diferite amestecuri (aliaje, combinații chimice, structuri combinate metal-plastic sau metal-ceramică).

Prezenta teză de doctorat a urmărit să aducă o serie de contribuții originale în domeniul deosebit de complex al recuperării cuprului (RCu) din diverse deșeuri.

Scopul tezei de doctorat este de recuperare / îndepărtare a cuprului metalic din diferite tipuri de deșeuri (ape reziduale cu conținut scăzut sau crescut de Cu, deșeuri de PCI), prin procedee electrochimice sau procedee combinate chimice-electrochimice.

Partea I. Studiu de literatură

CAPITOLUL 1

Aspecte generale privind importanța cuprului

1.1. Importanța cuprului pentru viața plantelor, animalelor și a omului

Cuprul este un metal care se găsește în stare naturală în natură. În roci (în Fig. 1.1) cristalele de cupru sunt asociate cu calcite. Cuprul este în același timp și un element important pentru viața plantelor și animalelor [1–5].



Figura 1.1. Cristale de cupru.

a, b - cupru asociat cu calcite [3, 6]
c - cupru nativ [3].

1.2. Importanța economică a cuprului

Cuprul metalic este produs în multe țări, în Fig. 1.2 este prezentată distribuția pe continente, a producției primare de cupru. Circa 88 % din producția de cupru provine din prelucrarea minereurilor acestui metal. Restul de 12 % este asigurat de reciclarea cuprului din deșeuri.

Cererea tot mai mare de cupru a făcut ca producția să crească destul de mult în ultimii ani. Economii substanțiale pot fi obținute prin reutilizarea cuprului recuperat din deșeuri.

1. Aspecte generale privind importanța cuprului

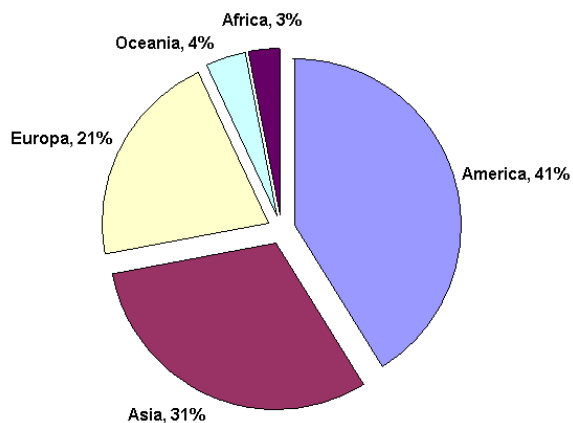


Figura 1.2. Distribuția pe continente a producției de cupru [7].

1.2.1. Utilizări ale cuprului

Datorită proprietăților sale (maleabil, ductil, bun conducător de căldură și când este foarte pur este un foarte bun conducător de electricitate, rezistent la coroziune și durabil), cuprul este folosit pe scară largă în numeroase domenii de activitate.

Cuprul a contribuit la validarea multor descoperiri tehnologice. Dintre acestea amintim comunicațiile telegrafice și curentul electric. Este de asemenea folosit pe scară largă sub formă de țevi (pentru încălzit, aer condiționat, rețeaua de apă), acoperișuri, montaje de alamă, pentru multe produse din domeniul electric (TV, radio, iluminat, calculatoare, telefoane mobile), toate necesitând cablaje, adaptoare, transformatoare și motoare.

1.3. Aplicații moderne ale cuprului

1.3.1. Celule solare pentru obținerea de energie electrică „verde”

Cuprul și aliajele sale fac parte de mulți ani din sistemele de producere a așa numitei energii „verzi” (energia solară, energia eoliană). Mai puțin cunoscut este rolul cuprului pe care îl joacă în producția de energie electrică din energie solară (sistemele fotovoltaice). Aceste sisteme produc electricitate prin acțiunea razelor solare asupra unor anumiți semiconductori, incluzând siliciu mono-, policristalin și amorf și atât de renumitele materiale sub formă de filme subțiri, cum ar fi Cd-Te, Ga-As, și cel mai nou și promițător material, cupru-indiu-galiu-diseleniu, $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ sau (CIGS).

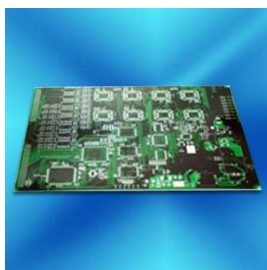
1.3.2. Materiale nanocompozite pe bază de cupru [8, 9]

Un material nou bazat pe cupru face posibilă recuperarea cesiului, prin crearea unui sorbent cu înaltă selectivitate numit „super sponge”, care poate extrage rapid aproape tot cesiul din soluții apoase. Sorbentul este o nanocompozită de natură organică-anorganică, una din clasele de

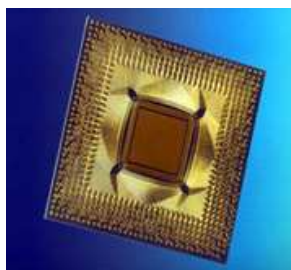
materiale autoasamblate, fixată pe un suport poros. Suportul este din ceramică bazată pe siliciți cu porozitate mare (suport mezoporos).

1.3.3. Circuite integrate și plăci de circuite imprimate pe bază de cupru

Cuprul are cea mai mare conductivitate electrică dintre toate metalele comune găsite pe pământ. Această calitate, împreună cu rezistența mecanică și rezistența la coroziune, îl face unic în utilizarea lui ca și conductor electric. Studii recente au arătat extinderea utilizării cuprului pentru fabricarea de componente pentru calculatoare [10].



a



b

Figura 1.3. Componente electronice.

a - placă de circuit imprimat [11]

b - circuit integrat [10].

În Fig. 1.3 este prezentată o placă de circuit imprimat și un circuit integrat.

Odată cu diversificarea aplicațiilor cuprului în diverse domenii, s-au multiplicat și problemele de poluare cu cupru și cu alte metale grele. Din aceste considerente în continuare sunt prezentate pe scurt câteva aspecte specifice legate de poluarea cu metale grele.

CAPITOLUL 2

Poluarea cu metale grele

2.1. Surse de poluare cu ioni de metale grele

Apele reziduale ce conțin ioni de metale grele provin din diverse sectoare de activitate industrială, dintre care cele mai importante sunt:

Hidrometalurgia:

- extracția primară a minereurilor;
- apele rezultate de la extracția cu solvenți;
- extracție electrochimică și electrorafinare;
- apele rezultate în urma proceselor de extracție minieră și ape de spălare.

Ingenieria suprafețelor - finisarea metalelor:

- soluții din industria de gravare;
- soluții de curățare și alte pretratamente;
- tratamente de pasivare;
- soluții epuizate de la galvanizare și de la băile de acoperire fără curent (băi chimice);
- ape rezultate de la băile de spălare.

Sectoare ce implică:

- reprocessarea și rafinarea fierului vechi;
- „lichide catalitice” (rezultate în urma fabricării catalizatorilor);
- reactivi redox pentru prelucrări chimice;
- soluții rezultate în urma prelucrărilor fotografice;
- producerea circuitelor imprimate și a bateriilor;
- baterii uzate;
- efluenți din procesele chimice de fabricație.

De aceea, în cazul recuperării ionilor de metale grele, soluțiile electrochimice de control a poluării sunt condiționate de diversitatea sectoarelor industriale, forma contaminantului (solid, lichid, gaz, coloizi), și de complexitatea electrolitului (ape reziduale încărcate cu mai mulți ioni metalici și specii neîncărcate) [1, 2, 12].

Procesarea deșeurilor industriale conținând cantități substanțiale de substanțe toxice și/sau componente valoroase pentru separarea sau recuperarea acestora, devine o necesitate absolută.

Există două aspecte importante ale problemei:

- unul este de ordin economic de a valorifica la maxim materiile prime,

- al doilea, de protecție a mediului, de evitare a dispersiei compușilor toxici, în special a compușilor de metale grele.

De aceea, numeroase studii caută să dezvolte noi procese și tehnologii pentru separarea metalelor în special din deșeurile industriale [1].

2.2. Efectele poluării cu ioni de metale grele

Apa este sursa vieții, cerință fundamentală pentru sănătate și nevoia esențială pentru industrializare. Aceasta este pentru omenire cel mai de preț lucru. Disponibilitatea resurselor de apă este în scădere și de aceea este necesară menținerea calității apei.

Îndepărtarea ionilor de metale (IM) din apă este o preocupare majoră, deoarece acești contaminanți se pot acumula în corpul uman și prezența lor manifestă efecte pe termen lung și diferite maladii.

Dintre ionii de metale care au efecte majore asupra sănătății umane, pot fi amintiți: cadmiul, mercurul, plumbul, cuprul.

2.2.1. Poluarea cu cupru

Toți compușii cuprului sunt potențiali toxici. Astfel, omul poate fi expus la cupru prin aerul respirat, apa de băut, alimentele pe care le consumă, prin contactul pielii cu cupru sau cu compuși ai acestuia [3–5].

De exemplu, 30 g din sulfatul de cupru poate cauza moartea unui om. În apa potabilă concentrația de cupru diferă în funcție de sursă, dar limitele obligatorii sunt stabilite între 1,5–2 mg/L conform prevederilor UE. Limita superioară de cupru pentru alimentația adulților, din toate sursele, este de 10 mg/zi [3].

Intoxicarea cu cupru este similară cu cea a intoxicării cu arseniu. Cazurile fatale au ca manifestări finale, convulsii, paralizii și insensibilitate.

O parte a toxicității cuprului se datorează formării de ioni monovalenți. Aceștia catalizează producerea de radicali liberi foarte reactivi. Cuprul poate induce boli ce afectează creierul, ficatul, rinichi și sistemului nervos.

O concentrație de cupru în apa mării peste limitele admise poate duce la deteriorarea vieții marine. Acesta afectează viața peștilor și a altor viețuitoare. Cuprul alterează, de exemplu, capacitatea de a se orienta a peștilor după miros [3].

Cuprul poate ajunge în mediul înconjurător din mine, ferme, instalații industriale prin ape reziduale deversate în râuri și lacuri. Cuprul poate ajunge, de asemenea, în atmosferă din surse naturale, cum ar fi: vulcani, vegetație degradată, incendii de păduri.

Apa de băut poate avea un conținut ridicat de cupru dacă țevile prin care circulă sunt din cupru. Lacurile și râurile care au fost tratate cu compuși ai cuprului pentru controlul dezvoltării algelor, sau în care se scurg apele de la uzinele electrice, pot avea un nivel ridicat al conținutului de cupru.

Solurile pot conține, de asemenea, concentrații mai mari de cupru [3–5].

CAPITOLUL 3

Procedee moderne de recuperare a metalelor grele din deșeuri

Procedeele de recuperare / separare a ionilor de metale grele din diferite deșeuri pot fi grupate astfel [13]:

- Procedee chimice (precipitare, separare cu solvenți selectivi, complexare, schimb ionic, etc.);
- Procedee biologice;
- Procedee fizice (măcinare, separare în câmp electric, separare în câmp magnetic);
- Procedee electrochimice;
- Procedee combinate (schimb ionic - depunere electrochimică).

3.1. Procedee electrochimice

Procesele electrochimice în general sunt din ce în ce mai des folosite în prevenirea poluării mediului dar și pentru (electro)sinteze nepoluante, monitorizarea eficienței proceselor și poluanților, îndepărtarea contaminanților, recircularea fluxurilor tehnologice, sterilizarea apei, conversia curată a energiei, stocarea și utilizarea eficientă a energiei electrice [14, 15].

Din aceste considerente capitolul 4 va fi dedicat prezentării datelor de literatură referitoare la procedeele de recuperare / îndepărtare a cuprului prin depunere catodică.

Deșeurile din industria electronică și galvanică au un conținut ridicat în metale cum ar fi: Cu, Ni, Mn, Pb, Sn, W.

Procesul de dizolvare chimică cuplat cu cel de extracție electrochimică este folosit pentru a recupera selectiv metalele valoroase, cum ar fi: Cu și Ni.

În timpul procesului de dizolvare chimică deșeurile sunt dizolvate în acid sulfuric având un control al diferiților factori: concentrația acidului, temperatura, durata tratamentului.

Soluția rezultată în urma acestui proces este tratată succesiv prin extracție electrochimică pentru recuperarea Cu și Ni. Depunerea Cu și Ni au fost testate în condiții acide și alcaline.

Consumul de energie a fost de 2,13 kWh/kg pentru Cu și de 4,43 kWh/kg pentru Ni. La terminarea procesului, 94–99 % din conținutul inițial de Cu și Ni a fost recuperat la catod, ceea ce demonstrează fezabilitatea tehnică a proceselor [16].

Principalele procedee electrochimice de recuperare a metalelor din apele reziduale sunt prezentate în Tabelul 3.1, iar aspecte concrete referitoare la acestea vor fi prezentate în cadrul capitolului 4 din prezenta lucrare.

Tabelul 3.1. Procedee electrochimice de recuperare a metalelor din apele reziduale.

Procedeeul	Descrierea procedeeului	Ref.
Electrodepunerea catodică	Recuperarea metalelor prin această metodă se poate efectua în funcție de concentrația ionilor metalici din efluent: în domeniul g/cm^3 , când se folosesc în general catozi bi-dimensionali și la sute de ppm, sau mai mică, când se apelează la catozi volumici.	[1, 2, 13]
Electrodializa	Procesul prin care membrane încărcate electric sunt utilizate pentru a separa ionii, forța motrice a procesului fiind o diferență de potențial.	[1, 2, 12, 13, 17]
Electrodializa reactivă	Procesul care folosește reacția $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ ca reacție anodică. În cazul recuperării cuprului, reacția catodică este electrodepunerea cuprului iar reacția anodică oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} .	[18–21]
Schimbul ionic electrochimic	Este o metodă avansată în care schimbătorii de ioni sunt prezenți în spațiul interelectrodic iar viteza schimbului ionic este controlată de nivelul de polarizare al electrozilor.	[17, 22–24]
Electrocoagularea	Constă în generarea pe cale electrochimică a ionilor necesari coagulării unor impurități prezente în apa reziduală (ionii de Zn^{2+} pot fi îndepărtați sub formă de hidroxid de zinc care coprecipită sau se adsorb pe suprafața hidroxidului de fier sau aluminiu, generat electrochimic).	[25]
Electroflotarea	Procesul de flotare la suprafața unei soluții, din volumul acesteia, prin intermediul unor mici bule de hidrogen sau oxigen (generate prin electroliza apei), care se fixează de particulele de poluant.	[25–27]

CAPITOLUL 4

Procedee de îndepărtare / recuperare a cuprului bazate pe depunerea catodică

Avantajele proceselor electrochimice sunt: (i) utilizarea electronului ca reactant transferat la interfața electrodică, (ii) evitarea utilizării unor reactanți redox (care prin producții lor de reacție complică fluxul tehnologic și încarcă costul prin operațiile de separare și purificare ulterioare) și (iii) posibilitatea utilizării automatizării complexe în flux continuu [1, 2].

Utilajul de bază utilizat în procesele electrochimice este reactorul electrochimic.

4.1. Aspecte generale privind depunerea catodică în reactoare electrochimice

Reactorul electrochimic (RE) este varianta tehnologică a celei electrochimice, fiind un reactor în care se derulează un proces ce implică un transfer de sarcină la interfața electrodică.

Factorii cei mai importanți în proiectarea reactoarelor electrochimice sunt:

- productivitatea;
- energia necesară și tensiunea de celulă;
- controlul temperaturii;
- hidrodinamica și transportul de masă;
- factorii de operare ai reactorului;
- electrozi, membrane și alte materiale.

Performanțele unui reactor electrochimic sunt apreciate, în special, în funcție de capacitatea de producție și de consumul sau energetic [13].

Reactoarele electrochimice pot fi clasificate după mai multe criterii. Aceste clasificări urmăresc o sistematizare a informațiilor legate de RE, o mai ușoară proiectare și/sau alegere a tipului de RE cel mai potrivit pentru o aplicație vizată.

Reactoarele electrochimice ideale se pot clasifica astfel [28]:

- reactor electrochimic discontinuu (REDS),
- reactor electrochimic cu deplasare (RED)
- reactor electrochimic cu amestecare perfectă (REAP) [13, 27, 28].

În Tabelul 4.1 sunt descrise aceste tipuri de reactoare electrochimice.

4.1. Aspecte specifice privind recuperarea / îndepărtarea cuprului din deșeuri prin DC

Tabelul 4.1. Tipuri de reactoare electrochimice ideale.

Tipul de RE	Descrierea RE	Exemple de operare a RE
REDS	<ul style="list-style-type: none"> • Este încărcat cu electrolit, după care este amestecat pe durata procesării; • Electrolitul este scos din RE iar produșii sunt recuperați prin izolarea lor din soluția de electrolit; • Concentrația reactantului respectiv a produsului de reacție, se modifică în funcție de cinetica reacției de electrod, de geometria electrozilor, de condițiile de agitare și de volumul de electrolit; • Compoziția electrolitului este uniformă în întreg volumul său; • Timpul de staționare al electrolitului în reactor este egal cu timpul de reacție. 	<p>Se folosește:</p> <ul style="list-style-type: none"> • în timpul cercetării unui proces, când se studiază cinetica în diverse condiții de operare; • când utilizarea altor reactoare nu este recomandată, datorită toxicității sau costului electrolitului, reactanților sau produșilor; • când electrosinteza trebuie oprită din timp în timp
RED	<ul style="list-style-type: none"> • Curgerea soluției de electrolit este continuă, cu o viteză constantă și se consideră că nu are loc o amestecare a electrolitului pe direcția de curgere între intrarea și ieșirea din RED; • Concentrația produsului și a reactanților este funcție de distanța parcursă de la intrarea în RED și de timpul de staționare în RED. 	<ul style="list-style-type: none"> • RE cu electrozi cilindrici statici; • RE cu electrozi plani paraleli - tip filtru-presă și • RE cu electrozi poroși sau tridimensionali (3D).
REAP	<ul style="list-style-type: none"> • Are loc o amestecare continuă și energetică a electrolitului • Se adaugă continuu reactant și se extrage continuu produs; • Datorită unei amestecări perfecte avem aceeași concentrație atât la intrare cât și la ieșire. 	<ul style="list-style-type: none"> • RE cu electrozi cilindrici rotitori sau modelelor în care agitarea este foarte viguroasă; • Tot un comportament apropiat de REAP întâlnim și în cazul reactoarelor cu electrozi în strat fluidizat.

4.2. Aspecte specifice privind recuperarea / îndepărtarea cuprului din deșeuri prin depunere catodică

În literatura de specialitate din ultimii ani există o preocupare deosebită pentru recuperarea / îndepărtarea cuprului din diferite tipuri de deșeuri (apele reziduale cu conținut scăzut sau crescut de Cu, deșeuri de plăci de circuite imprimate (PCI) provenite din dezmembrarea echipamentelor electrice și electronice, baterii uzate, cenuși rezultate în urma incinerării unor reziduuri, etc.).

Abordarea recuperării cuprului din apele reziduale prin *electrodepunere catodică* este diferită în funcție de concentrația ionilor de cupru din efluent. În literatură sunt analizate distinct următoarele cazuri:

- când concentrația ionilor de Cu^{2+} este în domeniul g/L, se folosesc în general catozi bi-dimensionali, caz în care concentrația poate fi redusă cu un ordin de mărime. Ulterior, efluentul rezultat poate fi supus fie recirculării în proces fie unei noi etape de purificare chimică sau electrochimică;
- când concentrația ionilor de Cu^{2+} este de sute de ppm sau mai mică, se apelează la electrozi volumici. După recuperarea metalului pe acești electrozi, efluentul ce rezultă poate fi recirculat sau deversat în emisari [2].

Caracteristica comună a acestor procedee este concurența exercitată asupra reacției catodice dorite de către reacția de descărcare a hidrogenului (rdH). Aceasta din urmă se va desfășura cu o viteză cu atât mai mare cu cât concentrația speciei ce trebuie redusă este mică – situație specifică depoluării.

De obicei datorită concentrațiilor mici de specie care trebuie redusă, se impune operarea RE la densități de curent scăzute, determinând viteze suficient de mari în traterea efluentului. În acest caz se recomandă utilizarea electrozilor cu suprafață specifică mare (de exemplu electrozii volumici), intensificarea transportului de masă (printr-un transport convectiv) sau preconcentrarea speciei ce urmează a fi redusă, de exemplu prin schimb ionic [21, 29].

Cuprul este prezent în apele reziduale sub formă de ioni simpli sau complecși (organici sau anorganici). Îndepărtarea lor prin depunere catodică poate fi reprezentată prin reacția generală [22, 30, 31]:



respectiv în cazul unor ioni complecși [21, 30-32]:



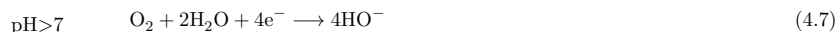
Aceste reacții pot fi concurate de unele reacții secundare nedorite cum ar rdH [3, 12, 13, 32]:



sau reacția de reducere a oxigenului (rrO):



4.3. Sinteza datelor de literatură privind recuperarea / îndepărtarea cuprului prin DC



mai ales atunci când concentrația ionilor metalici este foarte mică. Reacțiile (4.5, 4.6, 4.7) duc și la o creștere a pH-ului, mai ales în apropierea catodului, ceea ce ar putea favoriza codepunerea unor hidroxizi metalici [33]:



Asemenea reacții duc la obținerea de depozite catodice mai puțin pure dar și la pericolul blocării suprafeței catodice.

O altă categorie de reacții secundare nedorite constă în reducerea altor specii prezente în soluție cum sunt ionii ferici în soluții acide [32]:



În soluții acide ce conțin stibiu sau arsen, există riscul degajării de hidrogen stibiat sau arseniat foarte toxice. Astfel la reducerea As(III) are loc reacția [32]:



Pentru a asigura reușita procesului de îndepărtare electrochimică a cuprului din apele reziduale, prin depunerea catodică, este necesar să se asigure următoarele condiții:

- o distribuție de potențial cât mai uniformă pe suprafața catodului pentru a realiza un randament de curent ridicat sau o selectivitate ridicată, mai ales dacă se tratează o soluție ce conține, alături de ionii de cupru, mai mulți ioni metalici ce pot fi electrodepuși;
- o tensiune la borne suficient de mică pentru a minimiza consumul de energie;
- o suprafață electrodică mare pe unitatea de volum de reactor electrochimic pentru a asigura o folosire intensivă a curentului în raport cu spațiul ocupat de RE;
- un transport de masă intensificat;
- o distribuție de curent cât mai uniformă în și pe electrod pentru a realiza o exploatare maximă a suprafeței active a electrodului și a obține un produs cu proprietăți cât mai uniforme;
- alegerea adecvată a suportului catodic (din cupru sau din alt material) și a formei fizice de prezentare a depozitului catodic (depozit uniform și aderent sau depunere de pulbere metalică) [2].

4.3. Sinteza datelor de literatură privind recuperarea / îndepărtarea cuprului din deșeuri prin depunere catodică

Sunt prezentate, sintetic, într-un tabel cu 68 de linii, datele din literatura de specialitate privitoare la recuperarea cuprului, din soluții diluate (similare apelor reziduale) și soluții concentrate sintetice sau reale obținute în urma solubilizării deșeurilor solide în diverse medii de dizolvare. Informațiile din acest tabel se referă la reactoarele electrochimice folosite în cercetare, cu detalierea aspectelor legate de materiale electrodice, compoziția soluției de electrolit, pH-ul acesteia, parametri electrochimici (densitate de curent, potențial de electrod, etc.) precum și tehnica experimentală utilizată în cadrul fiecărui studiu analizat. Sunt redate, de asemenea, scopul cercetării și rezultatele obținute.

Partea II. Rezultate experimentale

CAPITOLUL 5

Electroextracția cuprului din soluții sintetice

5.1. Electroextracția cuprului din soluții sintetice diluate cu compoziție asemănătoare apelor reziduale [34]

Apele reziduale din diverse procese industriale conțin ioni de metale grele (IMG). Din considerente economice și de protecție a mediului acești ioni trebuie îndepărtați înaintea deversării apelor reziduale în râuri. Concentrația maximă admisă (CMA) de IMG, în apele de deversare, este strict reglementată de normele UE care impun un control riguros și tratarea acestor ape. Limitele pentru IMG sunt cuprinse între 0,05–1,0 mg/L (ppm) [35].

Scopul acestui studiu a fost de optimizare a parametrilor de ECU din soluții sintetice diluate (10 mg/L Cu^{2+}) cu compoziție asemănătoare apelor reziduale, cu conținut scăzut de cloruri și sulfați (NaCl și $\text{Na}_2\text{SO}_4 < 15$ mM), și reducerii conc. Cu^{2+} sub 0,1 ppm.

Testele de ECU din soluții sintetice diluate au fost efectuate într-un reactor electrochimic (RE *home made* Fig. 5.1) în flux continuu, performanțele acestuia fiind evaluate pe baza concentrației reziduale finale ($C_{f,\text{Cu}}$) de Cu și a consumului specific de energie (W_S).

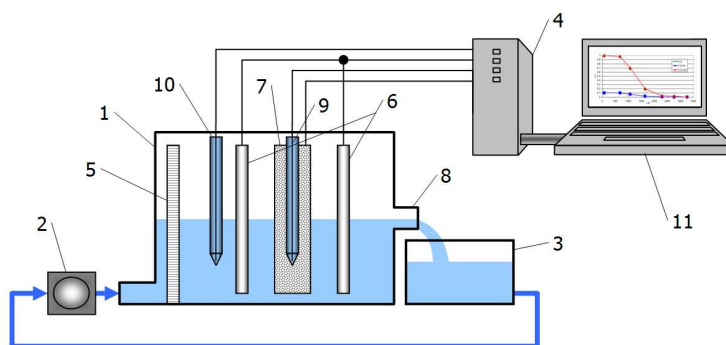


Figura 5.1. RE pentru electroliză: 1 - RE necompartimentat; 2 - pompa peristaltică; 3 - vas tampon; 4 - potențiostat; 5 - diafragmă; 6 - anod; 7 - catod; 8 - preaplin; 9 - ER pentru EL; 10 - ER pentru CE; 11 - calculator.

5.1.1. Studiul parametrilor de electroextracție a cuprului din soluții sintetice diluate pe bază de cloruri

În cadrul acestor măsurători a fost studiat efectul concentrației de NaCl, a potențialului catodic și a debitului de electrolit asupra ECu.

5.1.1.1. Concentrația ionilor clorură

Teste de ECu

Pentru a evalua influența concentrației de clorură asupra parametrilor de interes, au fost efectuate măsurători de ECu la diferite concentrații de NaCl la un potențial de polarizare catodic de $-0,2$ V/ER și un debit de electrolit de 50 mL/min.

Valorile parametrilor globali ai procesului sunt prezentate în Tab. 5.1.

Tabelul 5.1. Valorile parametrilor globali ai procesului de ECu; $\varepsilon_C = -200$ mV; $Q_R = 50$ mL/min.

C_{NaCl} [mM]	E_B [V]	W_S [kW/m ³ electrolit tratat]	$r_{\mathcal{F}}$ [%]	$C_{f,\text{Cu}}$ [ppm]
5	2,55	0,73	4,2	0,05
10	1,79	0,18	9,2	0,06
15	1,53	0,12	11,4	0,14

Creșterea concentrației de NaCl în electrolit, duce la creșterea $r_{\mathcal{F}}$ și la descreșterea W_S . Din păcate, $C_{f,\text{Cu}}$ nu scade sub nivelul dorit deoarece, în prezența unei concentrații mari de ioni clorură, formarea complexilor de Cu^+ de forma: $[\text{CuCl}_x]^{-(x-1)}$, și formarea CuCl care în soluție apoasă cu conținut scăzut de ioni de Cl^- este puțin solubilă, inhibă ECu [19, 31, 36, 37]. Prezența ionilor de clorură are un efect complex și o concentrație moderată a acestora (~ 10 mM NaCl) reprezintă un compromis optim care asigură o valoare rezonabilă și a salinității.

5.1.1.2. Potențialul catodic

Experimentele au fost efectuate utilizând o soluție de NaCl 10 mM ca suport electrolitic și un debit de recirculare al electrolitului (Q_R) de 50 mL/min.

Rezultatele măsurătorilor în ceea ce privește influența potențialului catodic asupra E_B , W_S , $r_{\mathcal{F}}$ și a $C_{f,\text{Cu}}$ sunt prezentate în Tab. 5.2.

Tabelul 5.2. Parametrii globali de electroliză la diferite valori ale lui ε_C ; $C_{\text{NaCl}}=10$ mM; $Q_R=50$ mL/min.

ε_C [V/ER]	E_B [V]	W_S [kW/m ³ electrolit tratat]	$r_{\mathcal{F}}$ [%]	$C_{f,\text{Cu}}$ [ppm]
-0,100	2,17	0,81	2,6	0,63
-0,200	1,79	0,18	9,2	0,06
-0,300	2,16	0,52	3,8	0,06

5. Electroextracția cuprului din soluții sintetice

Pentru un potențial al EL de -100 mV/ER, sistemul este oscilant și are performanțe slabe ($r_{\mathcal{F}}$ scăzut respectiv W_S mare). Mai mult, oxigenul degajat la anod este redus pe catod, generând un curent suplimentar semnificativ chiar în absența unui proces intens de ECu.

Creșterea potențialului de polarizare catodic la -200 mV/ER duce la creșterea $r_{\mathcal{F}}$ și evident la scăderea W_S . Mai mult, formarea unui depozit compact de Cu inhibă reacția de reducere a oxigenului (r_{rO}) și permite scăderea nivelului de concentrație a ionilor de Cu^{2+} sub 0,1 ppm.

Potențialul catodic de -300 mV/ER este deja prea mare pentru ECu, ducând la obținerea unui depozit catodic poros și la o creștere a W_S . De asemenea oxigenul degajat la anod este transportat la catod unde se reduce influențând calitatea depozitului de cupru. În același timp randamentul de curent scade.

În aceste condiții, s-a decis continuarea experimentelor la un potențial de polarizare catodic de -200 mV/ER.

În ceea ce privește $C_{f,Cu}$, s-a observat că, după 90 min. de electroliză la ε_C de -100 mV, doar 94 % din conținutul inițial de Cu a fost îndepărtat, fără scăderea $C_{f,Cu}$ sub 0,1 ppm. La ε_C de -200 mV și -300 mV, în jur de 99,4 % din cantitatea inițială de Cu a fost îndepărtată, $C_{f,Cu}$ ajungând sub 0,1 ppm.

5.1.1.3. Debitul de electrolit / Coeficientul de transport de masă

Pentru a evalua efectul pozitiv al intensificării transportului de masă asupra ECu, s-au efectuat măsurători la diferite valori ale lui Q_R , 25, 50, 75 și 100 mL/min. În acest context, rezultatele privind influența Q_R asupra procesului de ECu sunt prezentate în Tab. 5.3. Evoluțiile în timp ale concentrației de Cu la diferite valori ale Q_R sunt prezentate în Fig. 5.2.

Tab. 5.3. Parametrii globali de electroliză la diferite valori ale lui Q_R ; $C_{\text{NaCl}}=10$ mM; $\varepsilon_C=-200$ mV/ER.

Q_R [mL/min]	E_B [V]	W_S [kW/m ³ electrolit tratat]	$r_{\mathcal{F}}$ [%]	$C_{f,Cu}$ [ppm]
25	1,97	0,35	5,6	0,68
50	1,79	0,18	9,2	0,06
75	1,90	0,30	6,1	0,07
100	1,97	0,49	4,4	0,05

Din Tab. 5.3 și Fig. 5.2. se observă că intensificarea transportului de masă (ITM) are un impact pozitiv asupra ECu efect așteptat în condițiile operării cu soluții foarte diluate. Totodată ITM favorizează și procesul catodic paralel de reducere a oxigenului. Interacțiunea complexă ce apare face nesemnificativă creșterea debitului de la 50 la 75 mL/min. La debit mai mare (100 mL/min) cantitatea de oxigen prezentă în soluție nu mai poate fi crescută, soluția fiind saturată. De aceea, deși curentul înregistrat la început este foarte mare la debitul maxim acesta scade rapid la nivelul celui înregistrat pentru debitele mai mici.

Trebuie avut de asemenea în vedere că dezvoltarea unui proces de electrocristalizare cu formarea unui depozit uniform este condiționată de o densitate de curent moderată și desigur pe cât este posibil constantă în timp. Bazat pe aceste considerente apreciem că debitul de 50 mL/min este suficient pentru scopul urmărit.

Pentru $Q_R > 25$ mL/min, sunt necesare mai puțin de 90 min. pentru a ajunge la o $C_{f,Cu}$ sub 0,1 ppm (v. Fig. 5.2). Astfel pentru un debit de 25 mL/min timpul de ECu este de 90 min timp

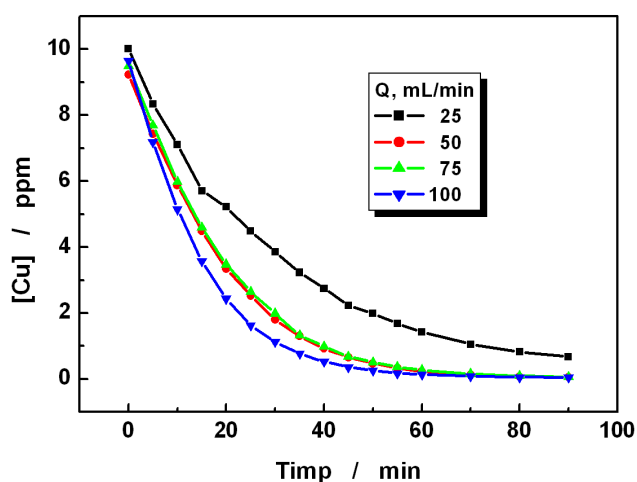


Figura 5.2. Evoluția în timp a concentrației de Cu la diferite debite de recirculare; $\varepsilon_C = -200$ mV/RE; $C_{NaCl} = 10$ mM.

în care $C_{f,Cu}$ nu scade sub 0,1 ppm, pentru celelalte debite, timpul necesar pentru a scădea $C_{f,Cu}$ sub 0,1 este la 50 mL/min: 75 min, la 75 mL/min: 80 min iar la 100 mL/min: 67 min.

Pe baza construcției RE, a modului de operare și în urma rezultatelor obținute în experimentele efectuate, RE utilizat a fost asimilat cu un reactor electrochimic cu amestecare perfectă (REAP) cu recirculare. Această atribuire s-a făcut și pe baza caracteristicilor sale și a regimului de funcționare din punct de vedere al transportului de masă.

Pentru un REAP cu recirculare expresia conversiei fracționare X este [13, 28]:

$$X = 1 - \exp \left[-\frac{t}{\tau} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_m A}{Q_R}} \right) \right] \quad (5.1)$$

unde t este timpul în minute iar $\tau = V_S/Q_R$ reprezintă timpul de staționare în RE, $V_R = 250$ mL.

Dacă grupăm termenii, obținem:

$$1 - X = \exp \left[-\frac{t}{\tau} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_m A}{Q_R}} \right) \right] \quad (5.2)$$

5. Electroextracția cuprului din soluții sintetice

Dacă logaritmăm expresia de mai sus, avem:

$$\ln(1 - X) = -\frac{t}{\tau} \left(1 - \frac{Q_R}{Q_R + k_m A} \right) \quad (5.3)$$

Am ajuns la expresia unei drepte, de forma:

$$y = a + bx, \quad \text{unde}$$

$$y = \ln(1 - X), \quad x = t, \quad a = 0$$

iar

$$b = -\frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{Q_R}{Q_R + k_m A} \right) \quad (5.4)$$

Reprezentarea grafică a $\ln(1 - X) = f(t)$, la diferite debite de recirculare ale electrolitului, este prezentată în Fig. 5.3. Dreptele obținute, de forma $y = -bx$, au următoarele expresii:

- $y = -0,0326x$, pentru $Q_R = 25$ mL/min. Panta dreptei, $b = -0,0326$
- $y = -0,0584x$, pentru $Q_R = 50$ mL/min. Panta dreptei, $b = -0,0584$
- $y = -0,0718x$, pentru $Q_R = 100$ mL/min. Panta dreptei, $b = -0,0718$.

Dacă grupăm termenii expresiei (5.4), obținem:

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

$$1 + b\tau = \frac{Q_R}{Q_R + k_m A} \quad (5.5)$$

Pentru cazul $Q_R = 25$ mL/min. vom avea $b = -0,0326$; $t = 10$.

Expresia (5.5) devine:

$$1 - 0,0326 \cdot 10 = \frac{25}{25 + k_{m25} A} \quad (5.6)$$

După rezolvarea ecuației (5.6) rezultă: $k_{m25} A = 12,09$ cm³min⁻¹ sau $k_{m25} A = 0,20$ cm³s⁻¹.

Pentru cazul $Q_R = 50$ mL/min. vom avea $b = -0,0584$; $t = 5$.

Expresia (5.5) devine:

$$1 - 0,0584 \cdot 5 = \frac{50}{50 + k_{m50} A} \quad (5.7)$$

După rezolvarea ecuației (5.7) rezultă: $k_{m50} A = 20,62$ cm³min⁻¹ sau $k_{m50} A = 0,34$ cm³s⁻¹.

Pentru cazul $Q_R = 100$ mL/min. vom avea $b = -0,0718$; $t = 2,5$.

Expresia (5.5) devine:

$$1 - 0,0718 \cdot 2,5 = \frac{100}{100 + k_{m100} A} \quad (5.8)$$

După rezolvarea ecuației (5.8) rezultă: $k_{m100} A = 21,88$ cm³min⁻¹ sau $k_{m100} A = 0,36$ cm³s⁻¹.

5.1. Electroextracția cuprului din soluții sintetice diluate

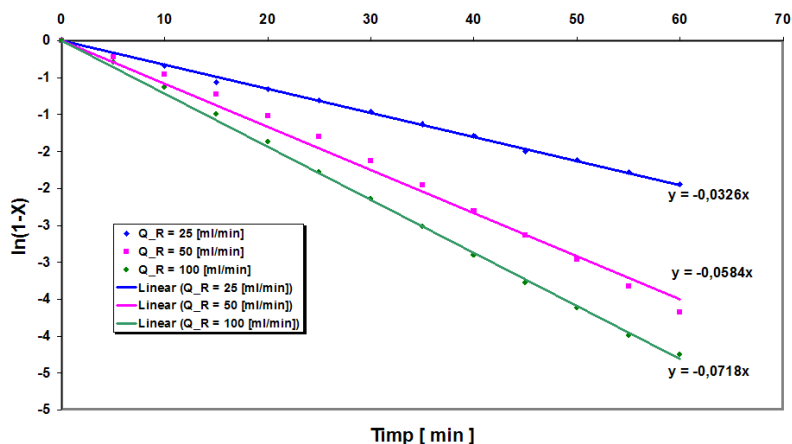


Figura 5.3. Evoluția conversiei funcție de timp la diferite debite de recirculare.

La dublarea debitului de recirculare de la 25 la 50 mL/min, produsul $k_m A$ crește de la $0,20 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ la $0,34 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. La dublarea în continuare a debitului de la 50 la 100 mL/min produsul $k_m A$ prezintă o creștere ușoară la $0,36 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Deoarece la trecerea de la 50 la 100 mL/min produsul $k_m A$ crește foarte puțin, s-a că considerat că operarea la 50 mL/min este de preferat.

5.1.2. Studiul parametrilor de electroextracție a cuprului din soluții sintetice diluate pe bază de sulfat

În cadrul acestor măsurători a fost studiat efectul concentrației de Na_2SO_4 , a potențialului catodic și a debitului de electrolit asupra ECU.

5.1.2.1. Concentrația ionilor sulfat

La concentrații mici de Na_2SO_4 (1,0 mM), soluția are o conductivitate electrică foarte mică și, în consecință, W_S este foarte mare. Creșterea concentrației de Na_2SO_4 duce la îmbunătățirea r_F .

Teste de ECU

Pentru a evalua efectul concentrației de sulfat asupra parametrilor de interes, au fost efectuate măsurători de ECU la diferite concentrații de Na_2SO_4 la un potențial de polarizare catodic de $-0,2 \text{ V/ER}$ și un debit de electrolit de 50 mL/min rezultatele corespunzătoare fiind prezentate în Tab. 5.4.

La concentrații mici de Na_2SO_4 (1,0 mM) soluția este slab conductoare ducând la oscilarea puternică a sistemului, iar oxigenul degajat la anod este redus pe catod, la apă oxigenată, cu creșterea curentului și implicit a consumului de sarcină pentru aproximativ aceeași cantitate de Cu depusă. La 2,5 mM Na_2SO_4 soluția este destul de conductoare, curentul scade, Cu electrodepus

5. Electroextracția cuprului din soluții sintetice

Tabelul 5.4. Parametrii globali de electroliză la diferite valori ale $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$; $\varepsilon_C = -200$ mV/ER; $Q_R = 50$ mL/min.

$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ [mM]	E_B [V]	W_S [kWh/m ³ electrolit tratat]	$r_{\mathcal{F}}$ [%]	$C_{f,\text{Cu}}$ [ppm]
2,5	1,88	0,19	8,4	0,16
5,0	1,74	0,35	5,2	0,35
7,5	1,69	0,18	7,9	0,09
10,0	1,69	0,21	6,7	0,13

putând inhiba rrO. La 5,0 mM curentul crește din nou probabil din cauza rrO. La 7,5 mM și 10 mM procesele de electroliză sunt comparabile din punct de vedere al consumului de energie.

În aceste condiții s-a decis continuarea experimentelor la o concentrație de sulfat de 7,5 mM când concentrația de Cu scade sub 0,1 ppm (v.Tab. 5.4).

5.1.2.2. Potențialul catodic

Influența potențialului catodic asupra Ecu din soluții de sulfati a fost studiată într-o soluție de Na_2SO_4 7,5 mM la un debit de recirculare al electrolitului de 50 mL/min.

Potențialul de polarizare al catodului (ε_C) a fost studiat pe domeniul $-0,1$ V ÷ $-0,35$ V înregistrându-se evoluția curentului catodic.

Rezultatele măsurătorilor privind influența potențialului catodic asupra E_B , W_S , $r_{\mathcal{F}}$ și a $C_{f,\text{Cu}}$ sunt prezentate în Tab. 5.5.

Tabelul 5.5. Parametrii globali de electroliză la diferite valori ale ε_C ; $Q_R = 50$ mL/min; $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,5$ mM).

ε_C [V/ER]	E_B [V]	W_S [kWh/m ³ electrolit tratat]	$r_{\mathcal{F}}$ [%]	$C_{f,\text{Cu}}$ [ppm]
-0,100	1,51	0,15	8,8	0,86
-0,200	1,69	0,18	7,9	0,09
-0,300	2,05	0,33	5,4	0,08
-0,350	2,76	1,33	1,9	0,09

În soluții de sulfat, creșterea polarizării catodice duce la creșterea valorii medii a curentului înregistrat și la descreșterea $r_{\mathcal{F}}$.

La valori ale ε_C de -100 mV, -200 mV și -300 mV, depozitul de Cu poate inhiba rrO. Pentru ε_C de -350 mV, sistemul electrochimic devine ușor instabil (oscilează) și cantitatea mare de oxigen care se produce la anod este redusă la catod, ducând la apariția unui curent parazit și, în același timp la scăderea $r_{\mathcal{F}}$.

În aceste condiții, s-a decis continuarea experimentelor la un potențial de polarizare catodică de -200 mV/ER deoarece, la această valoare, concentrația de Cu scade sub 0,1 ppm.

5.1.2.3. Debitul de electrolit / Coeficientul de transport de masă

Pentru a evalua influența debitului de recirculare asupra procesului de ECu, măsurătorile au fost realizate la valori ale Q_R de 25, 50, 75 și 100 mL/min, rezultatele obținute sunt prezentate în Tab. 5.6.

Tablelul 5.6. Parametrii globali de electroliză la diferite valori ale Q_R : ($\varepsilon_C = -200$ mV/ER; $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,5$ mM).

Q_R [mL/min]	E_B [V]	W_S [kWh/m ³ electrolit tratat]	$r_{\mathcal{F}}$ [%]	$C_{f,\text{Cu}}$ [ppm]
25	1,42	0,11	11,8	0,73
50	1,69	0,18	7,9	0,09
75	1,72	0,19	7,8	0,26
100	1,87	0,29	5,8	0,06

La un debit de recirculare foarte mic, rRO este la concurență cu ECu și depozitul de Cu este insuficient pentru a inhiba rRO.

Pe măsura ce Q_R crește, intensificarea transportului de masă asigură o concentrație maximă de ioni Cu^{2+} la interfața electrochimică și o creștere rapidă a depozitului, cu efecte pozitive asupra inhibării rRO. Implicit, odată cu creșterea cantității de oxigen dezvoltate la anod și transportul rapid (100 mL/min) al acestuia la catod se produce un curent parazit ce induce o scădere a $r_{\mathcal{F}}$ și o creștere a W_S .

Pe baza acestor observații, putem trage concluzia că un debit de 50 mL/min este adecvat procesului de ECu.

Evoluția în timp a concentrației de Cu la diferite valori ale lui Q_R este prezentată în Fig. 5.4.

Pentru evaluarea coeficientului de transport de masă s-a utilizat expresia conversiei fracționare pentru REAP cu recirculare, ecuația (5.1). Aplicând același mod de interpretare a datelor experimentale ca și în cazul testelor în prezența ionilor Cl^- s-a procedat la reprezentarea grafică a $\ln(1 - X) = f(t)$, la diferite debite de recirculare ale electrolitului, este prezentată în Fig. 5.5. Dreptele obținute, de forma $y = -bx$, au următoarele expresii:

$$y = -0,0246 x, \quad \text{pentru } Q_R = 25 \text{ mL/min}$$

Panta dreptei, $b = -0,0246$.

$$y = -0,0519 x, \quad \text{pentru } Q_R = 50 \text{ mL/min}$$

Panta dreptei, $b = -0,0519$.

$$y = -0,0746 x, \quad \text{pentru } Q_R = 100 \text{ mL/min}$$

Panta dreptei, $b = -0,0746$.

După efectuarea calculelor matematice s-a determinat produsul $k_m A$ pentru cele trei debite de recirculare a electrolitului. Astfel:

- pentru 25 mL/min $k_{m_{25}} A = 8,16 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ respectiv $k_{m_{25}} A = 0,14 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- pentru 50 mL/min $k_{m_{50}} A = 17,52 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ respectiv $k_{m_{50}} A = 0,29 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- pentru 100 mL/min $k_{m_{100}} A = 22,92 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ respectiv $k_{m_{100}} A = 0,38 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

5. Electroextracția cuprului din soluții sintetice

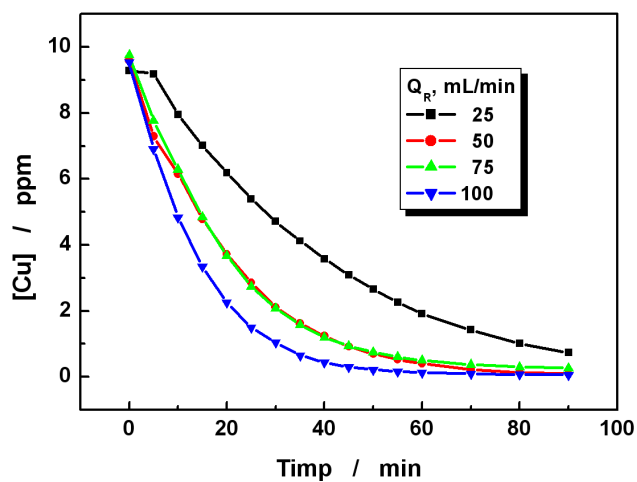


Figura 5.4. Evoluția în timp a concentrației de Cu la diferite debite de recirculare; $\varepsilon_C = -200$ mV/RE; 7,5 mM Na₂SO₄.

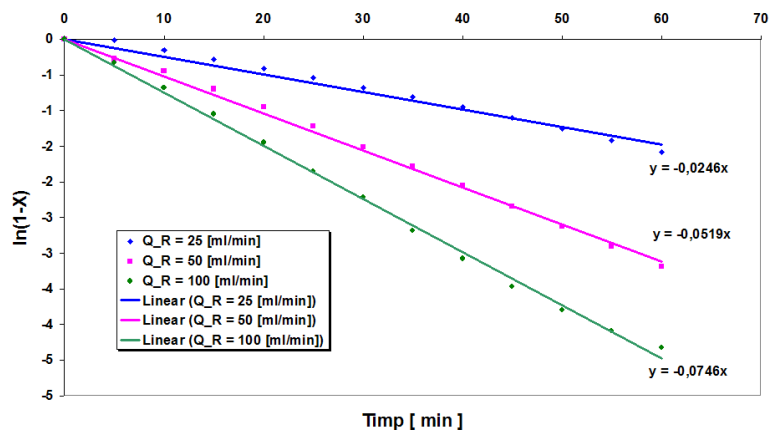


Figura 5.5. Evoluția conversiei funcție de timp la diferite debite de recirculare.

La E_{Cu} din soluții de sulfat, la dublarea debitului de recirculare de la 25 la 50 mL/min, produsul $k_m A$ crește de la 0,14 cm³s⁻¹ la 0,29 cm³s⁻¹, practic se dublează. La dublarea în continuare a debitului de la 50 la 100 mL/min produsul $k_m A$ prezintă o creștere mai puțin pronunțată.

5.2. Studiul electroextracției cuprului din soluții sintetice mixte

Dacă comparăm cele două procese de ECU se observă că produsul $k_m A$ are o evoluție asemănătoare până la debitul de 50 mL/min în ambii electroliți.

Compararea eficienței transportului de masă în cazul celor două tipuri de fond electrolitic (cloruri și sulfat) arată diferențe nesemnificative așa cum se poate observa din Tab. 5.7.

Tab. 5.7. Conversia și produsul $k_m A$ pentru procesul de ECU în clorură și sulfat la diferite debite de recirculare; ($\epsilon_C = -200$ mV/RE).

Nr. crt.	Q_R [mL/min]	Clorură [10 mM]		Sulfat [7,5 mM]	
		$X_{60 \text{ min}}$ [%]	$k_m A$ [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]	$X_{60 \text{ min}}$ [%]	$k_m A$ [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]
1	25	85	0,20	79	0,14
2	50	97	0,34	96	0,29
3	100	98	0,36	98	0,38

În concluzie eliminarea cuprului din soluții apoase diluate se poate realiza cu aceeași eficiență indiferent dacă folosim drept fond electrolitic ioni sulfat sau ioni clorură.

Pe acest considerent în continuare au fost efectuate și alte teste (galvanostatice) doar în soluții sulfatice.

5.1.3. Concluzii

Rezultatele cercetărilor privind ECU din soluții diluate conduc la următoarele concluzii:

- Pentru ECU în condiții potențiostatice, s-au găsit ca valori optime, un potențial catodic de polarizare de -200 mV, un debitul de electrolit de 50 mL/min., o concentrație de NaCl de 10 mM respectiv 7,5 mM pentru Na_2SO_4 ;
- Prin efectuarea experimentelor la parametrii optimi, concentrația finală de Cu scade sub 0,1 ppm, încadrându-se astfel în limitele de CMA pentru IMG;
- Pe baza construcției RE, a modului de operare și în urma rezultatelor obținute în experimentale efectuate, s-a ajuns la concluzia că RE utilizat este un reactor electrochimic cu amestecare perfectă (REAP) cu recirculare [13, 28];
- Din valorile de conversie determinate și din produsul $k_m A$ calculat se constată că ECU din soluții apoase diluate se poate realiza cu aceeași eficiență indiferent dacă folosim drept fond electrolitic ioni sulfat sau ioni clorură;
- Valorile obținute pentru $k_m A$ sunt mai mari comparativ cu datele din literatură unde în clorură $k_m A$ a fost găsit $0,28 \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ iar în sulfat $0,26 \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ pe CVR de 100 ppi [30, 31];
- Conversia finală atinsă în ambele situații este de 98 %;
- Pentru toate experimentele efectuate consumul maxim de energie a fost de $2,04 \text{ kWh/m}^3$ electrolit tratat, acest consum reprezentând un cost de $0,714 \text{ lei/m}^3$ electrolit tratat ($1 \text{ kWh} = 0,35 \text{ lei}$ pentru consumatorii industriali) respectiv $0,25 \text{ USD/m}^3$ electrolit tratat ($1 \text{ USD} = 2,9223 \text{ lei}$ la 28.03.2011). Acest cost este mai mic decât $1,97 \text{ USD/m}^3$ electrolit tratat [38].

5.2. Studiul electroextracției cuprului din soluții sintetice mixte cu compoziție asemănătoare celor rezultate din solubilizarea în acid sulfuric, a componentelor electronice de pe plăcile de circuite imprimate ale calculatoarelor [39]

În urma solubilizării părții metalice a CE de pe PCI ale calculatoarelor, în H_2SO_4 , rezultă o soluție care conține Cu, Al, Fe, Ni, Zn, Pb și Sn, în care concentrația cea mai mare o are Cu (5 g/L) [40].

Scopul acestui studiu a fost de stabilire a parametrilor de ECu din soluții sintetice mixte concentrate, cu compoziție asemănătoare celor rezultate în urma solubilizării în H_2SO_4 2 M a părții metalice din CE de pe PCI ale calculatoarelor.

Studiile experimentale de ECu din soluții sintetice mixte concentrate au fost efectuate într-un RE din sticlă de 250 cm³ (Fig. 5.6).

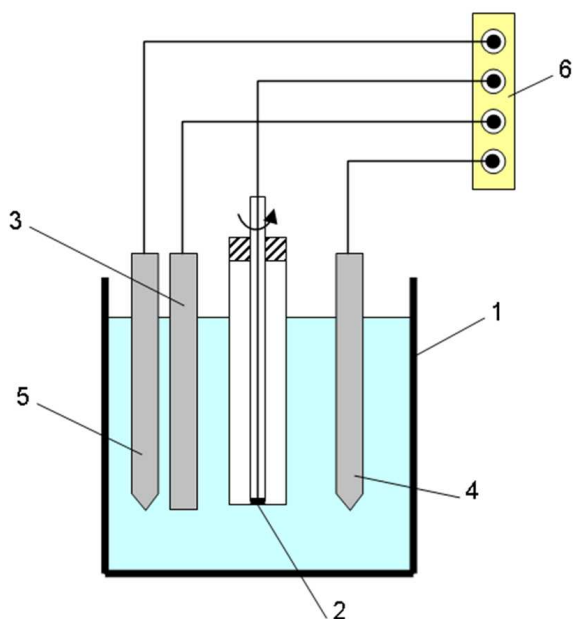


Figura 5.6. RE din sticlă, necompartimentat: 1 – corpul RE;
2 – catod EDR din grafit; 3 – anod bară din grafit;
4 și 5 – electrozi de referință $Ag/AgCl/KCl_{sat.}$;
6 – potențiostat pilotat de calculator.

5.2.1. Teste de voltametrie hidrodinamică

Pentru a evalua posibilitatea Ecu din soluții concentrate mixte, au fost efectuate teste de VH în soluții mono-element (5 g/L Cu în 2 M H₂SO₄) și soluții mixte. Soluțiile sintetice mixte, cu compoziție asemănătoare soluțiilor rezultate în urma dizolvării părții metalice a CE de pe PCI în H₂SO₄ 2 M au compoziția prezentată în Tab. 5.8. Măsurătorile au fost efectuate cu o viteză de baleiaj de 10 mV/s, la diferite valori ale ω (de la 100 la 1600 rpm), pe un domeniu de potențial de la +0,6 V la -0,8 V. Curbele de polarizare corespunzătoare sunt prezentate în Fig. 5.7.

Tabelul 5.8. Compoziția soluției mixte.

Elementul	Cu	Al	Fe	Ni	Zn	Pb	Sn
Concentrația [g/L]	5,0	0,056	0,045	0,041	0,050	0,061	1,91

În soluție mono-element (Fig. 5.7.a), baleiajul de potențial pe domeniul anodic evidențiază un singur pic în jurul valorii de 0,3 V/ER, caracteristic oxidării cuprului electrodepus în timpul scanării catodice. Pentru soluția mixtă (Fig. 5.7.b), se pot observa două pic-uri distincte de oxidare, corespunzătoare pentru două dizolvări anodice succesive a Sn și respectiv a Cu. Mai mult, curenții limită catodici corespunzători cresc datorită electrodepunerii simultane a Cu și Sn.

5.2.2. Influența potențialului catodic asupra electroextracției cuprului

Măsurătorile au fost efectuate la diferite valori ale potențialului de polarizare catodic și la diferite valori ale vitezei de rotație a EDR.

Pentru potențialul EL de -100 și -150 mV/ER, formarea unui depozit catodic compact de Cu menține o suprafață electrodică relativ constantă și în aceste condiții curentul nu crește semnificativ. Creșterea polarizării catodice de la -200 la -300 mV/ER duce la creșterea suprafeței electroactive disponibile datorită creșterii de dendrite pe suprafața depozitului. Acest lucru permite creșterea curenților și, în același timp scăderea timpului necesar electrodepunerii pentru aceeași cantitate de Cu, respectiv cantitate de sarcină (200 A s).

După fiecare experiment, depozitele obținute au fost dizolvate în apă regală și conținutul de impurități metalice a fost evaluat prin măsuratori de spectroscopie ICP-MS.

Influența potențialului catodic asupra purității depozitelor de Cu este prezentată în Tab. 5.9.

Tabelul 5.9. Influența potențialului catodic asupra purității depozitelor de Cu ($\omega=200$ rpm).

Impurități metalice	ε_C [mV/ER]				
	-100	-150	-200	-250	-300
Al, %	0,0018	-	0,0066	0,0001	0,0035
Zn, %	0,0015	0,0007	0,0027	0,0039	0,0039
Sn, %	0,0018	0,0022	0,0040	0,1516	0,6795
Total, %	0,0051	0,0029	0,0133	0,1556	0,6869

Analizele ICP-MS arată că, în depozitele de cupru, Fe, Ni și Pb sunt sub limita de detecție (SLD: <0,0001 %) iar Al și Zn se găsesc în concentrații foarte mici. În ceea ce privește Sn, creșterea

5. Electroextracția cuprului din soluții sintetice

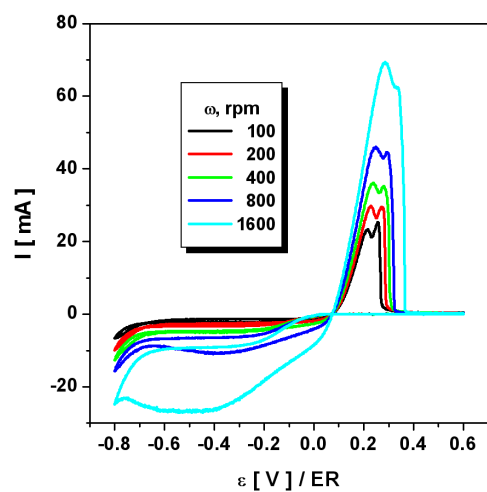
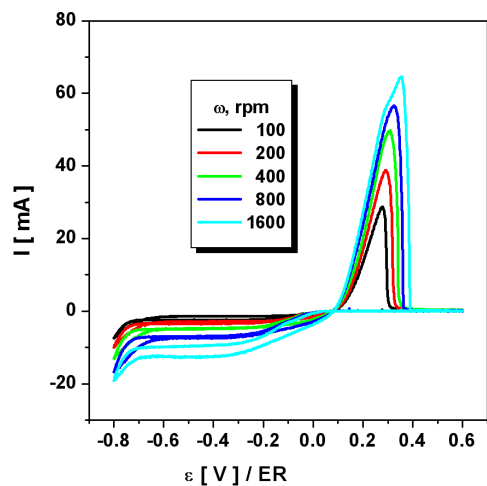


Figura 5.7. VH pe Pt pentru diferite viteze de rotație; a – soluție mono-element; b – soluție mixtă; $v=10$ mV/s.

potențialului de polarizare catodic spre valori mai negative, duce la o creștere semnificativă a conținutului acestuia. Oricum, puritatea depozitelor de Cu a fost în toate experimentele peste 99 % iar randamentul de curent în jur de 100 %.

În aceste condiții, un potențial de polarizare de -200 mV/ER a fost considerat cel mai bun compromis între viteza de electrodepunere și puritatea depozitelor de Cu.

5.2.3. Influența vitezei de rotație a electrodului asupra electroextracției cuprului

Influența vitezei de rotație a EDR asupra ECU a fost evaluată în soluție mixtă, la un potențial de polarizare a EL de -200 mV/ER.

Evoluția curentului catodic pentru diferite valori ale ω este prezentată în Fig. 5.8.

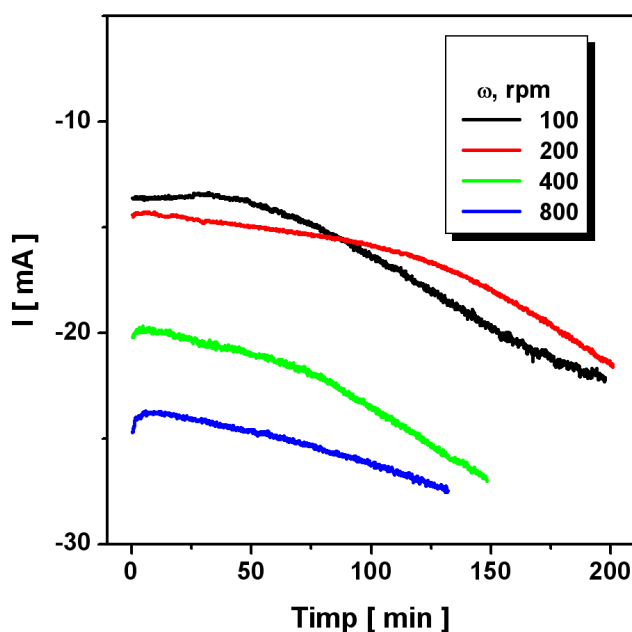


Figura 5.8. Evoluția curentului catodic la diferite valori ale vitezei de rotație. ($\varepsilon_C = -200$ mV/ER).

La valoarea minimă de investigare a ω (100 rpm), transportul de masă este insuficient pentru a asigura o concentrație constantă a electrolitului pe suprafața electrodului. Pentru valori mai mari ale ω ($\omega > 100$ rpm), transportul de masă devine suficient pentru a asigura o concentrație de Cu relativ constantă pe suprafața electrodului, ceea ce duce la creșterea curentului, ducând la scăderea timpului necesar ECU pentru aceeași cantitate de sarcină (200 A s).

Pentru valori mici ale ω (100 rpm), concentrația de Cu la suprafața EL este insuficientă favorizând co-depunerea Sn în depozitele de Cu iar pentru valori mari ale ω ($\omega > 100$ rpm), concentrația de Cu la suprafața EL devine suficientă pentru a asigura creșterea purității depozitelor așa cum se poate observa din Tab. 5.10 și difractogramele din Fig. 5.9.

La potențialul de polarizare de -200 mV/ER, pentru toate valorile lui ω , conținutul de Fe, Ni și Pb al depozitelor de Cu este SLD ($<0,0001$ %) iar Al și Zn se găsesc în concentrații foarte

mici.

Tabelul 5.10. Influența vitezei de rotație a EDR asupra purității depozitelor de Cu ($\varepsilon_C = -200$ mV/ER).

Impurități metalice	ω [rpm]			
	100	200	400	800
Al, %	0,0017	0,0066	0,0050	-
Zn, %	0,0032	0,0027	0,0044	0,0022
Sn, %	0,0120	0,0040	0,0045	0,0040
Total, %	0,0169	0,0133	0,0139	0,0062

În Fig. 5.9 sunt prezentate spectrele XRD ale depozitelor de Cu obținute la diferite valori ω .

Din analiza spectrelor XRD a depozitului (obținut la o viteză de 100 rpm) se observă pic-uri specifice pentru Cu la valori ale unghiului de difracție de 43,2, 50,5 și 74,1 grade. Principala impuritate metalică prezentă în depozitul de Cu (la această viteză de rotație), este Sn care apare la 35,2 grade. La $\omega > 200$ rpm spectrele XRD prezintă doar pic-uri specifice Cu.

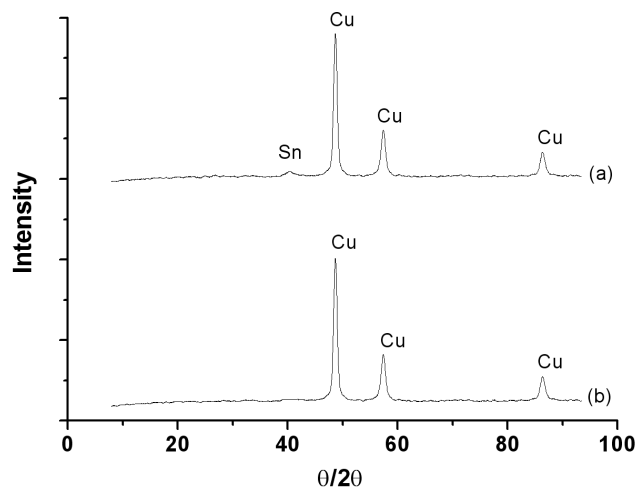


Figura 5.9. Spectrele XRD pentru depozite de Cu la diferite viteze de rotație a EDR: (a) - $\omega = 100$ rpm; (b) - $\omega \geq 200$ rpm; ($\varepsilon_C = -200$ mV/ER).

5.2.4. Concluzii

Rezultatele cercetărilor privind ECu din soluții complexe, cu compoziție asemănătoare celor rezultate în urma solubilizării în H_2SO_4 2 M a părții metalice din CE de pe PCI ale calculatoarelor, conduc la următoarele concluzii:

- Se confirmă posibilitatea recuperării Cu din aceste soluții.
- Testele preliminare de voltametrie hidrodinamică arată că, la potențiale de polarizare mai negative decât -200 mV/ER, ECu devine controlată de transportul de masă. De asemenea, măsurătorile de VH în soluție mixtă confirmă că, pe domeniul de potențial studiat, se obține un co-depozit de Cu-Sn;
- Experimentele potențiostatice de ECu la o viteză de rotație constantă de 200 rpm, arată că un potențial de polarizare de -200 mV/ER, reprezintă cel mai bun compromis între viteza de electrodepunere și puritatea depozitelor de Cu;
- Măsurătorile la diferite viteze de rotație a EDR și la un potențial de polarizare constant stabilit ca fiind -200 mV/ER, arată că o creștere a ω duce la o îmbunătățire a purității depozitelor de Cu și în același timp la creșterea vitezei de electrodepunere;
- Analizele ICP-MS și XRD ale depozitelor de Cu obținute arată că, pentru toate experimentele, conținutul de Fe, Ni, Pb are valori nesemnificative iar Al și Zn se găsesc în concentrații foarte mici. De asemenea, puritatea depozitelor de Cu este mai mare de 99 % în toate condițiile.

Datele obținute în această etapă a cercetării vor fi utilizate în continuare în elaborarea unui procedeu de recuperare a cuprului din deșeuri solide.

CAPITOLUL 6

Recuperarea cuprului din deșeuri solide

6.1. Recuperarea cuprului din plăci de circuite imprimate fără componente electronice prin dizolvare anodică

Acest studiu a fost efectuat cu scopul de a recupera cupru prin dizolvare anodică în mediu de acid sulfuric, fără o dizolvare chimică prealabilă apelând direct la dizolvarea anodică [41].

Experimentele au fost efectuate pe două tipuri de deșeuri: Tip 1 - Placă de rețea și Tip 2 - Placă de achiziții de date.

Testele au fost efectuate într-un RE (Fig. 6.1).



Figura 6.1. RE de RCu din deșeu de PCI prin dizolvare anodică / electrodepunere catodică.

Performanțele procesului au fost evaluate pe baza randamentului de curent și a consumului specific global de energie (W_S).

6.1.1. Tratarea suprafeței deșeurilor de plăci de circuite imprimate fără componente electronice

Pentru a avea acces la staturile de Cu de pe plăci, în vederea dizolvării anodice, s-a îndepărtat lacul protector cu acid sulfuric concentrat.

6.1.2. Gradul de extracție al cuprului prin dizolvarea anodică

Deșeurile de pe suprafața cărora s-a îndepărtat lacul protector este trecut în RE pentru dizolvarea anodică concomitent cu depunerea catodică a cuprului utilizând ca electrolit o soluție apoasă de acid sulfuric (2 M H_2SO_4).

Gradul de extracție al metalelor determinat după dizolvarea anodică și electrodepunerea catodică a fost determinat în urma măsurătorilor AAS a depozitelor catodice (dizolvate în apă regală) și a electrolitului în momentul terminării dizolvării metalelor din PCI. Rezultatele sunt prezentate în Tab. 6.1. Evoluția în timp a cantității de cupru electrodepusă, a randamentului de curent total: $r_{\mathcal{F}}$, a variației acestuia în timp: $r_{\mathcal{F},t}$ și a potențialului anodic (ε_{ea}) este prezentată în Fig. 6.2.

Tabelul 6.1. Repartiția metalelor din deșeu, după dizolvare anodică / electrodepunere.

Metal	Cu	Zn	Ni	Sn	Fe	Ag	Au	Pb
Depozit, [%]	77	3	2	15	1	73	1	23
Electrolit, [%]	23	97	98	85	99	27	99	77

Gradul de extracție al Cu și al celorlalte metale este de 100 %. În momentul terminării dizolvării anodice, 77 % din cantitatea de Cu dizolvată s-a depus pe catod iar 23 % a rămas în soluția de electrolit.

Din evoluția în timp a randamentului de curent se poate observa că procesul este lent la început, în sensul în care după 5 ore randamentul de curent este doar de 50 % pentru ca apoi să crească și să se mențină la cca. 80 %. Deși după 20 ore randamentul total scade, probabil un proces paralel este stimulat (descărcarea de oxigen), randamentul de electroextracție a cuprului ($r_{\mathcal{F}}$) se menține ridicat și după 25 ore grație prezenței cuprului în soluție.

Potențialul anodic crește pe măsură ce deșeurile se epuizează, iar randamentul de curent scade în momentul terminării dizolvării metalelor.

Conținutul de metale al depozitului de cupru este prezentat în Tab. 6.2. Staniul este cea mai importantă impuritate prezentă în depozitul catodic de cupru iar celelalte impurități metalice se regăsesc în cantități mici. Puritya depozitului catodic de cupru este ușor peste 98 %. Depozitul de Cu obținut poate fi introdus în fluxul de elaborare al anozilor de cupru în vederea electrorafinării când concentrația de cupru trebuie să fie în domeniul 97,5–99,8 % [42, 43].

Tabelul 6.2. Compoziția metalică a depozitului de Cu.

Metal	Cu	Zn	Ni	Sn	Fe	Ag	Au	Pb
[%]	98,03	0,01	0,03	1,78	0,12	0,01	0,0002	0,02

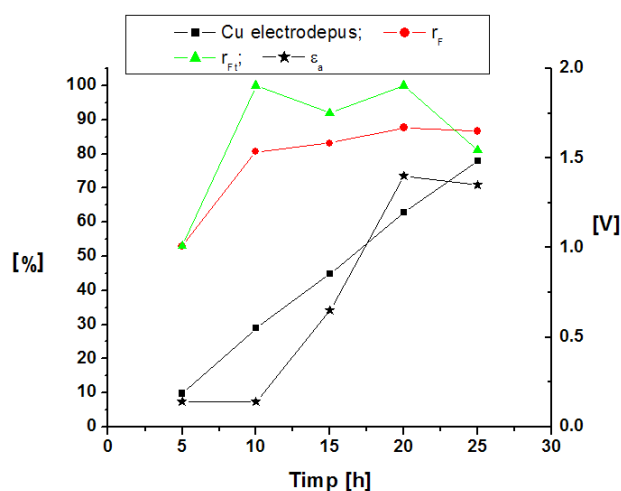


Figura 6.2. Evoluția în timp a cantității de Cu electrodepusă (%), a randamentului total de curent r_F (%), a variației acestuia în timp $r_{F,t}$ (%) și a potențialului anodic ε_{ea} (V/ER), timpul de electroliză: 25 ore.

Conținutul de metale al soluției de electrolit, în momentul terminării dizolvării anodice (moment în care potențialul pe anod crește datorită descărcării de oxigen), este prezentat în Tab. 6.3. Soluția de electrolit poate fi recirculată de 10 ori, când concentrația impurităților metalice atinge valoarea maximă acceptată (Ni: max.12,0 g/L, Fe: max.3,0 g/L) [42].

Tratamentul acestei soluții poate fi similar cu cel aplicat soluțiilor rezultate la rafinarea industrială a cuprului [42].

Tabelul 6.3. Conținutul de metale al soluției de electrolit la sfârșitul dizolvării anodice.

Compoziția electrolitului, [g/L]							
Cu	Zn	Ni	Sn	Fe	Ag	Au	Pb
1,20	0,02	0,06	0,43	0,40	0,0001	0,0016	0,002

6.1.3. Concluzii

În urma experimentelor efectuate privind recuperarea cuprului din deșeuri de PCI, prin dizolvare catodică, putem spune că:

- S-a dezvoltat o metodă originală de îndepărtare a lacului de pe suprafața PCI fără CE cu scopul de a avea acces la Cu de pe plăcile de epoxi în vederea dizolvării anodice;

6.2. Recuperarea cuprului din plăci de circuite imprimate cu componente electronice

- Pe baza rezultatelor experimentale obținute s-a propus un flux tehnologic de recuperare a Cu din PCI fără CE, prin dizolvare anodică și electrodepunere catodică;
- Randamentul de extracție al Cu din deșeu este de 100 % iar consumul specific de energie $W_S = 1,06$ kWh/kg Cu este mai mic decât cel realizat la recuperarea Cu din „mata” de Cu 1,5 kWh/kg Cu [44];
- Depozitul de Cu obținut are o puritate de ~98 %;
- Cheltuielile cu materiile prime și utilitățile calculate pentru 1 kg Cu pur sunt de 26,514 lei.

6.2. Recuperarea cuprului din plăci de circuite imprimate cu componente electronice prin dizolvare chimică cu FeCl_3 și electrodepunere catodică

Acest studiu a fost efectuat cu scopul de a dezvolta o tehnologie mai simplă și mai puțin poluantă de recuperare a Cu din plăcile de bază rezultate în urma dezmembrării calculatoarelor, prin dizolvare chimică cu Fe^{3+} în mediu de acid clorhidric, concomitent cu electrodepunerea Cu la catod și regenerarea Fe^{3+} la anod.

Testele au fost efectuate într-o instalație (Fig. 6.3) formată dintr-un reactor chimic (RC) tip cuvă cu tambur rotitor perforat, din plastic, în care s-a introdus deșeurile și un reactor electrochimic (RE) din plexiglas cu trei compartimente cu diafragme ceramice. Electrozii utilizați în RE sunt prezentați în Fig. 6.4.



Figura 6.3. Instalația de RCu din deșeu de PCI prin dizolvare chimică / electrodepunere catodică.

S-a studiat influența debitului de soluție și efectul recirculării acesteia asupra procesului de dizolvare chimică respectiv de electroextracție a Cu.

Performanțele procesului au fost evaluate pe baza randamentului de curent, consumului specific global de energie, conversiei în RE și a purității depozitelor.

6. Recuperarea cuprului din deșeuri solide



Figura 6.4. Electrozii utilizați în procesul de ECu.

6.2.1. Dizolvarea chimică a metalelor din deșeu

Metalele din deșeu au fost dizolvate în RC tip cuvă cu tambur rotitor perforat, în care s-a introdus deșeurul tăiat în bucăți. În instalație s-a adăugat 2000 mL soluție 0,3 M FeCl₃ în 0,5 M HCl.

S-au calculat constantele de echilibru redox pentru reacțiile de dizolvare a metalelor din deșeu pe baza ecuației de definiție.

Pentru o reacție redox în forma generală:



constanta de echilibru se definește astfel [45]:

$$K_r = 10^{\frac{mp(\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0)}{0,059}} \quad (6.2)$$

unde m , p - numărul de electroni schimbați iar ε_i - PNS a cuplurilor redox. Constanta de echilibru redox este cu atât mai mare (echilibrul va fi deplasat spre dreapta) cu cât numărul de electroni schimbați este mai mare și cu cât diferența dintre PNS ale celor două sisteme este mai mare. O reacție este cantitativă dacă $K_r \geq 10^4$ [45].

Valorile acestor constante sunt prezentate în Tab. 6.4.

Din valoarea constantelor de echilibru redox, Tab. 6.4, se observă că pentru toate metalele, mai puțin aurul, reacțiile redox sunt puternic deplasate spre dizolvarea acestora cu formarea cloro-complexilor. Având în vedere interdependența dintre constanta de echilibru redox și constantele de viteză, se poate aprecia viteza de dizolvare a metalelor pe baza Tab. 6.4. Prin urmare, ordinea în care se dizolvă metalele este următoarea: Zn, Sn, Fe, Ni, Pb, Cu, Ag.

Pentru a evalua influența transportului de masă asupra procesului de dizolvare chimică a metalelor din deșeu s-au efectuat măsurători la diferite valori ale debitului de recirculare: 100, 200, 300, 400, 500 și 700 mL/min.

Tabelul 6.4. Valorile constantelor de echilibru redox pentru reacțiile de dizolvare a metalelor din deșeu.

Reacția redox	Constanta de echilibru redox
$3\text{FeCl}_4^- + \text{Au} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^- + 3\text{FeCl}_4^{2-}$	$5,35 \cdot 10^{-17}$
$\text{FeCl}_4^- + \text{Au} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_2^- + \text{FeCl}_4^{2-}$	$4,76 \cdot 10^{-10}$
$\text{FeCl}_4^- + \text{Ag} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^- + \text{FeCl}_4^{2-}$	$5,35 \cdot 10^3$
$\text{FeCl}_4^- + \text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^- + \text{FeCl}_4^{2-}$	$2,01 \cdot 10^8$
$\text{FeCl}_4^- + \text{CuCl}_2^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_{2\text{aq.}} + \text{FeCl}_4^{2-}$	$3,91 \cdot 10^5$
$2\text{FeCl}_4^- + \text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_{2\text{aq.}} + 2\text{FeCl}_4^{2-}$	$5,79 \cdot 10^{13}$
$2\text{FeCl}_4^- + \text{Sn} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{FeCl}_4^{2-}$	$1,47 \cdot 10^{30}$
$2\text{FeCl}_4^- + \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{FeCl}_4^{2-}$	$9,61 \cdot 10^{18}$
$4\text{FeCl}_4^- + \text{Sn} + 6\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_6^{2-} + 4\text{FeCl}_4^{2-}$	$1,42 \cdot 10^{49}$
$2\text{FeCl}_4^- + \text{Pb} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_4^{2-} + 2\text{FeCl}_4^{2-}$	$3,1 \cdot 10^{29}$
$2\text{FeCl}_4^- + \text{PbCl}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCl}_6^{2-} + 2\text{FeCl}_4^{2-}$	$2,09 \cdot 10^{-33}$
$4\text{FeCl}_4^- + \text{Pb} + 6\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_6^{2-} + 4\text{FeCl}_4^{2-}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
$2\text{FeCl}_4^- + \text{Ni} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NiCl}_4^{2-} + 2\text{FeCl}_4^{2-}$	$1,66 \cdot 10^{33}$
$2\text{FeCl}_4^- + \text{Fe} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons 3\text{FeCl}_4^{2-}$	$2,2 \cdot 10^{37}$
$2\text{FeCl}_4^- + \text{Zn} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_4^{2-} + 2\text{FeCl}_4^{2-}$	$3,1 \cdot 10^{49}$

Cantitatea totală de metale dizolvate, respectiv procentul de Cu dizolvat, din total metale, la diferite debite de recirculare ale soluției, sunt prezentate în Fig. 6.5.

Așa cum putem observa din Fig. 6.5 cantitatea cea mai mare de metal s-a dizolvat la debitul cel mai mic de 100 mL/min, datorită faptului că timpul de staționare în RC, la acest debit, este cel mai mare (20 min). Prin urmare, timpul de reacție dintre oxidant (Fe^{3+}) și metale este suficient de lung pentru a realiza un randament de dizolvare ridicat. Din cantitatea totală de metale dizolvate, Cu s-a dizolvat în cel mai mare procent la debitul de 400 mL/min. Din acest motiv acest debit a fost considerat ca fiind cel mai favorabil procesului de dizolvare chimică a Cu din deșeu. Pe baza acestor rezultate se poate conclua că prin modificarea vitezei de circulație a electrolitului se poate modifica selectivitatea procesului de dizolvare.

6.2.2. Electroextracția cuprului și regenerarea oxidantului

Soluția rezultată în urma dizolvării chimice a metalelor, cu compoziția prezentată în Tab. 6.5, intră prin cădere liberă în compartimentul catodic al RE.

La catod reacția principală este electrodepunerea Cu după reacția:



6. Recuperarea cuprului din deșeuri solide

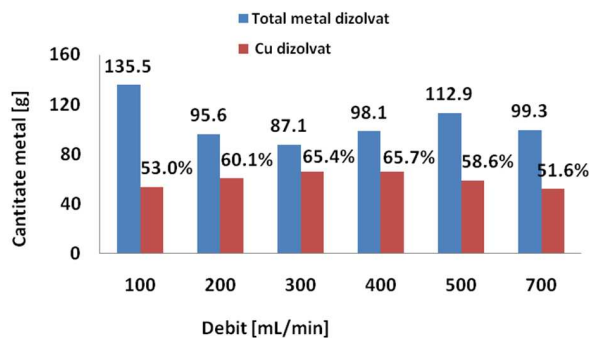


Figura 6.5. Cantitatea totală de metale dizolvate / procentul de Cu dizolvat, funcție de debit.

Tabelul 6.5. Compoziția metalică inițială a soluției la intrarea în RE.

Debit [mL/min]	Compoziția metalică inițială a soluției la intrarea în RE, [g/L]							
	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
100	0,002	0,008	12,2	33,2	0,16	0,82	3,62	3,91
200	0,002	0,006	5,6	25,6	0,10	0,50	2,16	1,70
300	0,000	0,004	4,1	20,8	0,09	0,31	2,07	1,30
400	0,002	0,004	4,5	21,8	0,10	0,34	2,30	1,44
500	0,002	0,006	4,3	20,6	0,08	0,35	2,24	1,45
700	0,000	0,006	6,7	25,6	0,12	0,54	2,30	2,41

De asemenea sunt posibile și următoarele reacții secundare:



Din compartimentul catodic electrolitul bogat în ioni Fe^{2+} este trecut în compartimentele anodice unde are loc oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} după reacția:



regenerându-se astfel oxidantul din soluția utilizată la dizolvarea chimică. Pe lângă reacția principală pot avea loc următoarele reacții secundare:



6.2.2.1. Influența debitului de electrolit asupra performanțelor proceselor electrochimice

S-a înregistrat evoluția potențialelor de electrod și tensiunea la borne, Tab. 6.6 în funcție de debitul de recirculare al electrolitului. De asemenea, s-a evaluat procesul în funcție de randamentul de curent, consumul specific de energie, conversia în RE și puritatea depozitelor.

Tabelul 6.6. Potențialele pe electrozi și tensiunea la borne funcție de debit.

Debit, [mL/min]	ε_c , [V]	ε_a , [V]	E_B , [V]
100	-0,166	1,79	2,20
200	-0,151	1,17	1,65
300	-0,145	0,94	1,51
400	-0,136	0,91	1,37
500	-0,110	0,90	1,26
700	-0,073	0,93	1,26

Din Tab. 6.6 se observă efectul benefic al creșterii debitului de electrolit asupra mărimilor termodinamice ale procesului electrochimic. Acest efect se datorează inter-dependenței dintre conductivitatea electrolitului, concentrația speciei electroactive și potențialele de electrod. De asemenea potențialul de electrod depinde de suprapotențialul de transport de masă care scade cu creșterea debitului.

Variația debitului de catolit influențează diferit conversia globală a Cu comparativ cu potențialele de electrod. În timp ce potențialele scad, cu creșterea debitului, conversia Cu crește cu atingerea unui palier între 200 și 400 mL/min, după care scade brusc.

În Fig. 6.6 este reprezentată conversia globală în RE în funcție de debitul de recirculare al catolitului evidențiindu-se maximul acesteia.

Prin compararea perechilor de valori conversie-randament de curent catodic (Fig. 6.6-6.7), se constată că și din punctul de vedere al acestuia din urmă debitul de 400 mL/min poate fi considerat optim pentru ECu.

Având în vedere că potențialul de electrod, randamentul de curent, conversia și consumul specific de energie sunt interdependente este evident că valoarea optimă pentru W_s se obține tot la debitul de 400 mL/min. Acest lucru rezultă și din reprezentarea grafică a W_s în funcție de debitul de catolit, Fig. 6.8.

Un alt criteriu important la caracterizarea depozitelor catodice este compoziția chimică a acestora. În cazul procesului de ECu compoziția metalică a depozitelor, funcție de debit, după 24 ore de electrodepunere catodică este prezentată în Tab. 6.7.

Până la debitul de 400 mL/min inclusiv, depozitele obținute sunt uniforme și aderente. La 500 mL/min pe suprafața catodului apar zone în care depozitul este dizolvat parțial iar la 700 mL/min aceste zone sunt extinse (Fig. 6.9). În consecință impurificarea depozitului nu este determinată de creșterea cantității de impurități ci datorită scăderii bruște a cantității de Cu din depozit.

6. Recuperarea cuprului din deșeuri solide

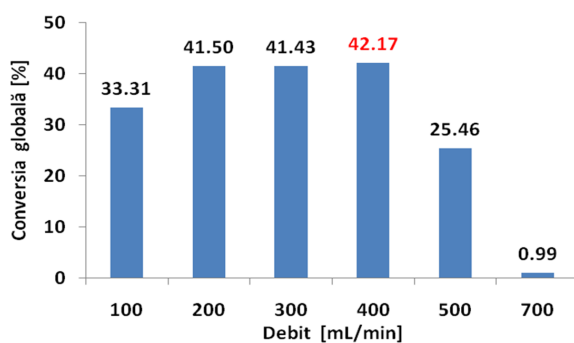


Figura 6.6. Conversia globală a Cu în RE.

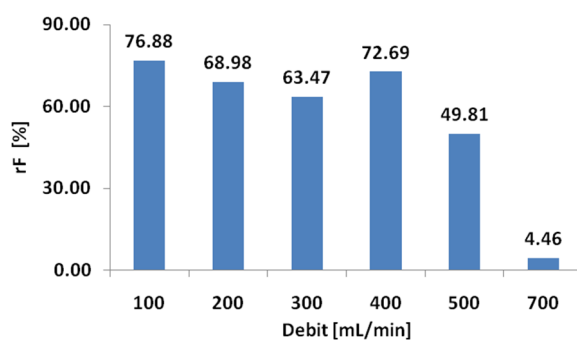


Figura 6.7. Randamentul de curent catodic funcție de debit la curent constant $I = 2$ A.

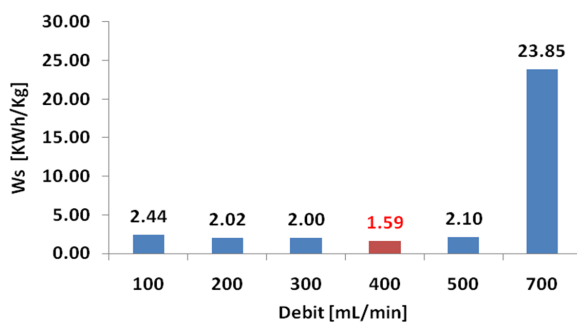


Figura 6.8. Consum specific de energie funcție de debit la curent constant.

6.2. Recuperarea cuprului din plăci de circuite imprimate cu componente electronice

Tabelul 6.7. Compoziția metalică a depozitelor funcție de debitul de recirculare.

Debit [mL/min]	Compoziția metalică a depozitelor, [%]							
	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
100	0,013	0,0009	99,923	0,011	ND	0,001	0,032	0,044
200	0,006	0,0008	99,914	0,002	ND	0,001	0,024	0,052
300	0,002	0,0005	99,953	0,002	ND	0,002	0,037	0,004
400	0,005	0,0005	99,950	0,002	ND	0,002	0,037	0,004
500	0,001	0,0006	99,894	0,007	ND	0,002	0,042	0,059
700	0,082	0,0008	99,674	0,003	ND	0,003	0,073	0,167

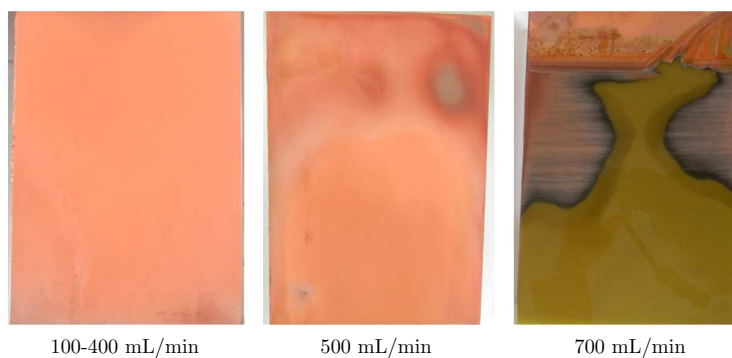


Figura 6.9. Depozite de Cu la diferite debite de recirculare.

Tabelul 6.8. Compoziția metalică finală a electrolitului funcție de debitul de recirculare.

Debit [mL/min]	Compoziția metalică finală a electrolitului, [g/L]							
	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
100	0,002	0,009	5,34	33,8	0,21	0,94	5,74	5,83
200	0,002	0,006	3,58	21,0	0,12	0,86	2,81	3,79
300	0,002	0,004	4,17	18,2	0,08	0,28	1,67	3,99
400	0,002	0,004	4,63	19,0	0,09	0,32	1,86	4,44
500	0,002	0,006	7,44	22,7	0,16	0,89	3,40	4,72
700	0,002	0,006	9,75	24,8	0,14	0,93	2,38	3,63

6.2.3. Concluzii

În urma experimentelor efectuate privind recuperarea cuprului din deșeuri de PCI, printr-un proces combinat dizolvare chimică - electrodepunere catodică, putem spune că:

- S-a dezvoltat un proces tehnologic original de recuperare a Cu din PCI combinând un proces de dizolvare chimică cu FeCl_3 în soluție de HCl și unul de Ecu într-un RE cu trei compartimente;
- Din rezultatele experimentale se conclide că FeCl_3 este un oxidant eficient și regenerabil în dizolvarea metalelor din PCI;
- Prin studiul influenței debitului asupra procesului s-a constatat că debitul optim atât pentru dizolvarea Cu cât și pentru electrodepunerea acestuia este 400 mL/min;
- Randamentul de extracție al Cu din deșeu este de 100 % iar consumul specific de energie $W_S = 1,59 \text{ kWh/kg Cu}$ este comparabil cu cel prezentat în literatură [44];
- În toate experimentele depozitele de Cu obținute au o puritate de peste 99,9 %.

CAPITOLUL 7

Evaluarea ecologică a proceselor de recuperare a cuprului din deșeuri

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. Acești indici conduc la stabilirea impactului ecologic global.

7.2. Concluzii

Rezultatele evaluării impactului asupra mediului înconjurător conduc la următoarele concluzii:

- Pentru primul procedeu, EI_{Mediu} global al intrărilor este 0,0782 puncte / kg de produs iar EI_{Mult} global al intrărilor este de 2,94 puncte / kg de produs. EI_{Mediu} global al ieșirilor este 0,0695 puncte / kg de produs iar EI_{Mult} global al ieșirilor este 2,78 puncte / kg de produs.
- Pentru al doilea procedeu, EI_{Mediu} global al intrărilor este 0,0382 puncte / kg de produs iar EI_{Mult} global al intrărilor este de 1,44 puncte / kg de produs. EI_{Mediu} global al ieșirilor este 0,0337 puncte / kg de produs iar EI_{Mult} global al ieșirilor este 1,49 puncte / kg de produs.
- Pentru ambele procedee indicii de mediu ai intrărilor și ieșirilor au valori destul de mici, apropiate de valorile minime posibile, intervalul pentru EI_{Mediu} fiind $0 \div 1$ respectiv $1 \div 256$ pentru EI_{Mult} , aceasta indicând un impact ecologic în general scăzut al materialelor utilizate în procedeele propuse.

CAPITOLUL 8

Concluzii generale

Teza de doctorat a urmărit să aducă o serie de contribuții originale în domeniul deosebit de complex al recuperării cuprului din diverse deșeuri.

Scopul tezei de doctorat a fost de recuperare / îndepărtare a cuprului metalic din diferite tipuri de deșeuri (ape reziduale cu conținut scăzut sau crescut de Cu, din deșeuri de PCI), prin procedee electrochimice sau procedee combinate chimice – electrochimice.

În cea dintâi parte a tezei de doctorat s-au realizat o investigație și o sistematizare a unui bogat material bibliografic referitor la aspectele generale și specifice privitoare la: importanța cuprului și metode de recuperare a acestuia din diferite tipuri de deșeuri; poluarea mediului înconjurător cu cupru și alte metale grele; procedee generale de îndepărtare / recuperare a metalelor grele din deșeuri și procedee electrochimice de îndepărtare / recuperare a metalelor grele din deșeuri.

O atenție deosebită, în studiul bibliografic a fost acordată acestui din urma aspect (electrochimic) ce este dezvoltat pe larg în partea de contribuții originale ale tezei. Astfel s-a efectuat o analiză amănunțită a literaturii privind recuperarea metalelor grele (Cu, Ni, Zn, Cd, Hg și Pb) prin depunere catodică prin prisma unor parametri specifici procesului electrochimic (tipul de reactor electrochimic, natura electrozilor, densitatea de curent, compoziția soluției de electrolit etc.).

În partea a doua, de contribuții personale, teza a abordat mai multe aspecte.

În Capitolul 5 pe baza unor modele din literatură, pentru procesul de RCu din deșeuri, s-a stabilit o procedură optimă pentru electroextractiona Cu (ECu) din soluții sintetice diluate respectiv concentrate și anume:

- Recuperarea / îndepărtarea cuprului din soluții sintetice diluate, cu compoziție asemănătoare apelor reziduale, 10 mg/L Cu^{2+} , prin electrodepunere catodică pe electrod 3D. S-a reușit, prin utilizarea electrozilor 3D și prin intensificarea transportului de masă, coborârea nivelului de concentrație a Cu^{2+} sub 0,1 mg/L care este CMA pentru apele potabile. Totodată pentru toate experimentele efectuate pe soluții diluate, consumul maxim de energie a fost de 2,04 kWh/m³ electrolit tratat, acest consum reprezentând un cost de 0,714 lei/m³ electrolit tratat (0,25 USD/m³ electrolit tratat);
- Recuperarea Cu din soluții sintetice concentrate mixte, similare celor rezultate la dizolvarea CE de pe PCI în H_2SO_4 . Experimentele au fost efectuate prin electrodepunere catodică pe EDR. S-a reușit, separarea selectivă a Cu din aceste soluții mixte cu obținerea unor depozite de puritate peste 99 % Cu.

În Capitolul 6, recuperarea Cu din deșeuri solide a fost efectuată prin două procedee originale:

- Un procedeu original de dizolvare anodică / electrodepunere catodică a Cu din PCI fără componente electronice, în mediu de acid sulfuric, fără o dizolvare chimică prealabilă. În

cadrul acestui studiu s-a dezvoltat o tehnologie originală de RCu din aceste tipuri de deșeuri care combină o metodă originală de îndepărtare a lacului de pe suprafața PCI fără CE, cu scopul de a avea acces la Cu de pe plăcile de epoxi, respectiv o metodă originală de dizolvare anodică a Cu concomitent cu electrodepunerea catodică a acestuia;

- Un procedeu original combinat de recuperare a Cu din PCI în întregul lor, dizolvare chimică cu FeCl_3 în mediu de HCl/electrodepunere catodică și regenerarea oxidantului Fe^{3+} la anod. În cadrul acestui studiu s-a dezvoltat o tehnologie originală de RCu din aceste tipuri de deșeuri care combină o metodă chimică (dizolvarea metalelor cu FeCl_3) cu o metodă electrochimică (electrodepunerea catodică a Cu concomitent cu regenerarea oxidantului Fe^{3+} la anod).

Capitolul 7 cuprinde evaluarea ecologică a materialelor care intră respectiv ies din proces. Pe baza bilanțurilor de materiale ale celor două tehnologii dezvoltate pentru RCu din deșeuri solide, sunt obținuți factorii de impact ecologic ai componentilor din intrările și ieșirile proceselor tehnologice. În final, cantitățile de materii prime și produși împreună cu factorii ecologici și completate cu date din literatura de specialitate, sunt reuniți într-un set de indici de mediu. Acești indici conduc la stabilirea impactului ecologic global. Indicii de mediu ai intrărilor și ieșirilor pentru cele două tehnologii propuse au valori apropiate de „0” (intervalul pentru indicii de mediu fiind $0 \div 1$), aceasta indicând un impact ecologic în general scăzut al materialelor implicate în aceste procese.

Bibliografie

1. A. G. Chmielewski, T. S. Urbanski, W. Migdal, Separation technologies for metals recovery from industrial wastes, *Hydrometallurgy*, 45(3), (1997), 333–344.
2. F. C. Walsh, Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion, *Pure Appl. Chem.*, 73(12), (2001), 1819–1837.
3. A. Lossin, *Copper*, volume 10 of *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH., 2002.
4. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts132.html>.
5. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>.
6. <http://www.gwydir.demon.co.uk/jo/minerals/copper.htm>.
7. <http://www.basemetals.com>.
8. http://www.copper.org/innovations/2002/06/radioactive_pollution.html.
9. J. W. Coetzee, M. Z. Rejaldien, Technical note. The recovery of base metals by ion exchange resin, *Miner. Eng.*, 14(4), (2001), 433–437.
10. <http://www.copper.org/applications/industrial/DesignGuide/homepage.html>.
11. <http://www.lakewoodconferences.com>.
12. J. Grimm, D. Bessarabov, R. Sanderson, Electro-assisted methods for water purification, *Desalination*, 115(3), (1998), 285–294.
13. K. Scott, Electrochemical processes for clean technology, Technical report, The Royal Society of Chemistry, 1995.
14. F. Bakhtiari, M. Zivdar, H. Atashi, S. A. S. Bagheri, Bioleaching of copper from smelter dust in a series of airlift bioreactors, *Hydrometallurgy*, 90(1), (2008), 40–45.
15. H. Aminian, C. Bazin, D. Hodouin, C. Jacob, Simulation of a SX-EW pilot plant, *Hydrometallurgy*, 56(1), (2000), 13–31.
16. F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari, S. Ubaldini, Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning, *Waste Manage.*, 23, (2003), 245–252.
17. A. Smara, R. Demili, E. Chainet, J. Sandeaux, Removal of heavy metals diluted mixtures by a hybrid ion exchange/electrodialysis process, *Sep. Purif. Technol.*, 57, (2007), 103–110.

BIBLIOGRAFIE

18. Y. Pirogov, A. G. Zelinschy, Numerical simulation, of electrode process in $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ system, *Electrochim. Acta*, 49(20), (2004), 3283–3292.
19. K. Shi, K. Hu, S. Wang, C.-Y. Lau, K.-K. Shiu, Structural studies of electrochemically activated glassy carbon electrode: Effects of chloride anion on redox responses of copper deposition, *Electrochimica Acta*, 52(19), (2007), 5907–5913.
20. J. Lu, D. B. Dreisinger, W. C. Copper, Copper electrowinning from dilute solution in a membrane cell using graphite felt, *Hydrometallurgy*, 64(1), (2002), 1–11.
21. L. J. J. Janssen, L. Koene, The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection, *Chem. Eng. J.*, 85, (2002), 137–146.
22. F. A. Lemos, L. G. S. Sobral, A. J. B. Dutra, Copper electrowinning from gold plant waste streams, *Miner. Eng.*, 19, (2006), 388–398.
23. O. Ghodbane, L. Roue, D. Belanger, Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrodes: Effect of the copper salt on the electrodeposition process, *Electrochim. Acta*, 52(19), (2007), 5843–5855.
24. G. W. Reade, C. Ponce-de Leon, F. C. Walsh, Enhanced mass transport to a reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrode using jet flow, *Electrochim. Acta*, 51(13), (2006), 2728–2736.
25. A. Adcock, S. B. Adeloju, L. J. Power, O. M. G. Newman, Validation of a vertical channel flow cell for scalable electrowinning studies, *Hydrometallurgy*, 72(3-4), (2004), 235–244.
26. P. Fornari, C. Abbruzzese, Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions, *Hydrometallurgy*, 52(3), (1999), 209–222.
27. G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Tech.*, 34, (2004), 11–41.
28. P. Ilea, *Electrosinteze anorganice*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, România, 2005.
29. J. M. Fenton, Electrochemistry: Energy, Environment, Efficiency and Economics, *The Electrochemical Society Interface*, 3(1).
30. G. W. Reade, A. H. Nahle, P. Bond, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, Removal of cupric ions from acidic sulfate solution using reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrodes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, (2004), 935–945.
31. G. W. Reade, P. Bond, C. Ponce-de Leon, F. C. Walsh, The application of reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrodes to the removal of cadmium and copper ions from solution, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, (2004), 946–953.
32. http://en.wikipedia.org/wiki/Printed_circuit_board.
33. A. Beitone, C. Mace, E. Ostermann, H. Perrot, On the behaviour of copper in oxalic acid solutions, *Electrochim. Acta*, 52(19), (2007), 6012–6022.
34. **F. Imre-Lucaci**, S. Dorneanu, P. Ilea, Optimization of copper removal from diluted solutions, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia, LIV*(3), (2009), 97–107.
35. Hotărârea de Guvern HG 352 din 11.05.2005, 2005.

BIBLIOGRAFIE

36. S. Varvara, L. Mureșan, *Metode electrochimice de investigare a electrodepunerii metalelor*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, România, 2008.
37. C. D. Nenițescu, *Chimie Generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, România, 1978.
38. M. Hunsom, H. Vergnes, P. Duverneuil, K. Pruksathorn, S. Damronglerd, Recovering of copper from synthetic solution in 3PE reactor, *Science Asia*, 28, (2002), 153–159.
39. **F. Imre-Lucaci**, S. A. Dorneanu, P. Ilea, Electrochemical metals recovery from electronic wastes. Part I. Copper recovery from synthetic solutions, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia, LIV*(Sp. Iss. 1), (2009), 105–113.
40. H. M. Veit, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, J. A. S. Tenorio, C. d. F. Malfatti, Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy, *J. Hazard. Mater.*, B137, (2005), 1704–1709.
41. **F. Imre-Lucaci**, S. Fogarasi, P. Ilea, M. Tămășan, Copper recovery from real samples of WPCBs by anodic dissolution, *Environmental Engineering and Management Journal*, (la referenți).
42. G. Facsko, *Tehnologie electrochimică*, Editura Tehnică, București, România, 1969.
43. R. Gana, M. Figueroa, L. Kattan, S. Castro, Direct electrorefining of copper scrap using an anode-support system in a bipolar cell, *J. Appl. Electrochem.*, 23, (1993), 813–818.
44. V. Jiricny, A. Roy, J. W. Evans, Copper electrowinning using spouted-bed electrodes: Part II. Copper electrowinning with ferrous ion oxidation as the anodic reaction, *Metalurgical and Materials Transactions*, 33B, (2002), 677–683.
45. T. Hodișan, C. Cimpoiu, I. Haiduc, S. Hodișan, *Teorie și aplicații în chimia analitică*, Editura Risoprint, Cluj-Napoca, România, 2004.