

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00133**

(22) Data de depozit: **26/03/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**30/09/2022** BOPI nr. **9/2022**

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN  
CLUJ-NAPOCA,  
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:  
• ILEA PETRU, STR.GHEORGHE DIMA,  
NR.41, AP.28, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• DORNEANU SORIN AUREL,  
STR.LASCĂR LUȚIA, NR.2, SUCEAVA, SV,  
RO;  
• FRÎNCU MARIAN IOSIF, NR.243,  
SAT BENIC, COMUNA GALDA DE JOS, AB,  
RO;  
• IMRE-LUCACI FLORICA,  
STR.AVRAM IANCU, NR.50, AP.4,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• IMRE ARPAD, STR.AVRAM IANCU,  
NR.50, AP.4, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE RECUPERARE  
A MATERIALELOR DIN DEȘEURILE DE PLĂCI CU CIRCUITE  
IMPRIMATE DEZECHIPATE (FĂRĂ COMPONENTE  
ELECTRONICE)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație de recuperare a materialelor de interes, respectiv Cu și o fracție solidă formată din rășină epoxidică și fibre de sticlă, conținute în deșeurile de plăci cu circuite imprimate dezecchipate DPICID, având un conținut mediu de Cu, raportat la pulberea uscată, de 16,14%. Procedeu conform invenției constă în măcinarea DPICID până la un diametru al granulelor < 0,1 mm, urmată de operația de leșiere când se adaugă soluția de leșiere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + CuSO<sub>4</sub> 0,1 M + NaCl 4 M și aer până la solubilizarea completă a Cu, decantarea soluției cu obținerea unei soluții SLC de leșiere concentrate în Cu și a unei fracții FNC nemetalice contaminate, trecerea SLC către operația de electroliză și electroextracție a Cu în paralel cu regenerarea soluției de leșiere, introducerea FNC la spălare cu apă până la liber de ioni de Cu și filtrarea acesteia cu obținerea fracției FNS nemetalice spălate, uscarea FNS cu obținerea unei pulberi de DPICID demetalizate uscate PDPCIDU și concentrarea, prin evaporare sub vid, a soluțiilor SLSD de leșiere diluate rezultate după spălare, cu obținerea unei soluții SLC de leșiere concentrată. Instalația conform invenției este constituită dintr-un rezervor și mixer (RMSL) a soluției de leșiere, o moară DPICID (M), un reactor (RL) de leșiere cu agitator, barbotare cu aer și monitorizare a ORP - lui și a pH - ului, un reactor (REC) electrochimic compartimentat cu membrană schimbătoare de cationi pentru depunerea catodică a Cu metalic și generarea anodică a ionilor de H<sup>+</sup>, un vas (VS) de spălare pentru

spălarea repetată cu apă a FNC, apa fiind colectată în rezervoarele RSS1...RSS4, o instalație (F) de filtrare pentru separarea FNS, o coloană (CD) de distilare, un condensator (C) pentru concentrarea SLSD cu obținerea SLC în vederea recirculării în RMSL și un uscător (U) pentru obținerea pulberii PDPCIDU.

Revendicări: 1  
Figuri: 2

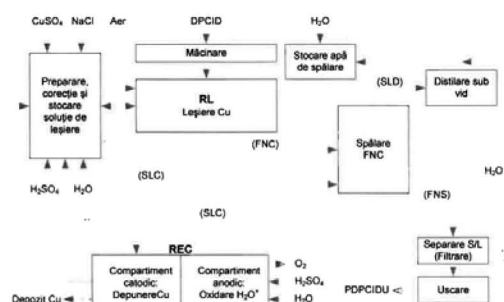


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).

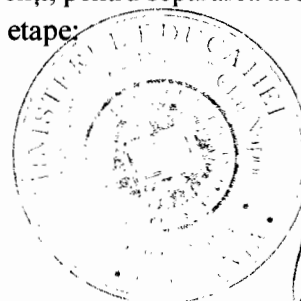


## DESCRIEREA INVENȚIEI

### PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE RECUPERAREA MATERIALELOR DIN DEȘEURILE DE PLĂCI CU CIRCUITE IMPRIMATE DEZECHIPATE (FĂRĂ COMPONENTE ELECTRONICE)

Invenția se referă la un procedeu și o instalație de separare, în vederea recuperării tuturor materialelor conținute de deșeurile de plăci cu circuite imprimate dez echipate (DPCID) (fără componente electronice), rezultate în urma procesului de leșiere a cuprului. Acest proces este justificat de faptul că deșeurile conțin, în principal, trei componente (rășină epoxidică, fibră de sticlă și Cu electrolitic de înaltă puritate) ce pot fi separate și valorificate în mod superior. În vederea separării acestor trei componente se cunosc mai multe procedee și instalații [1-5] care utilizează un solvent, ca, de exemplu, dimetilacetamidă (DMAA) sau amestecuri de mai mulți solvenți, pentru separarea acestor trei componente prezente în DPCI. Aceste procedee presupun mai multe etape:

*[Signature]*



- mărunțirea DPCI până la fracții cu suprafața mai mică de  $1 \text{ cm}^2$  în vederea tratării cu solvenți organici;
- dizolvarea rășinii epoxidice cu ajutorul unor solvenți organici adecvați;
- o primă separare solid/lichid, în urma căreia rezultă: o fracție lichidă, sub forma unei soluții de rășină epoxidică în DMAA sau în amestecul de mai mulți solvenți și o fracție solidă, compusă din fibre de sticlă și deșeuri metalice de Cu electrolitic;
- distilarea fracției lichide în vederea recuperării solventului (sau a amestecului de solvenți) și separarea rășinii epoxidice;
- extracția, prin leșiere, a Cu electrolitic din fracția solidă și
- a doua separare solid/lichid, în urma căreia rezultă: o fracție lichidă, sub forma unei soluții de leșiere îmbogățită în Cu, ce poate fi supusă unui proces de regenerare, simultan cu electrodepunerea Cu și o fracție solidă, compusă exclusiv din fibre de sticlă.

Alte studii se referă la tratarea DPCI (nemăcinat sau măcinat) cu soluții acide de  $\text{FeCl}_3$  în HCl când se realizează solubilizarea tuturor metalelor de bază cu obținerea unei soluții complexe care, pe lângă metalele dizolvate, mai are un conținut mare de fier adăugat [6, 7].

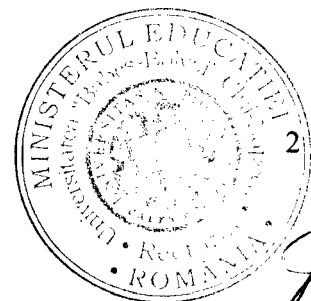
Aceste procedee prezintă o serie de *dezavantaje*:

- accelerarea proceselor de delaminare a DPCID și de dizolvare a rășinii epoxidice ceea ce reclamă aplicarea unui aport suplimentar de energie sub formă de căldură și radiație ultrasonică;
- utilizarea unei temperaturi relativ ridicate impune utilizarea de utilaje etanșe, care să evite emisiile de vapori de solvenți organici, aceștia fiind, în cazul dimetil formamidei (DMFA) și DMAA, toxici și inflamabili;
- reciclarea solvenților organici presupune utilizarea unei instalații de distilare etanșe, operată la presiune redusă, ceea ce complică foarte mult procesul tehnologic global;
- valorificarea ulterioară a fracției reprezentată de rășina epoxidică recuperată presupune eliminarea totală a urmelor de solvent, proces ce implică utilizarea unei noi instalații de uscare la presiune extrem de redusă, ceea ce complică suplimentar procesul tehnologic global;
- structura fizică și chimică inițială a rășinii epoxidice poate fi serios alterată în urma procesului de dizolvare/separare/uscare și
- obținerea unei soluții de leșiere care, pe lângă Cu, mai are și o concentrație mare de Fe care, mai departe, în procesul de electroliză, va duce la scăderea randamentului de curent catodic.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este îmbunătățirea și creșterea eficienței procesului de recuperare a materialelor din DPCID prin creșterea randamentului de separare a fazei solide (compusă din rășină epoxidică și fibră de sticlă) și a cuprului electrolitic extras din faza lichidă.

Procedeul și instalația, propuse în această invenție, *înlătură dezavantajele menționate mai sus* prin aceea că:

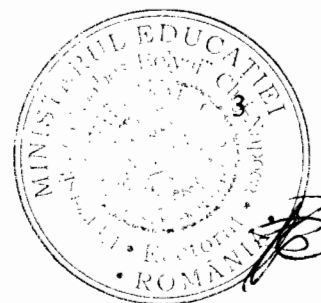
- prin folosirea în proces a unui agent de leșiere în soluție apoasă se simplifică foarte mult procesul tehnologic global;


- procesul de leșiere se desfășoară utilizând ca agent de leșiere  $\text{Cu}^{2+}$  (care este ion comun cu metalul din DPCID, evitându-se, astfel, impurificarea mediului de leșiere) și barbotarea de aer pentru oxidarea speciei ionice intermediare formate ( $\text{Cu}^+$ ) ce determină regenerarea agentului de leșiere ( $\text{Cu}^{2+}$ ), combinație ce reduce foarte mult consumul de materii prime și diminuează fluxurile secundare;
- lucrând la presiune și temperatură normale, procesul de leșiere poate fi monitorizat ușor în sensul înregistrării parametrilor de interes (ORP, pH etc.) care permit stabilirea momentului terminării procesului de dizolvare a Cu metallic corespunzător oxidării complete a ionilor  $\text{Cu}^+$  la ioni  $\text{Cu}^{2+}$ , moment în care, de fapt, procesul de leșiere este încheiat;
- fracția solidă obținută poate fi ușor separată de soluție printr-o simplă decantare, urmând a fi apoi spălată cu apă până la liber de ioni reziduali din soluție;
- obținerea unei fracții solide nealterate ca structură și relativ liberă de ioni permite valorificarea ulterioară a acesteia;
- din proces se obține o soluție cu concentrație ridicată în ioni  $\text{Cu}^{2+}$  care permite ulterior obținerea de Cu metallic printr-un proces galvanostatic de electroliză, ce se derulează simultan cu regenerarea acidului din mediul de leșiere.

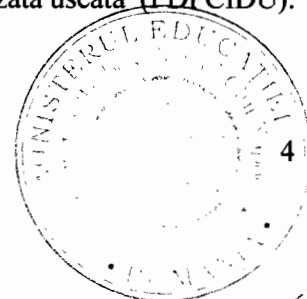
*Procedeu* de recuperare a materialelor din DPCID, conform invenției, se distinge prin aceea că, în scopul creșterii eficienței procesului de recuperare, include următoarele operații, Figura 1:

- mărunțirea DPCID până la obținerea unei pulberi în care dimensiunea maximă a granulelor să fie de 0.1 mm;
- prepararea și corecția soluției de leșiere;
- leșierea, în care pulberea obținută prin măcinare este introdusă într-un vas cu agitare împreună cu soluția de leșiere în care se barbotează aer și în care se monitorizează pH-ul și ORP-ul soluției;
- separarea, prin decantare, a fazei lichide de faza solidă;
- electroliza fracției lichide în urma căreia se obține Cu metallic și se regenerează soluția de leșiere;
- spălarea fracției solide prin trimiterea acesteia într-un vas de spălare cu apă;
- distilarea în vid, unde o parte a apei de spălare se evaporă, iar soluția se concentrează și se reintroduce în operația de preparare și corecție a soluției de leșiere;
- separarea, prin filtrare, a fracției solide de apa de spălare;
- uscarea fracției solide, cu obținerea pulberii de DPCID demetalizate.



*Instalația* care pune în aplicare procedeul de mai sus, în scopul creșterii eficienței procesului de recuperare a materialelor din DPCID cuprinde următoarele utilaje, Figura 2:

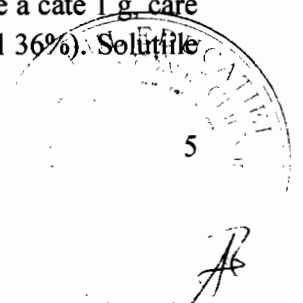
- moară de măcinare a DPCID (M), care permite obținerea unei granulații cu diametrul mai mic de 0.1 mm;
- rezervor și mixer pentru soluția de leșiere (RMSL), prevăzut cu agitare, utilizat pentru prepararea și corectarea compoziției soluției de leșiere;
- reactor de leșiere (RL), în care are loc leșierea Cu din DPCID măcinate, cu obținerea unei fracții lichide bogată în ioni de Cu și o fracție solidă care se separă prin decantare și care conține rășină epoxidică și fibră de sticlă;
- reactor electrochimic compartimentat (REC), în care are loc electrodepunerea galvanostatică a Cu metalic, simultan cu regenerarea soluției de leșiere;
- vas de spălare (VS) în care fracția solidă obținută din RL este purificată prin spălare repetată cu apă, cu scopul îndepărtării ionilor reziduali ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) proveniți din soluția de leșiere, devenind astfel aptă pentru valorificare directă sub formă de compuși bloc-copolimerici cu proprietăți îmbunătățite;
- rezervoare pentru soluții de spălare (RSS1 ÷ RSS4) pentru colectarea apelor rezultate la spălare repetată a fracției nemetalice contaminată (FNC);
- instalație de filtrare (F) pentru separarea fracției nemetalice spălate (FNS), de apa de spălare;
- un sistem format din coloană de distilare sub vid (CD) și condensor (C) în care intra soluția de leșiere diluată (SLD) și rezulta o soluție de leșiere concentrată (SLC) care se recircula în RMSL;
- uscător pentru FNS de unde se obține pulbere de DPCI de-metalizată uscată (PDPCIDU).



**Exemplu de realizare:**

O cantitate de DPCID a fost supusă unui proces de măcinare avansată în moara M până la obținerea unei pulberi în care dimensiunea maximă a granulelor a fost de 0.1 mm.

Pulberea astfel obținută a fost omogenizată și din ea au fost prelevate 3 probe a câte 1 g, care au fost mineralizate folosind 32 mL de apă regală (8 mL HNO<sub>3</sub> 63% + 24 mL HCl 36%). Soluțiile



astfel obținute au fost analizate prin FAAS, rezultând un conținut mediu de Cu raportat la pulberea uscată de DPCID de 16.14%. Aceste rezultate confirmă faptul că DPCID reprezintă un deșeu cu potențial ridicat de valorificare, deoarece înglobează o cantitate semnificativă de Cu de înaltă puritate (~160 kg/ tona de DPCID).

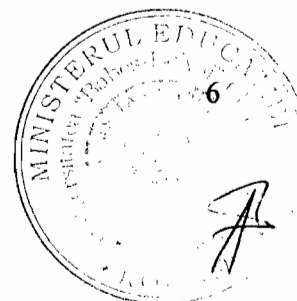
Pulberea de DPCID măcinată a fost introdusă, în RL împreună cu soluția de leșiere din RMSL, conținând  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M +  $\text{CuSO}_4$  0.1 M + NaCl 4 M, asigurându-se un raport S/L de 1:20. Soluția de leșiere este ieftină, fiind compusă din materii prime cu un cost extrem de redus ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  solid și NaCl solid).

Pulberea și soluția de leșiere au fost menținute sub agitare iar în vasul de reacție s-a barbotat aer timp de 14 ore. Pe toată durata procesului de leșiere s-a înregistrat pH-ul și ORP-ul soluției. Valorile înregistrate pentru ORP au permis stabilirea momentului finalizării procesului de dizolvare a Cu metallic cu transformarea completă a ionilor intermediari de  $\text{Cu}^+$  în ioni  $\text{Cu}^{2+}$ , moment în care, de fapt, procesul de leșiere se încheie. La finalul procesului de leșiere, fracția solidă a fost separată de cea lichidă prin decantare, după care FNC a fost spălată în VS cu SLD din ce în ce mai diluate și apă până eliminarea totală a ionilor reziduali proveniți din soluția de leșiere. Periodic, fracții din SLD din RSS4 au fost supuse concentrării în sistemul CD – C, după care SLC obținută a fost reintrodusă în RMSL.

FNS rezultată la baza VS, a fost filtrată în filtrul F și apoi uscată la 100°C în uscătorul U cu obținerea PDPCIDU din care s-au prelevat probe de 2 g, care au fost mineralizate folosind câte 32 mL de apă regală (8 mL  $\text{HNO}_3$  63% + 24 mL HCl 36%). În urma măsurărilor prin FAAS, în soluțiile astfel obținute nu s-a identificat prezența Cu. Aceste rezultate confirmă faptul că acest sistem de leșiere și spălare este extrem de eficient pentru îndepărtarea Cu din pulberea de DPCID, asigurând astfel o valorificare superioară a acesteia fără risc de contaminare cu Cu. Sub această formă, pulberea obținută poate fi valorificată sub forma unor compuși bloc-copolimerici cu proprietăți îmbunătățite.

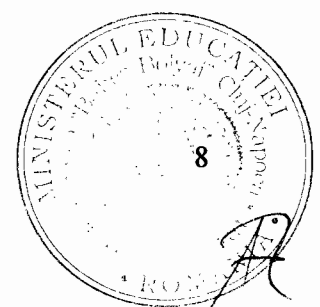
SLC obținută la finalul procesului de leșiere a fost trecută în compartimentul catodic al REC, unde a avut loc electrodepunerea Cu și regenerarea soluției de leșiere prin creșterea acidității.

În urma electrodepunerii Cu din soluția de leșiere pe bază de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{CuSO}_4$  + NaCl, se obține un depozit de Cu de foarte bună calitate și puritate.



**Bibliografie**

1. M. Tatariants, S. Yousef, G. Denafas, M. Tichonovas, R. Bendikiene, "Recovery of gold, other metallic and non-metallic components of full-size waste random access memory," *Journal of Cleaner Production*, vol. 172, pp. 2811–2823, **2016**.
2. H. R. Verma, K. K. Singh, T. R. Mankhand, "Delamination mechanism study of large size waste printed circuit boards by using dimethylacetamide," *Waste Management*, vol. 65, pp. 139–146, **2017**.
3. H. R. Verma, K. K. Singh, and T. R. Mankhand, "Liberation of metal clads of waste printed circuit boards by removal of halogenated epoxy resin substrate using dimethylacetamide," *Waste Management*, vol. 60, pp. 652–659, **2017**.
4. H. R. Verma, K. K. Singh, and T. R. Mankhand, "Comparative study of printed circuit board recycling by cracking of internal layers using organic solvents-dimethylformamide and dimethylacetamide," *Journal of Cleaner Production*, vol. 142, pp. 1721–1727, **2017**.
5. S. Yousef, M. Tatariants, M. Tichonovas, R. Bendikiene, and G. Denafas, "Recycling of bare waste printed circuit boards as received using an organic solvent technique at a low temperature," *Journal of Cleaner Production*, vol. 187, pp. 780–788, **2018**.
6. S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, A. Imre-Lucaci, A. Egedy, S. Astalos, P. Ilea, Dissolution of base metals from waste printed circuit boards, *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 14, pp. 2529-2536, **2015**.
7. S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, A. Egedy, A. Imre-Lucaci, P. Ilea, Eco-friendly copper recovery process from waste printed circuit boards using Fe(3+)/Fe(2+) redox system, *Waste management*, vol. 40, pp. 136-143, **2015**.

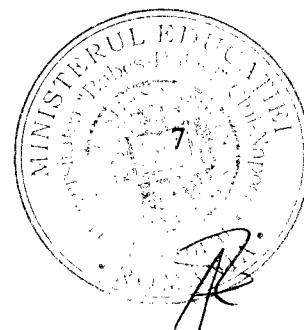


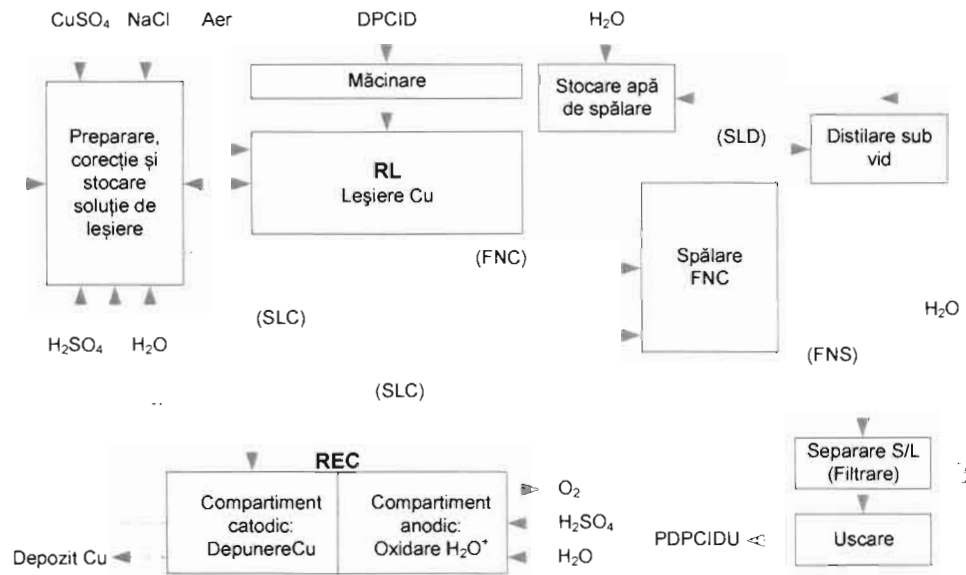


**PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE RECUPERARE A MATERIALELOR DIN  
DEȘEURILE DE PLĂCI CU CIRCUITE IMPRIMATE DEZECHIPATE (FĂRĂ  
COMPONENTE ELECTRONICE)**

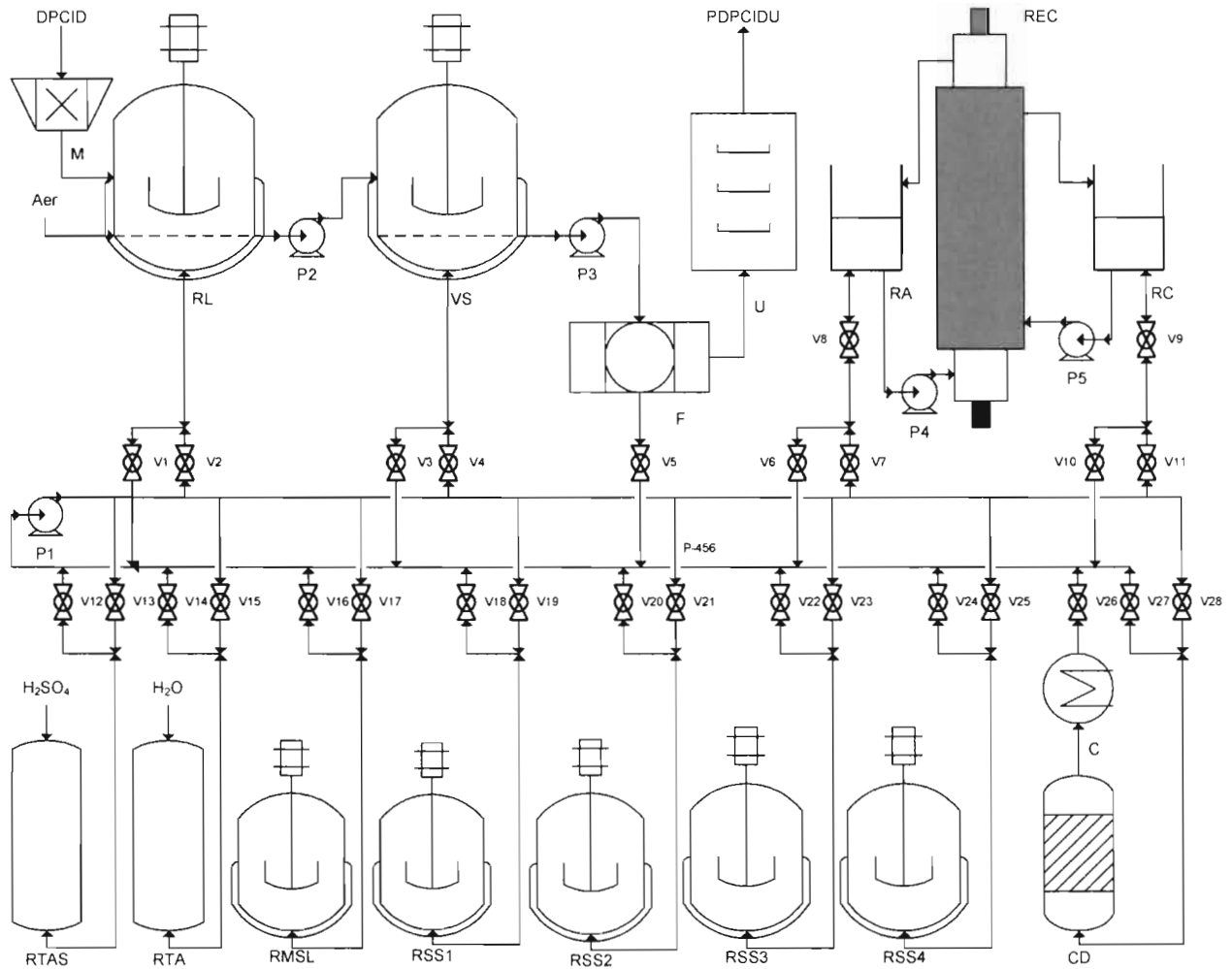
**Revendicare:**

Prin procedeul și instalația propuse în aceasta invenție se realizează dizolvarea completă a Cu din DPCID măcinat (cu un conținut mediu de Cu, raportat la pulberea uscată de DPCID, de ~16%) cu o soluție de leșiere bazată pe compuși anorganici ieftini și nepericuloși:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M +  $\text{CuSO}_4$  0.1 M +  $\text{NaCl}$  4 M, care asigură o extracție totală a Cu fără a degrada calitatea fracției solide obținute (alcătuită din rășină epoxidică și fibre de sticlă). Leșierea se derulează la un raport solid/lichid de 1/20, cu barbotare de aer, sub agitare la 300 rot./min. și la un ORP final al soluției de leșiere de 0.602 V. Prin procesul de electroliză, în REC (echipat cu: membrană schimbătoare de cationi, catod din Cu, anod din Pb cu 1% Ag, densitate de curent 22.85 mA/cm<sup>2</sup>, electroextracție până la 0.1 M Cu în soluție, ORP final +0.356 V/Ag/AgCl/KCl<sub>SAT</sub>) se obține, la catod, un depozit de Cu uniform, aderent de puritate 100% și se realizează regenerarea soluției de leșiere care se reintroduce în proces, diminuându-se astfel fluxurile secundare și consumurile de materii prime. Utilizarea reacției de oxidare a apei în mediu de acid sulfuric (cu degajare de oxigen) ca proces anodic în REC, elimină riscul de degajare a clorului gazos, fenomen nedorit ce poate apărea în cazul în care s-ar utiliza soluția de leșiere sau cea de spălare pe post de anolit. În plus, prin descompunerea anodică a apei, se generează protoni ce străbat cu ușurință membrana separatoare (de tip membrană schimbătoare de cationi), compensând astfel pierderile de aciditate datorate regenerării soluției de leșiere prin barbotarea de aer. Procesul tehnologic original propus permite funcționarea acestuia în circuit închis, asigurând regenerarea facilă, totală și eficientă a tuturor fluxurilor de reactanți implicați. În mod concret, dacă se neglijează pierderile inerente funcționării unui sistem la nivel industrial, procesul propus consumă – pe lângă reactivii introduși inițial – doar apă și generează un singur produs secundar, sub formă de oxigen gazos. Acesta din urmă poate fi valorificat, la rândul lui, alături de aer, în procesul de regenerare (prin oxidare) a soluției de leșiere.





**Figura 1.** Schema de operații: FNC – Frație nemetalică contaminată; FNS – Frație nemetalică spălată; SLC – soluție de leșiere concentrată; SLSD – soluție de leșiere diluată.



**Figura 2.** Schema instalației: C – Condensator; CD – Coloană de distilare; DPCID – Deșeurii de plăci cu circuite imprimate dezechipate; F – Instalație de filtrare; M – Moară pentru DPCID; P1 ÷ P5 – Pompe centrifuge; PDPCIDU – Pulbere DPCI de-metalizată uscată; RA – Rezervor anolit; RC – Rezervor catolit; REC – Reactor electrochimic; RL – Reactor de leșiere; RMSL – Rezervor și mixer pentru soluția de leșiere; RSS1 ÷ RSS4 – Rezervoare pentru soluții de spălare; RTA – Rezervor tanc pentru apă; RTAS – Rezervor tanc pentru acid sulfuric; U – Uscător; V1 ÷ V28 – Valve; VS – Vas de spălare.