

NGHIÊN CỨU THU HỒI KIM LOẠI ĐỒNG TỪ BẢN MẠCH ĐIỆN TỬ PHẾ THẢI THEO HƯỚNG AN TOÀN VỚI MÔI TRƯỜNG

RESEARCH METHOD OF RECYCLING METHODS FROM EMPHASIZE WASTES WITH ENVIRONMENTAL EFFICIENCY

Nguyễn Thị Thoa*,
Bùi Thị Lư, Trần Quang Hải

TÓM TẮT

Bản mạch điện tử phế thải chứa nhiều kim loại và là một loại phế thải khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường. Nghiên cứu của chúng tôi đã tìm ra phương pháp hòa tách và thu hồi đồng kim loại nhằm xử lý một phần chất thải rắn là bản mạch điện tử. Kết quả nghiên cứu bao gồm lựa chọn chất hòa tách đồng từ bản mạch là $Fe_2(SO_4)_3$, hiệu suất hòa tách đồng khá cao. Mặt khác, sử dụng phoi sắt chúng tôi đã thu hồi hoàn toàn lượng đồng đã hòa tách, độ tinh khiết của đồng kim loại đạt khoảng 90%. Quá trình hòa tách và thu hồi đồng kim loại được đề xuất đảm bảo mục tiêu an toàn môi trường.

Từ khoá: Thu hồi kim loại; thu hồi đồng; bản mạch điện tử.

ABSTRACT

The waste electronic circuit contains a lot of metal and is a kind of waste disruptible causing environmental pollution. Our research has found a way to separate and recover metal copper to treat a part of solid waste is the circuit board. The results of this study include the choice of copper binder from $Fe_2(SO_4)_3$, the copper extraction efficiency is quite high. Other way, using iron shavings we have completely recovered the amount of copper has split, the purity of copper metal reached about 90%. The proposed metal-to-metal separation and recovery process ensures the safety of the environment.

Keywords: Metal recovery; collect copper; electronic circuit board.

Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nguyenthoha@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 12/01/2019

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 05/5/2019

Ngày chấp nhận đăng: 18/8/2020

1. GIỚI THIỆU

Công nghiệp điện tử được coi là một trong những ngành công nghiệp lớn và tăng trưởng nhanh trên thế giới. Sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ dẫn đến các thiết bị điện và điện tử là nguyên nhân chính dẫn đến lượng chất thải điện tử ngày càng tăng. Số liệu nghiên cứu của Baldé, C.P. tại Đại học Quốc gia Bonn - CHLB Đức cho thấy năm 2018 sẽ toàn cầu sẽ có 49,8 triệu tấn chất thải điện tử, mức tăng trưởng hàng năm là 4 - 5%. Theo một nguồn thống kê khác, tổng số chất thải điện tử đạt 12,3 triệu tấn/năm vào năm 2020 [1]. Trên thế giới, các nghiên cứu tập trung tìm giải pháp xử lý

nhằm thu hồi các kim loại từ bản mạch phế thải, coi bản mạch phế thải là nguồn tài nguyên tái tạo sản xuất đã được phát triển từ rất sớm [2, 3]. Trong khi tại Việt Nam, việc tái chế chất thải điện tử hiện mới dừng ở khâu tháo dỡ, phân loại (nhựa, đồng, nhôm...) một cách thủ công. Các phương pháp xử lý chất thải điện tử như tái sử dụng, lưu kho, đốt, chôn lấp chỉ là những phương pháp mang tính chất tạm thời và chưa toàn diện [4, 5]. Những phương pháp trên vừa không thân thiện với môi trường lại không có lợi cho sự phát triển bền vững, gây lãng phí các nguồn tài nguyên không tái tạo được. Có nhiều phương pháp khác nhau để xử lý chất thải điện tử nhưng chỉ có một số phương pháp đảm bảo ít ảnh hưởng tới môi trường đồng thời thu hồi được lượng kim loại lớn nhất, kể cả các kim loại quý có giá trị kinh tế cao. Nhóm nghiên cứu tập trung tìm giải pháp thu hồi kim loại theo định hướng an toàn môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Hóa chất: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , $Fe_2(SO_4)_3$, H_2O_2 , NH_3 , EDTA, chỉ thị pan, đệm axetat, urothopin, rượu etylic, xuất xứ Trung Quốc.

Dụng cụ: Các dụng cụ thủy tinh cơ bản, bếp điện, cân phân tích.

2.2. Phương pháp xử lý mẫu và xác định hàm lượng Cu

Mẫu bản mạch phế thải được loại bỏ tự, xử lý gia công như đập, cắt thu được mẫu kích thước dưới 1cm (hình 1). Quá trình gia công cơ học được thực hiện tại xưởng Cơ khí - Trung tâm Cơ khí, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.



Hình 1. Mẫu bản mạch điện tử nghiên cứu

Lấy V(ml) dung dịch Cu^{2+} vào bình tam giác 250ml, thêm dung dịch đệm acetat duy trì môi trường pH = 5, 0,2g urotropin và 3 giọt chất chỉ thị PAN. Đun sôi dung dịch và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA đến khi dung dịch chuyển từ tím đậm

sang vàng lục, hết V_1 ml. Phản ứng giữa Cu^{2+} và EDTA trong môi trường pH = 5 xảy ra hoàn toàn trong điều kiện nóng. Nồng độ mol/l của Cu^{2+} được tính theo công thức:

$$C_{M(Cu^{2+})} = \frac{(V_1 \cdot C_{EDTA}) \cdot 63,54}{m \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{V_{dm}}{V_{xd}} \cdot 100 \quad (1)$$

Trong đó:

V_1 : thể tích EDTA (ml); V: thể tích dung dịch mẫu (ml)

C_{EDTA} : nồng độ dung dịch EDTA tiêu chuẩn (0,025M)

m: khối lượng mẫu hòa tan (g);

V_{dm} : thể tích mẫu định mức (ml)

V_{xd} : thể tích mẫu đem chuẩn độ (ml)

2.3. Khảo sát quá trình hòa tách Cu

Cân chính xác khoảng 5g bản mạch chuyển vào cốc 100ml, thêm 10ml HNO_3 2M và đun sôi hỗn hợp trên bếp điện trong 1 giờ. Sau đó lọc bỏ phần cặn lấy phần dung dịch để nguội chuyển vào bình định mức 100ml, định mức đến vạch. Hút 10ml dung dịch cho vào cốc 100ml rồi nhỏ từ từ dung dịch NH_3 đặc đến kết tủa không đổi. Lọc bằng giấy lọc bằng xanh bỏ phần cặn lấy phần dung dịch. Chuẩn độ xác định Cu^{2+} trong dung dịch lọc bằng dung dịch EDTA 0,025M. Làm tương tự với $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M + H_2O_2 , HCl 2M + H_2O_2 , H_2SO_4 2M + H_2O_2 . Từ đó lựa chọn tác nhân hòa tách Cu từ bản mạch tốt nhất.

Tiến hành tương tự như trên khi tiến hành khảo sát các điều kiện hòa tách khác như lượng tác nhân hòa tách; thời gian hòa tách.

2.4. Khảo sát quá trình thu hồi Cu

Với định hướng an toàn môi trường, nhóm nghiên cứu lựa chọn phoi sắt phế thải làm tác nhân phản ứng trong quá trình thu hồi Cu. Sử dụng phoi sắt trong quá trình này vừa đảm bảo tính kinh tế và tính chọn lọc do phoi sắt phế liệu nguồn nguyên liệu rẻ tiền dễ kiếm.

2.4.1. Khảo sát lượng phoi sắt phản ứng

Tiến hành hòa tách Cu theo mục 2.3 ở điều kiện hòa tách Cu tốt nhất thu được dung dịch 1. Hút 10ml dung dịch 1 cho vào cốc 100ml, thêm lượng phoi Fe theo tỉ lệ vừa đủ, dư 1,5, 2, 3 lần. Lượng Cu hòa tách được tính ở điều kiện hòa tách tốt nhất. Cho thêm H_2SO_4 để duy trì môi trường axit. Sau khi phản ứng kết thúc, không xuất hiện bọt khí, lọc chất rắn sau đó làm khô đem cân. Từ lượng Cu thu được, xác định lượng phoi sắt phản ứng thích hợp.

2.4.2. Xác định độ tinh khiết của Cu thành phẩm

Cân chính xác một lượng Cu thành phẩm đã thu hồi, hòa tan bằng dung dịch HNO_3 . Sau đó, nhỏ từ từ dung dịch NH_3 đến khi có khí mùi khai thoát ra. Tiến hành lọc bằng giấy lọc bằng xanh loại bỏ cặn, lấy phần dung dịch đem đi chuẩn độ bằng dung dịch EDTA. Từ đó xác định được độ tinh khiết của Cu thành phẩm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát quá trình hòa tách Cu

3.1.1. Kết quả khảo sát tác nhân hòa tách Cu

Bản mạch điện tử được hòa tách bằng 4 tác nhân khác nhau. Kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả khảo sát tác nhân hòa tách Cu

Tác nhân	HNO_3	$HCl + H_2O_2$	$H_2SO_4 + H_2O_2$	$Fe_2(SO_4)_3 + H_2O_2$
V_{EDTA} (ml)	11,7	3,9	0,4	8,7
%Cu	3,72	1,24	0,13	2,76

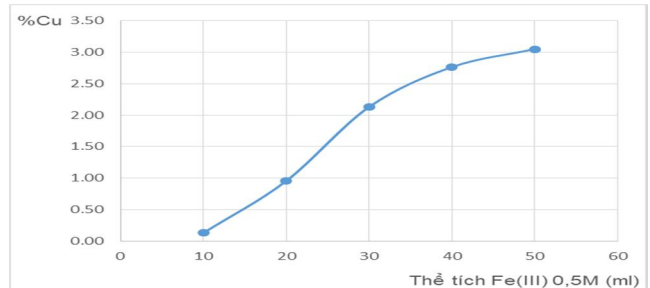
Kết quả trên thể hiện hàm lượng Cu trong bản mạch được hòa tách bởi các tác nhân khác nhau. Hai tác nhân hòa tách Cu tốt hơn là HNO_3 và $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O_2$. Tuy nhiên, tác nhân HNO_3 có tính oxi hóa mạnh nên tính chọn lọc bị hạn chế khi sử dụng hòa tách Cu. Mặt khác, quá trình hòa tách tạo nhiều sản phẩm khí độc (NO , NO_2) gây ô nhiễm môi trường. Với định hướng đảm bảo an toàn môi trường, chúng tôi lựa chọn $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O_2$ làm tác nhân hòa tách Cu và sử dụng tác nhân này cho các kết quả thực nghiệm tiếp theo.

3.1.2. Kết quả khảo sát thể tích $Fe_2(SO_4)_3$

Tiến hành thí nghiệm theo mục 2.3, sử dụng dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M, kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 2 và hình 2.

Bảng 2. Kết quả khảo sát thể tích $Fe_2(SO_4)_3$

TT	1	2	3	4	5
$V_{Fe_2(SO_4)_3}$ (ml)	10	20	30	40	50
V_{EDTA} (ml)	0,4	3,0	6,7	8,7	9,6
%Cu	0,13	0,95	2,13	2,76	3,05



Hình 2. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng thể tích $Fe_2(SO_4)_3$

Các kết quả thực nghiệm cho thấy, hàm lượng Cu hòa tách tăng khi tăng thể tích $Fe_2(SO_4)_3$. Ban đầu, khi tăng thể tích $Fe_2(SO_4)_3$ hiệu quả hòa tách Cu tăng mạnh. Tuy nhiên tiếp tục tăng thể tích $Fe_2(SO_4)_3$ thì hiệu quả hòa tách Cu tăng chậm. Vì vậy chọn thể tích $Fe_2(SO_4)_3$ thích hợp là 40ml. Nhóm nghiên cứu sử dụng thể tích $Fe_2(SO_4)_3$ 0,5M hòa tách mẫu là 40ml cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.3. Kết quả khảo sát thể tích H_2O_2

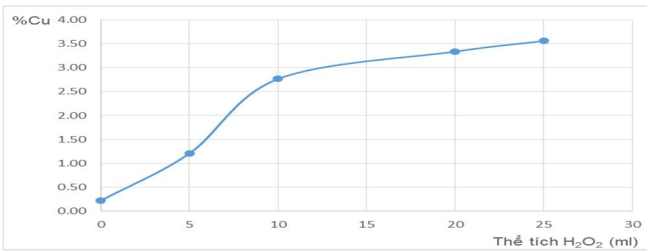
Tiến hành thí nghiệm theo mục 2.3, thay đổi thể tích H_2O_2 , kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 3 và hình 3.

Bảng 3. Bảng kết quả khảo sát ảnh hưởng thể tích H_2O_2

TT	1	2	3	4	5
$V_{H_2O_2}$ (ml)	0	5	10	20	25
V_{EDTA} (ml)	0,7	3,8	8,7	10,5	11,2
%Cu	0,22	1,21	2,76	3,34	3,56

Từ kết quả trên ta thấy, khả năng hòa tan bản mạch phụ thuộc rất nhiều vào lượng H_2O_2 . Trong khoảng từ 0 đến 10ml lượng Cu hòa tách tăng mạnh. Để tiết kiệm và sử dụng hợp lý nên chọn thể tích là 10ml. Thể tích cao hơn

10ml thu được lượng Cu nhiều hơn không đáng kể. Nhóm nghiên cứu sử dụng thể tích H₂O₂ hòa tách mẫu là 10ml cho các nghiên cứu tiếp theo.

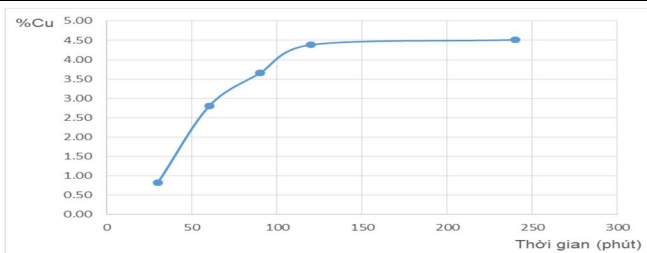


Hình 3. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng thể tích H₂O₂

3.1.4. Kết quả khảo sát thời gian hòa tách

Bảng 4. Bảng kết quả khảo sát thời gian phá mẫu

Thời gian (phút)	30	60	90	240	120
V _{EDTA} (ml)	2,6	8,8	11,5	14,2	13,8
%Cu	0,83	2,80	3,65	4,51	4,38



Hình 4. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng thời gian phá mẫu

Tiến hành thí nghiệm theo mục 2.3, hòa tách mẫu trong khoảng thời gian khác nhau, kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 4 và hình 4.

Từ kết quả thực nghiệm trên dễ dàng nhận thấy thời gian phản ứng càng tăng, lượng Cu thu được càng lớn. Tuy nhiên, sau 2h phá mẫu, lượng Cu hòa tách tăng chậm. Chọn thời gian phá mẫu thích hợp là 2h và thực hiện thời gian phá mẫu 2h cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Kết quả khảo sát quy trình thu hồi Cu

3.2.1. Kết quả khảo sát lượng phoi sắt phản ứng

Phá mẫu bản mạch phế thải ở các điều kiện đã chọn thu được dung dịch. Phân tích hàm lượng Cu trong dung dịch xác định được hàm lượng Cu trong mẫu hòa tách đạt khoảng 4,5%. Với mục tiêu tận dụng nguồn phế liệu trong quá trình thực nghiệm, phoi sắt phế thải được lựa chọn nhằm thu hồi Cu từ dung dịch. Chúng tôi tiến hành thực nghiệm tìm điều kiện thu hồi Cu bằng phoi sắt phế thải. Hiệu suất thu hồi Cu được tính bằng lượng Cu cân được so với lượng Cu đã hòa tách. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5. Bảng kết quả hiệu suất thu hồi Cu bằng phoi sắt

STT	1	2	3	4
m _{phoi Fe} (g)	0,02	0,03	0,04	0,06
m _{Cu} (g)	-	-	0,029	0,031
Hiệu suất thu hồi (%)	-	-	128,9	137,8

Ghi chú: (-) Không xác định

Lượng phoi sắt cần dùng phải gấp 2 lần lượng tính toán thì mới thu được lượng đồng. Với lượng nhỏ sau khi sấy

chất rắn bị chuyển thành màu đen và tan trong axit loãng nên không xác định được khối lượng của đồng. Khi dùng dư gấp đôi lượng phoi sắt thì thu được Cu thành phẩm có lẫn tạp chất. Khi tăng lượng phoi sắt, hiệu quả thu hồi Cu không tăng, lượng kim loại thành phẩm tăng, tuy nhiên lượng tạp chất tăng rõ đồng thời thời mất nhiều thời gian loại trừ lượng Fe dư. Vì vậy chúng tôi lựa chọn lượng phoi sắt trong quá trình thu hồi Cu gấp khoảng 2 lần lượng Cu đã được tính theo hiệu suất hòa tách.

3.2.2. Kết quả xác định độ tinh khiết của Cu thành phẩm

Cân chính xác một lượng Cu thành phẩm, chuyển vào cốc, hòa tan bằng dung dịch HNO₃ 2M dư đến khi tan hết. Nhỏ từ từ NH₃ cho đến khi có khí mùi khai thoát ra. Lọc bỏ kết tủa, chuẩn độ dung dịch sau lọc bằng EDTA tiêu chuẩn, thu được kết quả như bảng 6.

Bảng 6. Kết quả độ tinh khiết của Cu thành phẩm

Lần	1	2	3
m _{Cu} (g)	0,011	0,014	0,09
V _{EDTA} (ml)	6,2	6,2	4,9
% Cu	90,2	71,0	87,1

Như vậy, lượng Cu thành phẩm thu được có độ tinh khiết khá cao. Tuy nhiên, do sử dụng phoi sắt phế liệu và thành phần bản mạch điện tử phức tạp nên còn lẫn tạp chất.

4. KẾT LUẬN

Hòa tách nhằm thu hồi kim loại Cu từ bản mạch điện tử phế thải có tính khả thi cao. Cu được hòa tách từ bản mạch bằng hỗn hợp Fe₂(SO₄)₃ và H₂O₂ và được thu hồi lại bằng phoi sắt trong điều kiện lượng phoi sắt gấp 2 lần so với lý thuyết. Lượng Cu thu được từ dung dịch đạt hiệu suất cao và độ tinh khiết của Cu đạt khoảng 90%. Quá trình hòa tách và thu hồi Cu từ bản mạch điện tử đạt được đồng thời mục tiêu xử lý chất thải, an toàn môi trường và thu được sản phẩm hữu ích.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Hoàng Thúy Lan, Phan Thanh Tùng, 2006. Công tác quản lý chất thải điện tử trên thế giới và tại Việt Nam. Hội tuyến tập các báo cáo hội thảo Khoa học, chất thải điện tử Việt Nam - Thực trạng và giải pháp, Hà Nội.

[2]. Keith Scott and Andrea Mecucci, 2002. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 449-457.

[3]. Auchtitya Verma, Subrata Hait, 2019. Chelating extraction of metals from e-waste using diethylene triamine pentaacetic acid. Process Safety and Environmental Protection, 121, 1-11.

[4]. Ngô Thị Ngọc Thúy, Huỳnh Trung Hải, Cao Xuân Mai, Antje Langbein, 2006. Bước đầu nghiên cứu hòa tan chọn lọc Cu, Ag, Au trong bản mạch điện tử thải. Hội tuyến tập các báo cáo hội thảo Khoa học, chất thải điện tử Việt Nam - Thực trạng và giải pháp, Hà Nội.

[5]. Huỳnh Trung Hải, Dr Jinki Jeong, 2007. Proceedings 2007 Vietnam, Korea workshop on resource recycling.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Thi Thoa, Bui Thi Lu, Tran Quang Hai
Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry