

## Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến việc hòa tách bùn thải có chứa đồng của quá trình sản xuất bản mạch điện tử

Nguyễn Thị Thu Huyền\*, Đặng Trung Dũng, Mai Thanh Tùng, Hoàng Thị Bích Thủy

*Viện Kỹ thuật Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

Đến Tòa soạn 01-8-2016; Chấp nhận đăng 06-02-2017

### Abstract

Copper recovery from waste mud of printed circuit boards (PCBs) via a three steps (leaching, filtration and electrowinning) process was studied. The copper mud was leached by the sulphuric acid leachant to form a concentrated copper ion solution for electrolysis. X-Ray diffraction, EDX, UV-Vis spectrophotometer, and ICP-MS analyses were done to characterize the structure and the ingredient of the solid samples and also determine the concentration of the liquid samples. The influences of the leaching solution content, concentration, time, temperature, ratio of solid and liquid phase, stirring speed and size of waste mud on the efficiency of waste mud leaching by sulfuric acid media were studied. The copper leaching was optimized done in the 1 M sulphuric acid solutions at room temperature for one hour. The solid/liquid phase ratio is 14 %, the copper mud grain size is 0.1 mm and the stirring speed is 600 rpm. The obtained results from this study are planning in the actual deployment of the Hanoi Urban Environment One Member Limited Company in Viet Nam.

**Keywords.** Copper muds, leaching, PCBs fabrication.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, ngành sản xuất bản mạch điện tử (PCBs) tại Việt Nam đang phát triển mạnh mẽ, đứng thứ 8 trên thế giới theo số liệu năm 2012. Bản mạch là một bộ phận thiết yếu của các thiết bị điện, điện tử với cấu tạo dựa trên một nền nhựa cứng (thường là sợi thủy tinh và epoxy) trên có phủ đồng và các thành phần có chứa kim loại khác [1]. Quá trình sản xuất bản mạch phát sinh dung dịch thải có chứa một lượng lớn ion kim loại mà chủ yếu là đồng từ các quá trình mạ xuyên lỗ và ăn mòn đồng. Lượng dung dịch thải có chứa hàm lượng kim loại lớn này, thường được thu gom vào các bể chứa, xử lý bằng phương pháp kết tủa hóa học với vôi, đá vôi và thải ra là bùn. Lượng bùn thải này nếu không được xử lý tốt sẽ gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng [2, 3]. Để xử lý các nguồn rác thải dạng này, hiện nay phương pháp nung kết đang được áp dụng tại nhiều khu xử lý rác thải để tạo các hợp chất ceramic không gây ô nhiễm môi trường [4, 5]. Tuy nhiên, phương pháp này không thu hồi lại được lượng kim loại có trong chất thải, trong khi nguồn kim loại nguyên liệu trên thế giới đang ngày càng thu hẹp. Hiện nay để xử lý và thu hồi được kim loại từ bùn thải có hai phương pháp chính là hòa luyện và thủy luyện. Tuy nhiên phương pháp hòa luyện có một số nhược điểm nhất định như tiêu tốn năng

lượng lớn cũng như chất lượng kim loại thu được có độ tinh khiết không cao. Phương pháp thủy luyện giúp giảm bớt năng lượng tiêu hao trên một đơn vị rác thải cần xử lý cũng như cho sản phẩm cuối có độ tinh khiết cao hơn. Phương pháp thủy luyện gồm hai giai đoạn chính là giai đoạn hòa tách và giai đoạn điện phân thu hồi. Xuất phát từ nhu cầu xử lý bùn thải công nghiệp có chứa kim loại nói chung và bùn thải từ quá trình sản xuất bản mạch điện tử nói riêng, nghiên cứu này tập trung vào việc tìm hiểu quá trình hòa tách bùn thải có chứa đồng để ứng dụng cho quy trình xử lý bùn thải có chứa đồng từ quá trình sản xuất bản mạch điện tử bằng phương pháp điện phân.

### 2. THỰC NGHIỆM

Mẫu bùn thải từ công ty TNHH Một thành viên Môi trường đô thị Hà Nội được sấy khô, nghiền nhỏ để xác định cấu trúc, thành phần và hàm lượng đồng bằng các phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Để thực hiện phân tích bằng các phương pháp phổ khối nguyên tử (ICP-MS) và phổ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis), mẫu bùn thải được sấy khô, nghiền nhỏ và hòa tách bằng axit HNO<sub>3</sub> đặc trong 3 giờ. Kết quả được tính trung bình của 5 lần đo với các mẫu ngẫu nhiên.

Các thông số được khảo sát trong quá trình hòa tách gồm có: loại dung môi, kích thước bùn thải,

hiệu suất và thời gian hòa tách, tốc độ khuấy trộn, nồng độ dung môi hòa tách và tỉ lệ hai pha rắn lỏng.

Phương pháp phổ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis) được sử dụng để phân tích nồng độ ion đồng  $Cu^{2+}$  có trong các dung dịch. Do ở bước sóng  $\lambda = 805 \text{ nm}$  hấp thụ cao nhất ứng với sai số của phép đo nhỏ nhất nên đường chuẩn nồng độ  $Cu^{2+}$  được dựng tương ứng với kết quả đo tại bước sóng này. Với mỗi một nồng độ  $Cu^{2+}$  trong dung dịch sẽ ứng với một độ hấp thụ khác nhau. Do đó đường chuẩn được dựng với những dung dịch chuẩn pha sẵn là dung dịch  $CuSO_4$  ở các nồng độ 0,07 M; 0,08 M; 0,09 M; 0,1 M; 0,12 M; 0,15 M. Từ phương trình đường chuẩn và kết quả đo độ hấp thụ của máy ta tính được nồng độ  $Cu^{2+}$  của dung dịch hòa tách.

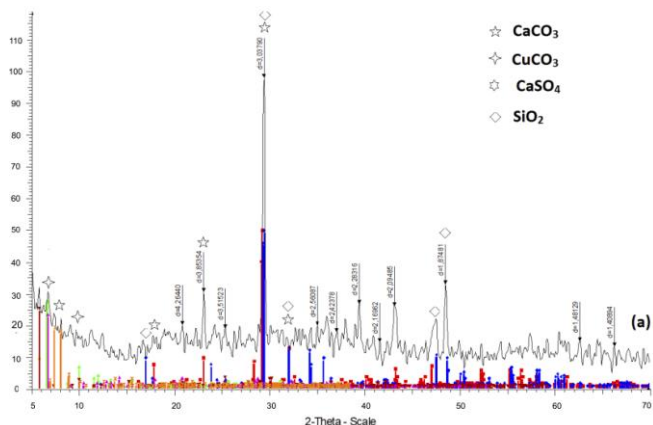
Hiệu suất hòa tách được tính theo công thức:

$$H = \frac{m_{dd}}{m_{bd}}$$

Trong đó:  $m_{dd}$  là khối lượng đồng có trong dung dịch sau hòa tách (g);  $m_{bd}$  là khối lượng đồng có trong bùn thải (g).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

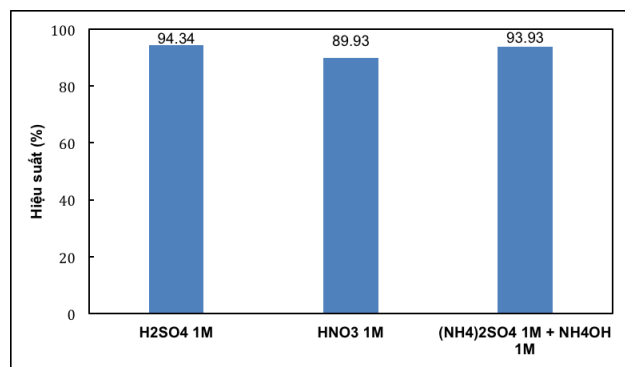
Hình 1 cho thấy phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bùn thải có chứa đồng thu hồi từ quá trình sản xuất bản mạch điện tử - PCBs. Thành phần chính của bùn thải là calcite -  $CaCO_3$  và một lượng nhỏ  $SiO_2$  xuất phát từ khâu xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất PCBs. Nước thải có chứa ion kim loại đi ra từ các khâu của dây chuyền sẽ được kết tủa lại bằng cách bổ sung dư vôi, đá vôi và sau đó các kết tủa sẽ được lọc ép và thải bỏ [6]. Đồng kim loại tồn tại trong mẫu dưới dạng  $CuCO_3$  và cần chú ý rằng một số kim loại khác có thể tồn tại trong mẫu dưới dạng vô định hình nên không được thể hiện trên phổ XRD [6, 7].



Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bùn thải

Các kết quả cho thấy hàm lượng đồng có mặt trong mẫu đo bằng cả ba phương pháp EDX, ICP-MS và UV-Vis có giá trị trong khoảng từ 21,5 đến

23 %. Trong mẫu còn tồn tại một loạt các kim loại khác như Fe, Mg, Ni, Mn với hàm lượng nhỏ. Hàm lượng đồng trong bùn thải khoảng 23 g trên 100 g mẫu là đủ lớn để tạo hiệu quả kinh tế cho quá trình hòa tách và thu hồi bằng phương pháp điện hóa. Hàm lượng đồng kim loại từ các phương pháp là tương đồng nên phương pháp UV-Vis được lựa chọn để đảm bảo tốc độ và hiệu quả kinh tế của các thí nghiệm.



Hình 2: So sánh hiệu suất hòa tách của ba dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, HNO<sub>3</sub> 1 M và (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M + NH<sub>4</sub>OH 1 M

Bảng 1: Ảnh hưởng của các thông số nhiệt độ, tốc độ khuấy và kích thước hạt đến quá trình hòa tách

| STT | Yếu tố ảnh hưởng         | Hiệu suất hòa tách (%) |       |
|-----|--------------------------|------------------------|-------|
| 1   | Nhiệt độ (°C)            | 25                     | 85,64 |
|     |                          | 50                     | 87,90 |
|     |                          | 80                     | 94,02 |
| 2   | Tốc độ khuấy (vòng/phút) | 400                    | 85,04 |
|     |                          | 600                    | 85,64 |
|     |                          | 800                    | 85,83 |
| 3   | Kích thước hạt (mm)      | 0,03                   | 86,04 |
|     |                          | 0,10                   | 85,64 |
|     |                          | 0,25                   | 81,34 |

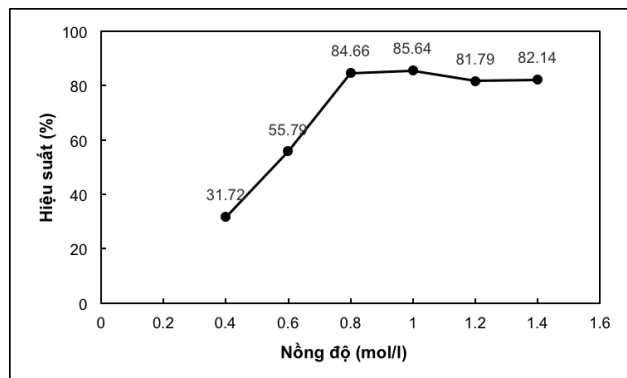
Ba hệ dung dịch thông dụng là axit sunphuric, axit nitric và hỗn hợp amoni sunphat và amoni hydroxit đã được thử nghiệm để hòa tách mẫu bùn thải. Hiệu suất của quá trình hòa tách được tính dựa trên lượng đồng kim loại có thể hòa tan của các dung dịch trong 1 giờ tại nhiệt độ phòng. Kết quả (hình 2) cho thấy hiệu suất của các dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M và (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M + NH<sub>4</sub>OH 1 M là tương đương và cao hơn rõ rệt so với dung dịch HNO<sub>3</sub> 1 M. Qua các thực nghiệm và tính toán, dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> được lựa chọn do hiệu suất hòa tách tốt, thích ứng tốt với các quá trình điện phân tiếp theo, hiệu quả kinh tế cao. Trong khi đó, dung dịch HNO<sub>3</sub> có hiệu suất hòa tách

thấp hơn, quá trình hòa tách độc hại, không thích hợp với quá trình điện kết tủa do sinh sản phẩm phụ ( $\text{NO}_x$ ) và hiệu suất dòng điện thấp, hệ dung dịch amoni có hiệu suất hòa tách tốt, tính chọn lọc cao nhưng giá thành cao, dễ gây ô nhiễm trong quá trình điện phân tiếp theo (sinh khí  $\text{NH}_3$ ) nên sẽ không được lựa chọn.

Bảng 1 trình bày các kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của các thông số nhiệt độ, tốc độ khuấy trộn và kích thước hạt đến quá trình hòa tách đồng từ bùn thải. Khi tăng nhiệt độ quá trình hòa tách hiệu suất quá trình hòa tách tăng. Tuy nhiên, so sánh với điều kiện nhiệt độ cao thì hiệu suất của quá trình hòa tách ở nhiệt độ phòng không thấp hơn quá nhiều. Trong khi đó, để hòa tách ở nhiệt độ cao, việc thiết kế chế tạo các hệ thống bể hòa tách có kèm theo ống gia nhiệt, lớp bảo ôn, hệ thống ống dẫn hơi quá nhiệt, thiết bị lò hơi sẽ phức tạp và đòi hỏi đầu tư lớn. Do đó, chúng tôi chọn giải pháp hòa tách ở nhiệt độ thường để đảm bảo vấn đề kinh tế và công nghệ.

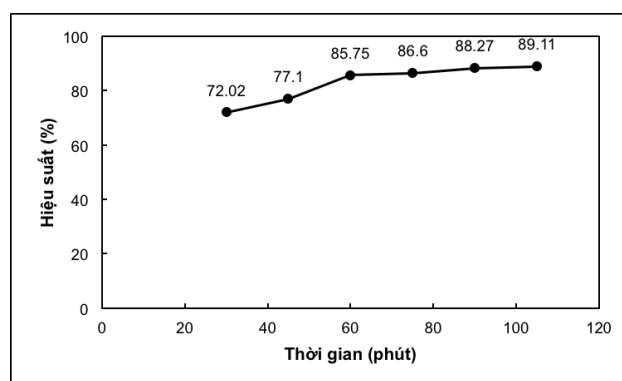
Tốc độ khuấy cũng được khảo sát như một thông số trong quá trình hòa tách bùn thải có chứa đồng do thông số này có ảnh hưởng đến độ dày lớp khuếch tán  $\delta$ . Tuy nhiên kết quả khảo sát cho thấy sự ảnh hưởng không rõ rệt của tốc độ khuấy lên hiệu suất hòa tách bùn thải. Trong điều kiện thí nghiệm, tốc độ khuấy 600 vòng/phút được chọn lựa.

Kích thước hạt bùn thải sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến tổng diện tích bề mặt tiếp xúc giữa hai pha rắn lỏng. Rõ ràng rằng, khi kích thước hạt bùn giảm, diện tích tiếp xúc S tăng lên đã ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ và hiệu suất quá trình hòa tách. Tuy nhiên, để có kích thước hạt bùn thải nhỏ 0,1 mm, quá trình nghiền đòi hỏi tốn nhiều thời gian hơn đồng thời nếu hạt bùn quá nhỏ, trong quá trình sản xuất sau này dễ gây thất thoát và bụi nhà xưởng. Do đó, qua khảo sát, kích thước hạt bùn 0,1 mm được lựa chọn để tiến hành hòa tách kim loại đồng.



Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đến hiệu suất hòa tách đồng trong 1 giờ tại nhiệt độ phòng từ bùn thải quá trình sản xuất bản mạch điện tử

Ảnh hưởng của nồng độ axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đến hiệu suất quá trình hòa tách đồng từ bùn thải PCBs đã được khảo sát (hình 3). Khi tăng nồng độ axit, hiệu suất hòa tách tăng rõ rệt và đạt giá trị tối ưu là khoảng 85 % tại nồng độ axit 1 M. Tiếp tục tăng nồng độ axit, hiệu suất quá trình hòa tách thay đổi không đáng kể. Ngoài ra, để tránh tổn hao axit, ăn mòn thiết bị, bay hơi mù axit trong bước điện phân tiếp theo thì việc chọn lựa nồng độ axit thấp cho dung dịch hòa tách là vô cùng quan trọng. Vì vậy dung dịch axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M được chọn làm dung dịch hòa tách đồng từ bùn thải PCBs.

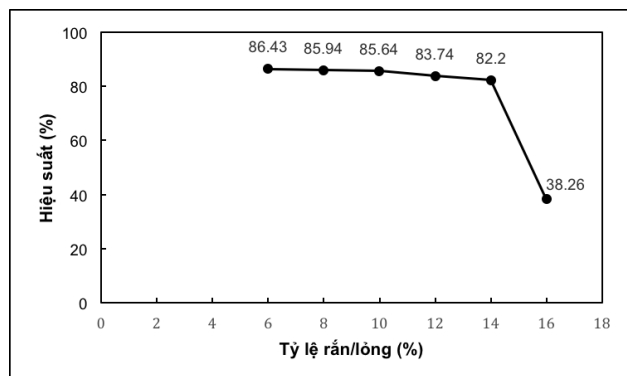


Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách đồng trong dung dịch axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M tại nhiệt độ phòng từ bùn thải quá trình sản xuất bản mạch điện tử

Thời gian hòa tách cũng là một thông số ảnh hưởng quan trọng đến quá trình hòa tách đồng từ quặng nói chung và bùn thải PCBs nói riêng. Hình 4 thể hiện mối quan hệ giữa thời gian hòa tách và hiệu suất hòa tách đồng từ bùn thải. Tại thời điểm bắt đầu hòa tách, hiệu suất hòa tách đồng thu được là tương đối thấp. Tuy nhiên khi thời gian hòa tách là 1 giờ thì hiệu suất hòa tách đồng đạt mức 85 % và sau đó tăng tương đối chậm theo thời gian. Để đảm bảo hiệu suất và tính kinh tế, thời gian được lựa chọn để hòa tách đồng từ bùn thải là 1 giờ.

Tỷ lệ rắn/lỏng của bùn thải và dung dịch axit cũng là một thông số ảnh hưởng đến quá trình hòa tách. Trong nghiên cứu này tỷ lệ rắn/lỏng được tính bằng số lượng bùn thải đưa vào hòa tách (g) trên thể tích dung dịch hòa tách (ml). Hình 5 cho thấy mối quan hệ giữa tỷ lệ bùn thải cho vào và lượng dung dịch axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M dùng để hòa tách. Hiệu suất hòa tách giảm khi tỷ lệ bùn thải đưa vào dung dịch hòa tách tăng lên. Tuy nhiên, khi tỷ lệ này thay đổi trong khoảng từ 6 đến 14 %, sự thay đổi của hiệu suất hòa tách là không đáng kể. Chỉ khi hiệu suất hòa tách tăng quá 14 % thì hiệu suất hòa tách đồng từ bùn thải mới giảm xuống đột ngột. Để giảm thiểu kích thước thiết bị, tiết kiệm axit, đảm bảo vấn đề

kinh tế, tỉ lệ rắn/lỏng cho phép hòa tách càng cao càng tốt. Do đó tỷ lệ rắn lỏng được lựa chọn qua nghiên cứu này là 14 %.



Hình 5: Ảnh hưởng của tỉ lệ rắn/lỏng đến hiệu suất hòa tách đồng trong dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M tại nhiệt độ phòng trong 1 giờ từ bùn thải quá trình sản xuất bản mạch điện tử

#### 4. KẾT LUẬN

Xuất phát từ nhu cầu cấp thiết về việc xử lý an toàn rác thải công nghiệp và đồng thời giảm thiểu việc khai thác các nguồn lực tự nhiên, các nghiên cứu về thu hồi tái chế kim loại đồng từ bùn thải dây truyền sản xuất PCBs bằng phương pháp hòa tách và điện phân đã được tiến hành. Qua những nghiên cứu bước đầu về quá trình hòa tách, ảnh hưởng của các thông số hòa tách như loại dung dịch, nhiệt độ, thời gian, nồng độ, tốc độ khuấy, kích thước hạt đến quá trình hòa tách đã được tìm hiểu. Với bùn thải từ các quá trình sản xuất PCBs, việc tách đồng được thực hiện tối ưu với dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nồng độ 1 M tại nhiệt độ phòng, trong 1 giờ hòa, tỷ lệ rắn/lỏng là 14 %, với tốc độ khuấy trộn là 600 vòng/phút và độ hạt là 0,1 mm. Các kết quả từ những nghiên cứu bước đầu này có giá trị thực tiễn cao, hoàn toàn có thể áp dụng vào việc xây dựng một quy trình tổng quát bao

gồm đầy đủ các phân đoạn hòa tách và điện phân thu hồi đồng kim loại từ bùn thải của công nghệ sản xuất bản mạch điện tử.

**Lời cảm ơn.** Bài báo này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài của quỹ Newton của Vương Quốc Anh – Nghiên cứu xử lý và thu hồi kim loại từ rác thải công nghiệp bằng phương pháp điện hoá và đề án đào tạo tiến sĩ 911.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Szałatkiewicz. *Metals Content in Printed Circuit Board Waste*, Polish Journal of Environment Study, **23**, 2365-2369 (2014).
2. C.Vilarinho, A. Ribeiro, Carneiro, C and F. Castro. *Recovery of copper and nickel hydroxide from galvanic sludge-Pilot scale experiment*, 4<sup>th</sup> International conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, 10-13 (2012).
3. F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari, S. Ubaldini. *Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning*, Waste Management, **23**, 245-252 (2003).
4. J. M. Magalhaes, J. E. Silva, F. P. Castro, J. A. Labrincha. *Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics*, Journal of Hazardous Material, **106B**, 139-147 (2004).
5. L. Perez-Villarejo, S. Martinez-Martinez, B. Carrasco-Hurtado, D. Eliche-Quesada, C. Urena-Nieto, P. J. Sanchez-Soto. *Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks*. Applied Clay Science, **105-106**, 89-99 (2015).
6. A. Miskufova, T. Havlik, M. Laubertova, M. Ukasik, *Hydrometallurgical route for copper, zinc and chromium from galvanic sludge*, Acta Metallurgica Slovaca, **12**, 293-302 (2006).
7. J. Wazack. *Heavy metal extraction from electroplating sludge using Bacillus subtilis and Saccharomyces cerevisiae*, Geologica Saxonica, **59**, 251-258 (2013).

Liên hệ: Nguyễn Thị Thu Huyền

Viện Kỹ thuật Hóa học

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: huyen.nguyenthithu@hust.edu.vn; Điện thoại: 0916833409.