

THU HỒI ĐỒNG TỬ BẢN MẠCH IN (PCBS) CHẤT THẢI ĐIỆN TỬ BẰNG HÒA TÁCH VÀ ĐIỆN PHÂN

Đến Tòa soạn 6-11-2008

HÀ VĨNH HUNG^{1,*}, CAO XUÂN MAI¹, HUỲNH TRUNG HẢI¹, TRẦN ĐẮC CHÍ¹,
JAE-CHUN LEE², JINKI JEONG², JAMIN YOO²

¹Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Viện Khoa học Địa chất và Tài nguyên Khoáng sản Hàn Quốc (KIGAM)

ABSTRACT

In the present paper, a study on laboratory scale to perform a treatment for valuable metals recovery from printed circuit boards (PCBs) of waste electric and electronic equipment (WEEE) is reported. A leaching process, coupled by electrowinning, is then proposed in order to reduce the volume of the waste material and to recover selectively valuable metals, such as copper. During the leaching step, carried out by using ammonia ammonium chloride solution at room temperature, several factors were investigated (pulp density, time of treatment). The leached liquor has been successfully treated with an electrowinning process, to recover copper. The current efficiency was of about 93%. The experimental results obtained, showed the technical feasibility of the process.

I - GIỚI THIỆU

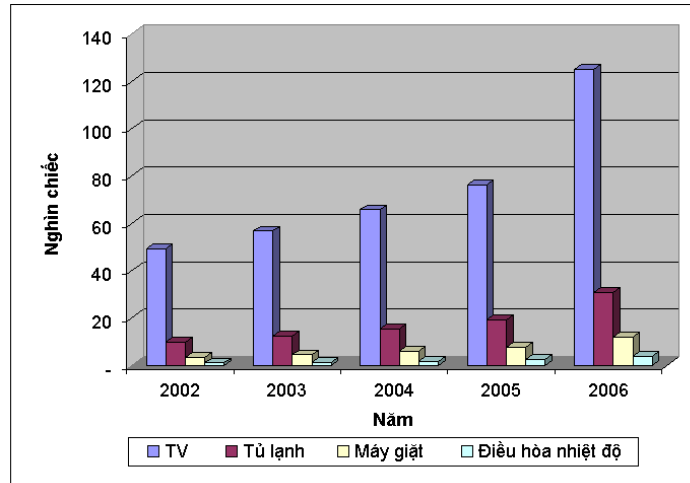
Trong những năm gần đây kinh tế Việt Nam tăng trưởng một cách rõ rệt, chất lượng cuộc sống của đại đa số người dân được cải thiện nên cơ hội sở hữu những thiết bị điện, điện tử ngày càng trở nên dễ dàng hơn. Theo kết quả điều tra mức sống hộ gia đình năm 2002 và 2004, có trên 96% số hộ gia đình có thiết bị điện tử gia dụng [1]. Bên cạnh đó, theo chính sách phát triển kinh tế - xã hội đến năm 2010 và định hướng 2020, nhu cầu sử dụng các thiết bị điện, điện tử trong công nghiệp trung bình hàng năm tăng từ 10 - 30% [4]. Điều đó cho thấy lượng thiết bị điện, điện tử thải (WEEE) ngày càng gia tăng. Theo [2], tỷ lệ tăng hàng năm trong giai đoạn từ 2002 - 2005 của bốn loại WEEE chủ yếu: TV, tủ lạnh, máy giặt, điều hòa nhiệt độ là 16%; 25%; 31% và 35%, tương ứng theo thứ tự. Đặc biệt, lượng WEEE năm 2006 tăng xấp xỉ 60% so với năm 2005 (hình 1).

Bản mạch in (PCBs) là một bộ phận cần thiết trong hầu hết các thiết bị điện, điện tử. Hàm lượng kim loại màu như Cu, Pb, Sn, v.v. trong PCBs chiếm gần 28% [7]. Các kim loại này sẽ gây nguy hại cho môi trường nếu không được thải bỏ một cách phù hợp. Do đó, tái chế PCBs thải là việc hết sức cần thiết nhằm tận thu nguồn tài nguyên thiên nhiên cũng như giảm thiểu ô nhiễm môi trường trước khi thải bỏ cuối cùng, đảm bảo phát triển bền vững.

Các quá trình cơ học/vật lý thường được ứng dụng rộng rãi trong tái chế PCBs thải, làm tăng hàm lượng kim loại. Ưu điểm của phương pháp này là không sử dụng nước và hóa chất nên không có nước thải. Tuy nhiên, sản phẩm thu được chứa nhiều tạp chất. Trong nghiên cứu này, quy trình công nghệ mới thân thiện với môi trường nhằm thu hồi đồng từ PCBs thải được tiến hành nghiên cứu. Mục tiêu là thu hồi kim loại đồng bằng quá trình hòa tách sử dụng hỗn hợp dung dịch $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$, kết hợp với quá

trình điện phân kết tủa đồng, với tiêu chí là giảm thiểu tác động đến môi trường, nâng cao hiệu

suất hòa tách và thu hồi đồng.



Hình 1: Ước tính số lượng thiết bị điện, điện tử thải

II - THỰC NGHIỆM

1. Vật liệu và quy trình tiền xử lý

Vật liệu PCBs sử dụng trong nghiên cứu này được thu gom từ các máy tính hỏng ở khu vực thu gom phế liệu Hoàng Cầu (Hà Nội). PCBs

thải được xử lý bằng quá trình cơ học như cắt, nghiền, phân tách bằng phương pháp trọng lực nhằm loại bỏ bớt các thành phần phi kim như chất dẻo, giấy, bakelite. Thành phần các kim loại chủ yếu trong bột PCBs sau quá trình tiền xử lý được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Thành phần các kim loại chủ yếu trong bột PCBs sau quá trình tiền xử lý

Nguyên tố	Cu	Sn	Pb	Ni	Fe
Hàm lượng, %	28,7	5,2	2,8	3,7	4,5

2. Quy trình thực nghiệm

Mục tiêu của nghiên cứu này nhằm xác định: i) thời gian hòa tách và tỷ lệ rắn/lỏng thích hợp; ii) mật độ dòng điện thích hợp; iii) thời gian điện phân.

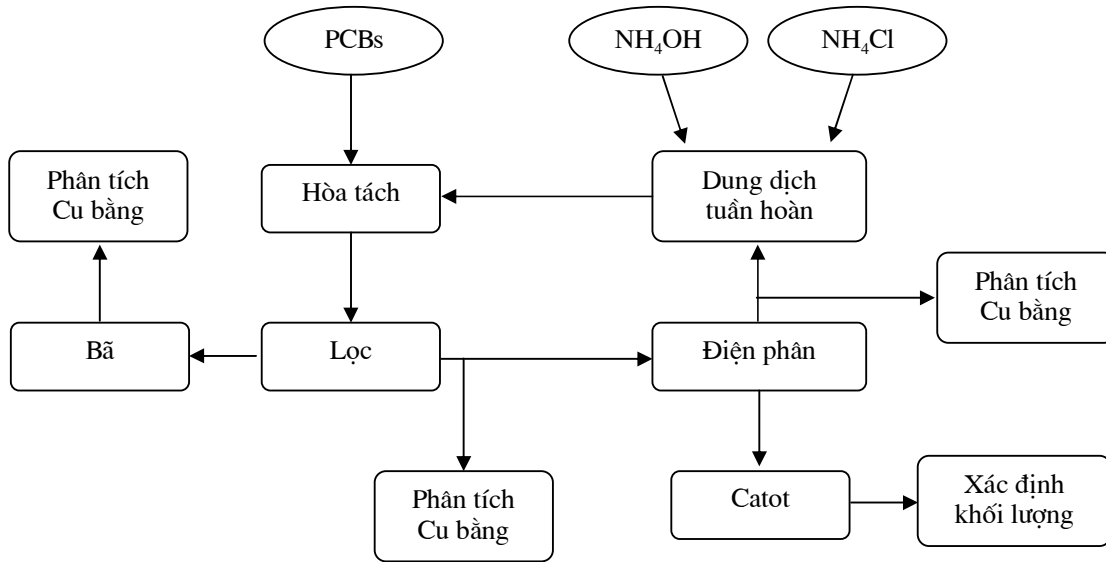
Hình 2 trình bày sơ đồ quy trình thực nghiệm nghiên cứu thu hồi đồng. Quy trình hòa tách và thu hồi đồng bao gồm các bước: Hòa tách đồng trong dung dịch amoniac 5M (NH₄OH - NH₄Cl với tỷ lệ 1:1) được tiến hành ở nhiệt độ phòng (khoảng 25°C) trong bể phản ứng có dung tích 10 lít với khuấy ở tốc độ 200

rpm. Lọc và tách phần rắn ra khỏi dung dịch, chuyển toàn bộ dung dịch hòa tách vào bể điện phân. Dung dịch hòa tách được lấy mẫu theo thời gian nhằm xác định nồng độ đồng hòa tan trong dung dịch. Sau khi kết thúc quá trình hòa tách, lấy mẫu bã rắn, đem rửa với nước cất, lọc, rồi xác định lượng đồng còn lại trong phần rắn.

Bể điện phân có dung tích 35 lít, hai anot bằng tấm graphit (300 mm × 170 mm × 2) và một catot bằng thép không gỉ (300 mm × 170 mm). Nguồn điện một chiều GEN 8-180 (8VDC—180 ADC, hãng TDK-Lambda, Mỹ) cung cấp dòng điện DC

không đổi cho quá trình điện phân. Mẫu dung dịch trong bể điện phân được lấy theo thời gian để xác định nồng độ đồng còn lại trong dung dịch, đồng

thời, xác định khối lượng catot gia tăng theo thời gian tương ứng bằng cân vi lượng GR-200 AND, Nhật Bản.



Hình 2: Sơ đồ quy trình thực nghiệm

Đồng được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, sử dụng thiết bị AA800 — Parkin Elmer, Mỹ. Quá trình thí nghiệm được thực hiện trên hai hệ thống pilot tái chế thu hồi kim loại (hình 3 và 4) có công suất 10 kg PCBs/ngày. Hiệu suất hòa tách đồng được tính theo công thức:

$$\eta_n = \frac{C_n \times [V_0 - \sum_{i=1}^n V_i] + \sum_{i=1}^n C_i V_i}{C_a \times m_a} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó:

- η_n - hiệu suất hòa tách tại thời điểm n, %
- C_i - nồng độ Cu tại thời điểm thứ i, mg/L
- V_i - thể tích mẫu dùng để phân tích ở lần thứ i, L
- V_0 - thể tích dung dịch hòa tách ban đầu, L

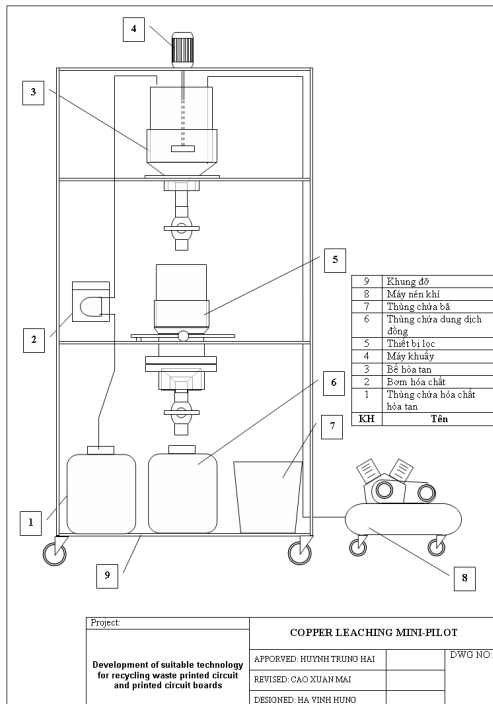
- C_n - nồng độ Cu tại thời điểm thứ n, mg/L
- C_a - hàm lượng Cu trong bột PCBs ban đầu, %
- m_a - khối lượng bột PCBs sử dụng để hòa tách, mg.

Hiệu suất dòng điện được tính theo công thức [8]:

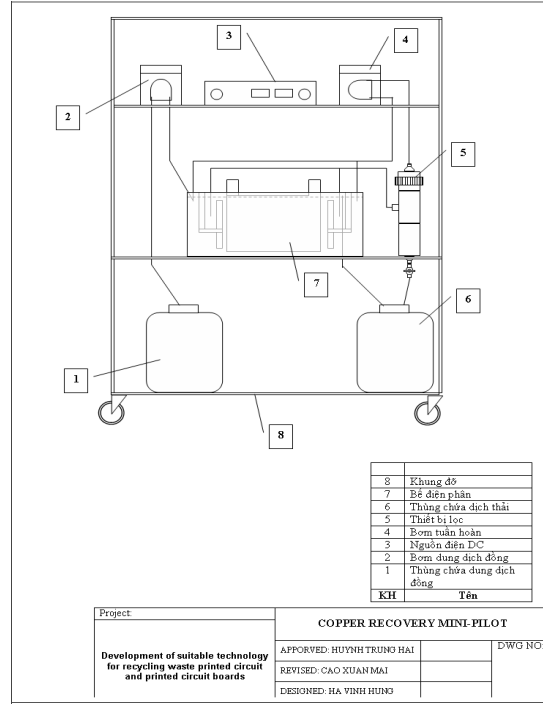
$$\eta = \frac{m}{a.I.t} \times 100\%$$

Trong đó:

- η - hiệu suất dòng điện, %
- m - khối lượng kim loại kết tủa trên catot, g
- a - đương lượng điện hóa, g/A.h
- I - cường độ dòng điện, A
- t - thời gian điện phân, h.



Hình 3: Hệ thống hòa tách đồng

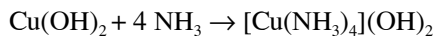
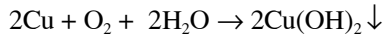


Hình 4: Hệ thống điện phân thu hồi đồng

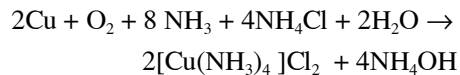
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Quá trình hòa tách đồng

Trong dung dịch kiềm, khi có mặt của oxit ($E^0_{O_2+2H_2O/4OH^-} = +0,4 \text{ V}$) Cu bị oxi hóa ($E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34\text{V}$) và phản ứng với phối tử tạo phức NH_3 tạo thành dung dịch phức amoniacat đồng theo các phản ứng sau [9, 10, 11]:

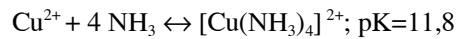
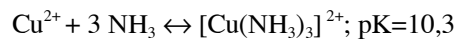
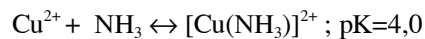


Khi có mặt của muối amoni, xảy ra phản ứng:



Mấu chốt của phát ứng hòa tách chủ yếu là phản ứng giữa Cu(II) và dung dịch amoniac. Hiệu suất hòa tách phụ thuộc vào pH của dung

dịch. Như đã biết, hằng số axit (K_a) của $NH_4^+(aq)$ bằng $10^{-9,3}$, do đó, khi pH nhỏ hơn 9,3 amoniac chủ yếu ở dạng $NH_4^+(aq)$. Trong khi đó phản ứng tạo phức của Cu(II) chỉ có thể xảy ra với $NH_3(aq)$ như ở dưới đây [12]:

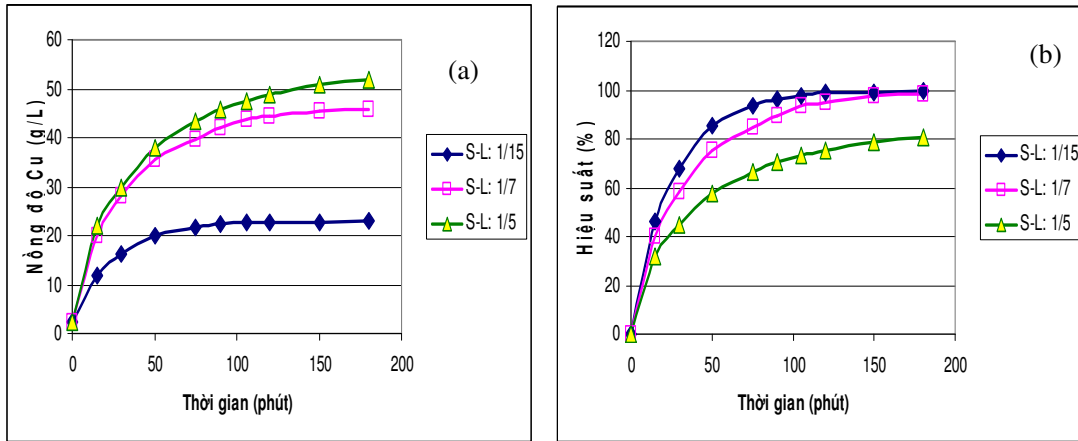


Vai trò của muối amoni clorua là kết hợp với dung dịch amoniac tạo thành dung dịch đệm có pH là 10, tạo điều kiện cho phản ứng hòa tách xảy ra dễ dàng hơn.

Kết quả nghiên cứu quá trình hòa tách đồng bằng dung dịch amoniac được trình bày trong Hình 5a-b, cho thấy rằng phản ứng hòa tách xảy ra rất nhanh trong giai đoạn đầu và ổn định sau đó. Phần lớn các phản ứng kết thúc trong khoảng thời gian 3 giờ. Từ kết quả thí nghiệm với ba tỷ lệ rắn lỏng khác nhau cho thấy khi tỷ

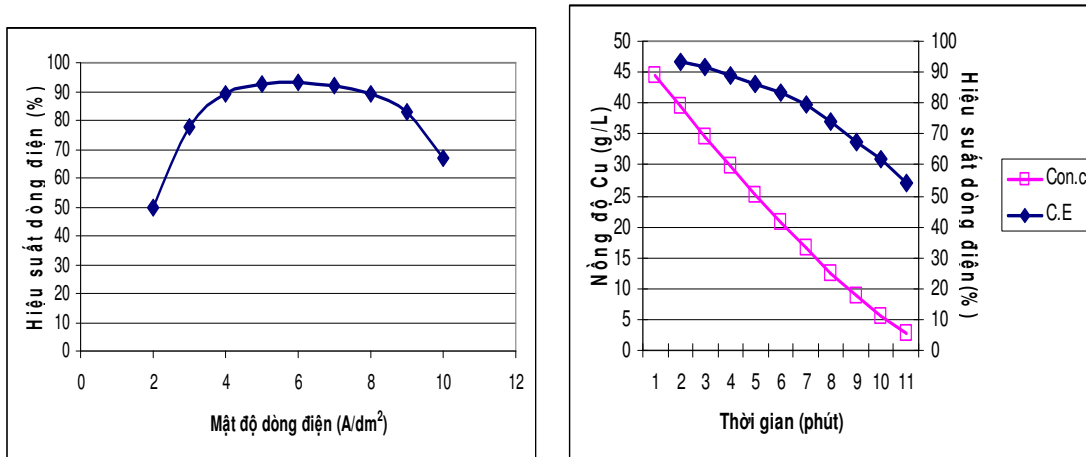
lệ rắn/lỏng là 1/15 (kg/L) thì hiệu suất hòa tách tăng rất nhanh theo thời gian, chỉ sau 60 phút hiệu suất hòa tách đã đạt 88% và sau 105 phút đạt 96% (hình 5b), nhưng nồng độ Cu^{2+} trong dung dịch thu được có nồng độ thấp, chỉ được 22 g/L (hình 5a), sẽ bị hạn chế trong việc nâng mật độ dòng điện catot trong công đoạn điện phân thu hồi đồng do mật độ dòng điện giới hạn tỷ lệ thuận với nồng độ trong dung dịch [5] (quá trình điện phân có năng suất cao khi dung dịch

điện phân có nồng độ từ 35 - 50 g/L [5]). Trong khi đó, với tỷ lệ rắn/lỏng là 1/5 kg/L thì thu được dung dịch có nồng độ Cu^{2+} lớn, từ 51 — 53 g/L sau thời gian 150 phút, nhưng hiệu suất hòa tách lại thấp, xấp xỉ 80% sau 150 phút, sẽ thu hồi đồng không triệt để. Kết quả thực nghiệm cho thấy với tỷ lệ rắn/lỏng là 1/7 kg/L thì sau 120 phút, hiệu suất hòa tách đạt 95,2% và nồng độ của đồng trong dung dịch là 44,4 g/L, là điều kiện tối ưu nhất cho quá trình hòa tách.



Chú thích: S-L: tỷ lệ rắn/lỏng(kg/L)

Hình 5: Sự thay đổi nồng độ đồng trong dung dịch hòa tách (a) và hiệu suất hòa tách (b) theo thời gian ở 25°C trong dung dịch 2,5M NH_3 , 2,5M NH_4Cl , pH = 10



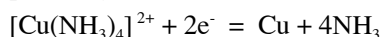
Chú thích: C.E - Hiệu suất dòng điện(%)

Hình 6: Quan hệ giữa hiệu suất dòng điện và mật độ dòng catot khi điện phân đồng trong dung dịch 42 g/L Cu(II), 2,5 M NH_3 và 2,5 M NH_4Cl trong thời gian điện phân 1 giờ

Hình 7: Diễn biến hiệu suất dòng điện theo thời gian khi điện phân đồng trong dung dịch ban đầu 44 g/L Cu(II), 2,5 M NH_3 , 2,5 M NH_4Cl và mật độ dòng catot 6 A/dm²

2. Quá trình điện phân thu hồi đồng

Đồng trong dung dịch hòa tách được thu hồi bằng điện phân. Phản ứng điện hóa xảy ra là phản ứng khử của phức amoniacat đồng tại bề mặt catot và thoát khí oxy trên bề mặt anot theo các phản ứng sau [13]:



- Ảnh hưởng của mật độ dòng catot

Kết quả thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng catot tới hiệu suất dòng điện được trình bày ở Hình 6. Từ kết quả nghiên cứu điện phân cho thấy hiệu suất dòng điện đi qua điểm cực đại khi tăng dần mật độ dòng điện catot, kết quả này cũng phù hợp với nhận định của nhóm tác giả [6, 13]. Như đã phân tích ở trên, mỗi dung dịch điện phân có giá trị mật độ dòng điện catot tỷ lệ thuận với nồng độ trong dung dịch. Khi mật độ dòng catot từ 4 - 7 A/dm², hiệu suất dòng điện đạt trên 90% và tại điểm cực đại là 93,2%, tương ứng với mật độ dòng cathode là 6 A/dm².

- Ảnh hưởng của thời gian điện phân

Từ kết quả trên, thí nghiệm về mối quan hệ giữa hiệu suất dòng điện và thời gian điện phân được tiến hành và kết quả của thí nghiệm được trình bày trên hình 7. Rõ ràng là nồng độ của đồng trong dung dịch điện phân sẽ giảm theo thời gian điện phân, khi đó hiệu suất dòng điện sẽ giảm do khả năng cung cấp ion lên bề mặt catot bị giảm dần [5]. Thí nghiệm cũng cho kết quả hoàn toàn tương tự, hiệu suất dòng điện giảm theo thời gian. Trong 3 giờ đầu, khi nồng độ đồng trên 30 g/L hiệu suất dòng điện trên 90%, nhưng sau 7 giờ thì hiệu suất dòng điện chỉ còn 80%. Trong quãng thời gian từ sau 7 giờ đến 10 giờ thì hiệu suất dòng điện càng giảm mạnh, bởi rằng nồng độ đồng trong dung dịch điện phân chỉ còn dưới 15 g/L. Từ kết quả thí nghiệm này cho thấy rằng có thể điện phân trong khoảng thời gian 10 giờ và hiệu suất dòng điện tại thời điểm ngừng điện phân là 60%.

IV - KẾT LUẬN

Nghiên cứu thu hồi đồng từ PCBs đã được

thực hiện. Tỷ lệ rắn lỏng có ảnh hưởng đến quá trình hòa tách đồng, tỷ lệ này là 1/7 (kg/L) và hòa tách trong 2 giờ là điều kiện tốt để điện phân thu hồi đồng. Hiệu suất thu hồi đồng đạt được lớn nhất là 93% ở mật độ dòng điện 6A/dm² và sau 3 giờ điện phân hiệu suất dòng điện đạt 90%.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này là một phần trong chương trình □ Phát triển công nghệ tái chế thiết bị điện điện tử thải □ được thực hiện tại Phòng thí nghiệm Phối hợp tái chế chất thải □ Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường với sự hỗ trợ của KIGAM (Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources), RRDC (Resource Recycling R&D Center).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tổng cục Thống kê. Niên giám thống kê 2006, Hà Nội (2007).
2. Huynh Trung Hai, Ha Vinh Hung, Dinh Bach Khoa, Cao Xuan Mai. Proceedings of the Third NIES Workshop on E-waste, National Institute for Environmental Studies, 91-102. Tsukuba, Japan (2006).
3. Huynh Trung Hai, Jae- Chun Lee. Proceedings of the 2006 International Symposium on Mineral and Materials Processing, June 20, 2006, Daejeon, Korea, pp 199 - 206.
4. Tài liệu hội thảo về Hiện trạng chất thải điện tử ở Việt Nam và các giải pháp quản lý giai đoạn 2006-2010, Hanoi 12/2006, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
5. Trần Minh Hoàng. Kỹ thuật mạ điện. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (1996).
6. Trần Minh Hoàng, Nguyễn Văn Thanh, Lê Đức Tri. Sổ tay mạ điện. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2003).
7. Zhu Pinga, Fan ZeYuna, Lin Jiea, Liu Qianga, Qian GuangRena, Zhou Ming. Hazardous Materials, 166, 746 - 750.
8. Nguyễn Văn Tuế. Sổ tay kỹ thuật mạ. Nxb. Công nhân kỹ thuật, Hà Nội (1984).

9. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh. Phục chất — phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc. Nxb Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (2007).
10. Vũ Đăng Độ, Triệu Trị Nguyệt. Hóa học vô cơ — quyển 2. Nxb. Giáo dục Hà Nội (2009).
11. Nguyễn Đức Vận. Hóa học vô cơ — tập 2. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (2006).
12. Chin-Jung Chang, J.C. Liu. Feasibility of copper leaching from an industrial sludge using ammonia solutions. Hazardous Materials 58, 121-132.
13. Tetsuo Oishi, Kazuya Koyama, Hirokazu Konishi, Mikiya Tanaka, Jae-Chun Lee. Electrochimica Acta, 53, 127 - 132.

Liên hệ: **Hà Vinh Hưng**

Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội.