

## HÒA TÁCH ĐỒNG KIM LOẠI TỪ BẢN MẠCH ĐIỆN TỬ BẰNG DUNG DỊCH AXIT HNO<sub>3</sub>

Đến Tòa soạn 15-6-2009

LÊ HOÀNG LONG<sup>1</sup>, HUỲNH TRUNG HẢI<sup>1</sup>, JEONG JINKI<sup>2</sup>, LEE JAE-CHUN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu Địa chất và Khoáng sản Hàn Quốc

### ABSTRACT

*With the aim of recovering Cu from waste printed circuit boards (PCBs) in hydrometallurgical route, the HNO<sub>3</sub> leaching of copper containing in the metal enriched fraction collected from previous study was studied. Parameters such as HNO<sub>3</sub> concentration, initial temperature, agitation speed, and pulp density were investigated. The leaching rate of copper was almost independent of agitation speed and mainly dependent on HNO<sub>3</sub> concentration, initial temperature and pulp density. 99% of Cu was leached within 30 minutes at 20% in HNO<sub>3</sub> concentration, 50°C in initial temperature and 120 g/l in pulp density.*

### I - MỞ ĐẦU

Trong khoảng 10 năm trở lại đây, các sản phẩm điện tử đã trở thành một phần không thể thiếu trong đời sống thường ngày của mỗi chúng ta. Đi đôi với sự phát triển kinh tế và các tiến bộ về khoa học kỹ thuật, các sản phẩm điện tử ngày càng rẻ hơn và tiện dụng hơn, khiến người sử dụng có xu hướng thay thế, mua mới hơn là sửa chữa, nâng cấp sản phẩm cũ. Sự phát triển song hành đó đang làm nảy sinh ra một thách thức mới đối với môi trường, đó chính là rác thải điện tử.

Hiện nay rác thải điện tử là một trong những dòng thải phát triển nhanh nhất ở khu vực Châu Á - Thái Bình Dương và các khu vực khác trên thế giới [1]. Việc quản lý và xử lý loại chất thải này đang là mối quan tâm lớn bởi chúng chứa một lượng đáng kể kim loại nặng và các hóa chất độc hại khác (phần lớn nằm ở các bản mạch điện tử). Mối quan tâm này không chỉ ở cấp độ quốc gia mà còn vượt xa đến cấp độ khu vực cũng như toàn cầu bởi các hoạt động thương mại xuyên biên giới liên quan đến rác thải điện

tử diễn ra rất sôi nổi, đặc biệt là ở những nước đang phát triển như Việt Nam.

Trong khi các phương pháp xử lý truyền thống như chôn lấp, thiêu hủy tỏ ra không phù hợp đối với chất thải điện tử thì phương pháp tái chế, thu hồi đang nổi lên như một giải pháp đầy hứa hẹn trên cả hai phương diện xử lý chất thải và thu hồi vật liệu có giá trị, góp phần bảo tồn nguồn tài nguyên thiên nhiên. Đã có nhiều nghiên cứu tập trung vào lĩnh vực tái chế, thu hồi vật liệu có giá trị từ bản mạch điện tử (PCBs) với nhiều phương pháp khác nhau. Ví dụ: Hall và cộng sự thực hiện quá trình phân loại và thu hồi kim loại từ PCBs bằng phương pháp nhiệt phân [2]; Sheng và cộng sự sử dụng nước cường toan để thu hồi vàng từ PCBs [3]; Veit và cộng sự sử dụng phương pháp phân loại bằng từ tính và tĩnh điện để thu hồi kim loại từ PCBs [4]; Eswaraiah và cộng sự dùng phương pháp tuyển khí để phân tách nhựa và kim loại từ PCBs [5]; Kim và cộng sự thực hiện nghiên cứu hòa tách đồng từ PCBs bằng phương pháp điện hóa trong môi trường axit HCl [6] ....

Nằm trong nội dung nghiên cứu thu hồi kim loại từ bản mạch điện tử, một nghiên cứu trước đây đã tiến hành phân tách nhựa, làm giàu kim loại có trong bản mạch điện tử bằng phương pháp tuyển khí và cho ra pha nặng chứa hàm lượng kim loại được làm giàu lên tới xấp xỉ 80%, trong đó hàm lượng Cu chiếm 49% [7]. Với mục tiêu thu hồi Cu từ phần vật liệu được làm giàu kim loại ở trên theo phương pháp thủy luyện, nghiên cứu này tập trung vào quá trình hòa tách đồng bằng dung dịch axit HNO<sub>3</sub>, một loại axit thông dụng, có khả năng hòa tan kim loại tốt bởi tính oxy hóa mạnh. Các yếu tố ảnh hưởng chủ yếu đến quá trình hòa tách kim loại như nồng độ axit, nhiệt độ, tốc độ khuấy và nồng độ chất rắn lần lượt được khảo sát nhằm xác định chế độ tối ưu cho quá trình.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Xử lý mẫu

Mẫu sử dụng trong nghiên cứu này là phần vật liệu đã được làm giàu kim loại từ bản mạch điện tử bằng phương pháp tuyển khí của một nghiên cứu trước đó [7]. Tại nghiên cứu đó, bản mạch điện tử được cắt và nghiền nhỏ tới kích thước dưới 1mm. Tiếp theo mẫu được sàng đồng nhất kích thước với 5 loại sàng có kích thước khác nhau: 850, 600, 425, 212, và 63 μm. Các phân đoạn với kích thước hạt khác nhau thu được sau khi sàng được đem đi tuyển khí ở chế độ tuyển tối ưu. Nhờ sự chênh lệch khá lớn về tỷ trọng giữa nhựa và kim loại, các hạt nhựa bị cuốn theo dòng khí và tách ra khỏi các hạt kim loại.

Phần vật liệu chứa kim loại được làm giàu tương ứng với các phân đoạn kích thước khác nhau được trộn đều và được dùng làm đối tượng nghiên cứu cho nghiên cứu này. Hàm lượng một số kim loại chính chứa trong vật liệu này được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1: Hàm lượng một số kim loại chủ yếu có trong mẫu rắn cần hòa tách

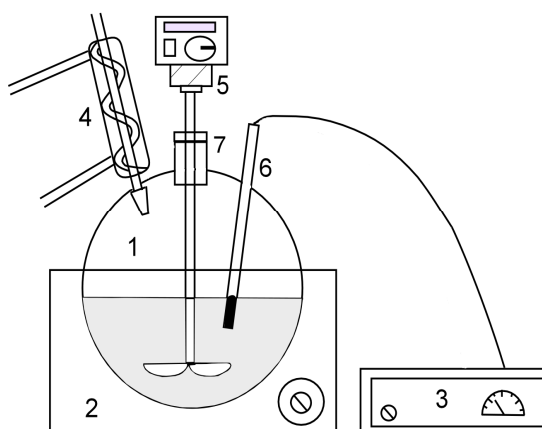
Kim loại	Cu	Fe	Pb	Zn
	49,3	3,83	13,25	5,71

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hàm lượng, %	49,3	3,83	13,25	5,71
--------------	------	------	-------	------

### 2. Quy trình thí nghiệm

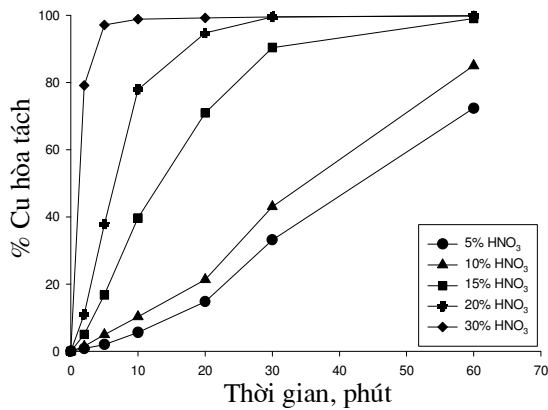
Tất cả các thí nghiệm hòa tách được thực hiện trong bình phản ứng thủy tinh chịu nhiệt hình cầu, dung tích 500 ml, được kết nối với các thiết bị phụ trợ theo hệ thống thể hiện trên hình 1 (bếp gia nhiệt cùng bộ điều khiển nhiệt độ có tác dụng ổn định nhiệt độ trong quá trình phản ứng, ống sinh hàn có tác dụng ngưng tụ phần dung dịch phản ứng bị bay hơi, duy trì thể tích hỗn hợp phản ứng, mô tơ gắn cánh khuấy có tác dụng khuấy trộn hỗn hợp phản ứng). 400 ml dung dịch HNO<sub>3</sub> được cho vào bình phản ứng, được đun nóng và duy trì ở nhiệt độ mong muốn trước khi bổ sung mẫu rắn chứa kim loại vào. Trong quá trình phản ứng, 2 ml dung dịch được hút ra bằng xi lanh ở các thời điểm xác định. Tổng thể tích mẫu lấy ra trong một mẻ thí nghiệm là 12 ml (6 lần x 2 ml/lần) chỉ chiếm 3% tổng thể tích dung dịch phản ứng, vì vậy sai số do thay đổi thể tích là không đáng kể, có thể bỏ qua. Mẫu hút ra được lọc qua giấy lọc với kích thước màng 0,45 μm, pha loãng bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> 5% và đem phân tích hàm lượng Cu trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Analyst 800 của hãng Perkin Elmer.



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm hòa tách kim loại

1. Bình phản ứng, 2. Bếp gia nhiệt, 3. Bộ điều khiển nhiệt độ, 4. Ống sinh hàn, 5. Mô tơ gắn cánh khuấy, 6. Cặp nhiệt điện, 7. Nút đệm

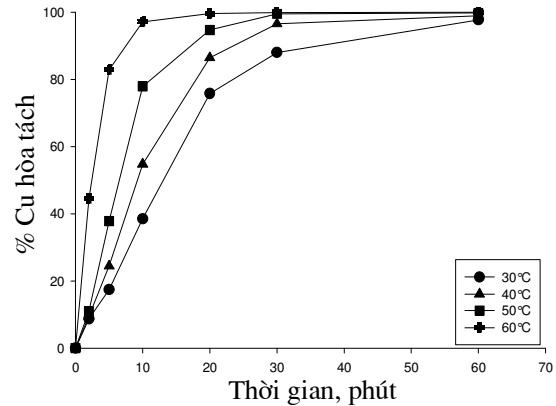
Nhằm xác định ảnh hưởng của nồng độ  $\text{HNO}_3$  tới hiệu quả hòa tách đồng, các thí nghiệm được tiến hành tương ứng với các nồng độ  $\text{HNO}_3$  tăng dần từ 5 đến 30% ở điều kiện nhiệt độ ban đầu của dung dịch là  $50^\circ\text{C}$ , tốc độ khuấy là 300 vòng/phút và tỷ lệ rắn lỏng là 20 g/l. Theo tính toán cân bằng vật chất dựa trên các phương trình phản ứng hòa tan kim loại trong  $\text{HNO}_3$ , nồng độ 5% của  $\text{HNO}_3$  trong bình phản ứng là dư cho phản ứng hòa tan hoàn toàn lượng kim loại có trong mẫu rắn được đưa vào. Tuy nhiên kết quả trên hình 2 cho thấy ở nồng độ 5%, 10%  $\text{HNO}_3$  tốc độ hòa tách của Cu khá



Hình 2: Ảnh hưởng của nồng độ  $\text{HNO}_3$  (nhiệt độ ban đầu:  $50^\circ\text{C}$ , tốc độ khuấy: 300 vòng/phút, tỷ lệ rắn lỏng: 20 g/l)

Để xác định nồng độ  $\text{HNO}_3$  tối ưu cho quá trình hòa tách Cu, bên cạnh yếu tố kỹ thuật cần phải xét đến các yếu tố liên quan đến kinh tế và môi trường. Nếu lựa chọn  $\text{HNO}_3$  nồng độ  $\geq 30\%$ , phản ứng xảy ra mãnh liệt với tốc độ rất nhanh nhưng cũng chính vì đó mà nhiệt độ và một lượng lớn khí  $\text{NO}$  và  $\text{NO}_2$  sinh ra trong một khoảng thời gian ngắn sẽ gây khó khăn cho quá trình vận hành và an toàn lao động. Mặt khác một lượng dư lớn của  $\text{HNO}_3$  sẽ gây lãng phí hóa chất và gây khó khăn cho việc điều chỉnh pH phục vụ cho quá trình trích ly, thu hồi Cu sau này. Nếu lựa chọn  $\text{HNO}_3$  nồng độ  $\leq 15\%$ , thời

gian lưu của của quá trình sẽ lâu (60 phút) đồng nghĩa với việc thiết bị phản ứng phải được chế tạo với kích thước lớn, sẽ không có lợi về mặt kinh tế. Với những nhận định ở trên, 20%  $\text{HNO}_3$  được chọn là nồng độ tối ưu cho quá trình hòa tách Cu.



Hình 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ ban đầu (nồng độ  $\text{HNO}_3$ : 20%, tốc độ khuấy: 300 vòng/phút, tỷ lệ rắn lỏng: 20 g/l)

gian lưu của của quá trình sẽ lâu (60 phút) đồng nghĩa với việc thiết bị phản ứng phải được chế tạo với kích thước lớn, sẽ không có lợi về mặt kinh tế. Với những nhận định ở trên, 20%  $\text{HNO}_3$  được chọn là nồng độ tối ưu cho quá trình hòa tách Cu.

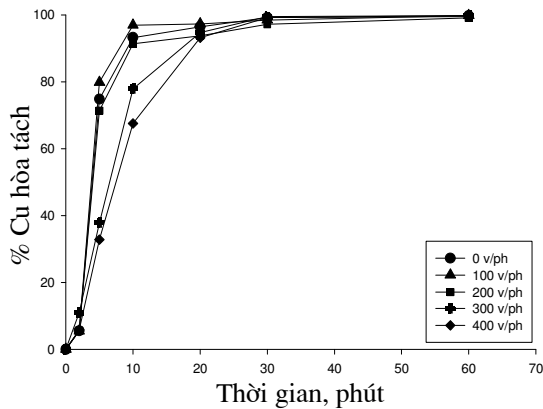
## 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ ban đầu

Ảnh hưởng của nhiệt độ ban đầu tới quá trình hòa tách Cu được khảo sát bằng cách tiến hành các thí nghiệm với các giá trị nhiệt độ ban đầu tăng dần từ  $30 - 60^\circ\text{C}$  ở điều kiện nồng độ  $\text{HNO}_3$  là 20%, tốc độ khuấy là 300 vòng/phút, tỷ

lệ rắn lỏng là 20 g/l. Kết quả thể hiện trên hình 3 cho thấy tốc độ phản ứng tăng đều theo nhiệt độ đầu vào. Ở nhiệt độ ban đầu  $\geq 50^\circ\text{C}$ , phản ứng hòa tách xảy ra khá nhanh. Nhiệt sinh ra từ phản ứng làm nhiệt độ trong bình phản ứng tăng tới 70 - 80°C trong vòng 5 phút và có tác động trở lại làm tăng tốc độ phản ứng. Hiệu suất hòa tách Cu đạt 99% trong vòng 30 phút. Do vậy nhiệt độ ban đầu 50°C được lựa chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo. Trên thực tế, quá trình hòa tách thường được tiến hành liên tục, nhờ có nhiệt lượng sinh ra từ phản ứng hòa tách kim loại mà có thể không cần gia nhiệt cho thiết bị phản ứng.

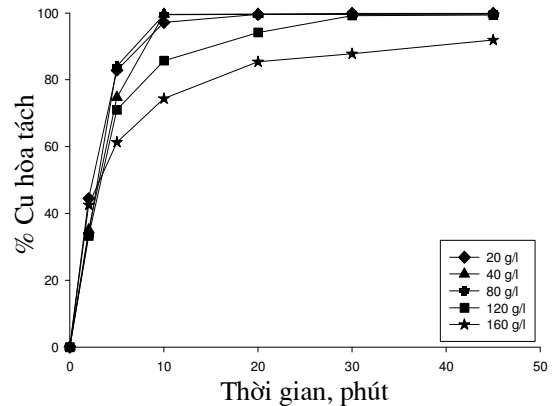
### 3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Các thí nghiệm được tiến hành tương ứng với các giá trị của tốc độ khuấy thay đổi từ 0 -



Hình 4: Ảnh hưởng của tốc độ khuấy (nồng độ  $\text{HNO}_3$ : 20%, nhiệt độ ban đầu: 50°C, tỷ lệ rắn lỏng: 20 g/l)

400 vòng/phút ở điều kiện nồng độ  $\text{HNO}_3$  là 20%, nhiệt độ ban đầu là 50°C, tỷ lệ rắn lỏng là 20 g/l. Kết quả được thể hiện trên hình 4. Hiệu suất hòa tách Cu gần như không thay đổi trong khoảng tốc độ khuấy được khảo sát. Các thí nghiệm tương ứng với các giá trị tốc độ khuấy khác nhau đều cho hiệu suất hòa tách đều đạt 99% trong vòng 30 phút. Từ đó có thể rút ra kết luận rằng động học của phản ứng không phụ thuộc vào tốc độ khuấy. Tốc độ phản ứng hòa tan kim loại có tính quyết định đến tốc độ của cả quá trình hơn là tốc độ khuếch tán các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng. Hơn nữa, bản thân các bóng khí  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  sinh ra từ phản ứng có thể đảm bảo sự khuấy trộn trong bình phản ứng, vì vậy việc tăng cường khuấy trộn cưỡng bức ở quá trình hòa tách này là không cần thiết.



Hình 5: Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn lỏng (nồng độ  $\text{HNO}_3$ : 20%, nhiệt độ ban đầu: 50°C, tốc độ khuấy: 0 vòng/phút)

### 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn lỏng

Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn lỏng tới quá trình hòa tách Cu trong  $\text{HNO}_3$  được khảo sát bằng cách tiến hành các thí nghiệm với tỷ lệ rắn lỏng thay đổi từ 20 - 160 g/l ở điều kiện nồng độ  $\text{HNO}_3$  là 20%, nhiệt độ ban đầu là 50°C, tốc độ khuấy trộn là 0 vòng/phút. Kết quả trên hình 5 cho thấy tốc độ và hiệu suất hòa tách Cu gần như không thay đổi trong khoảng tỷ lệ rắn lỏng

từ 20 đến 80 g/l. Tốc độ phản ứng và hiệu quả hòa tách bắt đầu giảm khi tỷ lệ rắn lỏng tăng lên tới 120 g/l và giảm rõ rệt ở giá trị 160 g/l. Như vậy, việc tăng tỷ lệ rắn lỏng có tác động tiêu cực tới quá trình hòa tách Cu do tỷ lệ rắn lỏng càng tăng thì lượng  $\text{HNO}_3$  tiêu hao càng lớn, làm giảm nồng độ  $\text{HNO}_3$  trong bình phản ứng và dẫn đến làm giảm hiệu quả của quá trình hòa tách kim loại. Có thể nhận thấy rằng tỷ lệ rắn lỏng

120 g/l khá tối ưu cho quá trình hòa tách Cu ở các điều kiện đã được khảo sát ở trên.

#### IV - KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu thu được ở trên, một số kết luận cho quá trình hòa tách Cu trong bản mạch điện tử dùng HNO<sub>3</sub> có thể được tổng kết lại như sau:

Với tính oxi hóa mạnh, khả năng hòa tan kim loại tốt, HNO<sub>3</sub> tỏ ra rất hiệu quả cho quá trình hòa tách Cu có trong bản mạch điện tử. Hiệu quả của quá trình hòa tách phụ thuộc lớn vào các yếu tố như nồng độ HNO<sub>3</sub>, nhiệt độ, và tỷ lệ rắn lỏng. ở chế độ tối ưu được lựa chọn (nồng độ HNO<sub>3</sub>: 20%, nhiệt độ ban đầu: 50°C, tỷ lệ rắn lỏng: 120 g/l), hiệu suất hòa tách Cu đạt 99% trong khoảng thời gian 30 phút. Quá trình hòa tách Cu bằng HNO<sub>3</sub> không đòi hỏi điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, vì vậy việc chế tạo thiết bị trở nên đơn giản, chi phí thấp.

Tuy nhiên với phương pháp hòa tách này, lượng khí độc (NO, NO<sub>2</sub>) sinh ra từ phản ứng trở nên rất đáng lo ngại cho môi trường. Việc xử lý khí thu hồi HNO<sub>3</sub>, tuần hoàn trở lại cho quá trình hòa tách là một vấn đề rất đáng quan tâm.

*Liên hệ:* **Lê Hoàng Long**

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

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jirang Cui, Lifeng Zhang. Journal of Hazardous Materials, **158**, 228 - 256 (2008).
2. W. J. Hall, P. T. William. Resources Conserv Recycl, **51**(3), 691-709 (2007).
3. P. P. Sheng, T. H. Etsel. Waste Management & Research, **25**, 380 - 383 (2007).
4. H. M. Veit, T. R. Diehl, A. P. Salami, J. S. Rodrigues, A. M. Bernardes, J. A. S. Tenoriol. Waste Management, **25**, 67-74 (2005).
5. C. Eswaraiyah, T. Kavitha, S. Vidyasagar, S. S. Narayanan. Chemical Engineering and Processing, **47**, 565 - 576 (2007).
6. M. S. Kim, J. C. Lee, J. Jeong, B-S. Kim, E-Y. Kim. J Korean Inst Resour Recycl, **14**(5), 45 - 53 (2005) [in Korean].
7. Hoang Long Le, Trung Hai Huynh, Jaechun Lee, Jinki Jeong., Enrichment and Purification of Cu from Personal Computer Printed Circuit Boards by Air Separation following Leaching and Solvent Extraction, Proceeding of The 10<sup>th</sup> International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, November 2-6, 2009, Jejudo, Korea.