

THU HỒI ĐỒNG KIM LOẠI TỪ Bùn THẢI NHÀ MÁY BO MẠCH ĐIỆN TỬ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN TRONG DUNG DỊCH AMONIAC

**Nguyễn Văn Phương*, Nguyễn Khánh Hoàng,
Đương Nguyễn Cẩm Tú, Võ Thị Ngọc Trâm**

Viện KHCN & QLMT, Trường Đại học Công nghiệp TP.HCM

*Email: *nvphccb@gmail.com*

Ngày nhận bài: 15/11/2018; Ngày chấp nhận đăng: 22/01/2019

TÓM TẮT

Bùn thải nhà máy bo mạch điện tử chứa 19,5% Cu mang giá trị thu hồi cao. Phương pháp điện phân được ưu tiên lựa chọn vì thân thiện hơn với môi trường và chi phí thấp hơn. Mục tiêu của nghiên cứu nhằm xác định các thông số tối ưu cho thu hồi đồng từ bùn thải nhà máy bo mạch điện tử bằng phương pháp điện phân trong dung dịch amoniac. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy rằng với dung dịch chiết có pH từ 9,5-10, hàm lượng Cu^{2+} và Cl^- lần lượt là $(7,5 \pm 0,2)\text{g/L}$ và $(7,7 \pm 0,2)\text{g/L}$ thì quá trình thu hồi đồng tuân theo mô hình động học bậc 1 có hằng số tốc độ 0,018/phút với các điều kiện tối ưu: khoảng cách anốt và catốt 25 mm, mật độ dòng 280 A/m^2 , tốc độ khuấy 200 vòng/phút.

Từ khóa: Hiệu suất dòng, hiệu suất thu hồi, mật độ dòng, thu hồi đồng.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Đồng là kim loại chiếm tỷ lệ lớn nhất trong tổng số kim loại có trong bản mạch điện tử và ứng dụng nhiều trong đời sống. Do vậy, việc thu hồi đồng trong bùn thải của quá trình sản xuất bo mạch điện tử không chỉ có ý nghĩa về mặt môi trường mà còn giá trị kinh tế và tận dụng tài nguyên. Quá trình sản xuất sẽ phát sinh bùn thải chứa đồng và amoniac. Bùn thải sau khi thu được hòa tách bằng dung dịch amoniac, bằng axit vô cơ (axit sulfuric, nitric và hydrochloric...) hoặc axit hữu cơ (axit tartaric, oxalic và citric...) là giai đoạn đầu của phương pháp thu hồi [1].

Có nhiều phương pháp thu hồi đồng: hóa học (kết tủa, tách bằng dung môi chọn lọc, tạo phức, trao đổi ion, sinh học, vật lý (nghiên, tách bằng điện trường, tách từ trường), điện hóa, kết hợp (trao đổi ion - lắng đọng điện hóa) nhưng ưu điểm nhất chính là phương pháp điện hóa vì quá trình này thân thiện hơn với môi trường và chi phí thấp hơn [1-3].

Trong những năm qua, việc áp dụng các phương pháp điện phân ngày càng phổ biến cho mục đích thu hồi kim loại quý, trong đó có đồng từ bùn thải nhà máy sản xuất bo mạch điện tử. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu thu hồi đồng bằng điện phân là khảo sát các điều kiện tối ưu trong môi trường axit [1, 2], điện phân thu hồi đồng kim loại trong dung dịch amoniac ở Việt Nam còn rất hạn chế, do đó, nghiên cứu đã được thực hiện, với mục tiêu là khảo sát các thông số tối ưu như mật độ dòng, tốc độ khuấy, khoảng cách bản điện cực dựa trên đánh giá hiệu suất thu hồi đồng và hiệu suất dòng.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp thu mẫu

Mẫu bùn thải từ nhà máy bo mạch điện tử thông qua đơn vị thu gom xử lý môi trường trong tháng 10 năm 2018. Mẫu bùn ở dạng paste, màu xanh biển, chứa trong các thùng phuy nhựa xanh 100 lít. Mẫu được lấy từ 3 thùng ngẫu nhiên 2 kg/thùng. Mẫu sau khi lấy được cho qua sàng bằng nhựa có kích thước lỗ 1 mm (press seiveing). Mẫu được làm cho đồng nhất và sau đó được bảo quản. Mẫu sau xử lý được bảo quản trong túi PE kín và tránh ánh sáng. Thành phần Cu, clorua, pH được xác định.

2.2. Phương pháp phân tích

Mẫu bùn đồng được cân, hòa tan bằng axit sulfuric 1M, định mức, lọc để xác định hàm lượng clorua bằng phương pháp Morh theo TCVN6194:1996, xác định hàm lượng đồng theo TCVN 3291-80, pH của lớp chất lỏng trên bề mặt hỗn hợp theo ASTM D1293-95.

2.3. Phương pháp thực nghiệm PTN

2.3.1. Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

Các thiết bị sử dụng trong nghiên cứu gồm: Máy đo pH của Trans instruments HP 9010, máy điện phân DC: 0-12V & 0-20A, máy khuấy từ có gia nhiệt STUART CB162 (BIBBY) – Anh.

Dụng cụ thủy tinh sử dụng trong thí nghiệm được làm sạch bằng cách ngâm trong HNO₃ 1M ít nhất 24 giờ và xả sạch bằng nước khử khoáng trước khi sử dụng.

Hóa chất sử dụng gồm: CuCl₂·2H₂O, KI, KSCN, NaOH, HNO₃ đậm đặc được cung cấp bởi hãng Merck (Đức). Ông chuẩn Na₂S₂O₃·5H₂O 0,1M dùng trong phân tích Cu²⁺. Nước sử dụng trong quá trình thí nghiệm được lọc bằng máy lọc nước siêu sạch Model: EASYpure II RF (Thermo Scientific – USA).

2.3.2. Bố trí thí nghiệm

Nguyên tắc thu hồi đồng bằng điện phân [3]

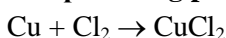
Catốt:



Anốt:



Các phản ứng phụ

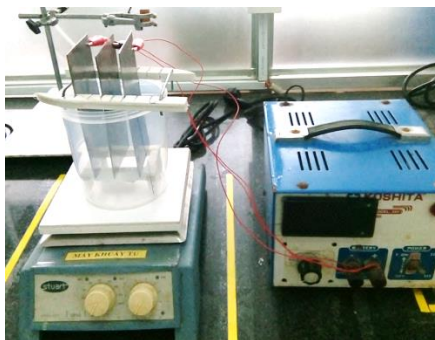


Khí O₂ và H₂ là kết quả của phản ứng phụ chính ở cực dương và cực âm, làm giảm hiệu quả dòng [4].

Bố trí thí nghiệm thu hồi đồng bằng phương pháp điện phân được mô phỏng theo [4, 5]. Thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

Các cực âm (catốt) được sử dụng là các tấm đồng hình chữ nhật có kích thước: chiều dài 140 mm, rộng 60 mm và dày 2 mm (phần chìm trong dung dịch là 70 mm x 60 mm).

Các cực dương (anốt) là các tấm inox 316 và có kích thước tương tự như của catốt (Hình 1).



Hình 1. Mô hình thí nghiệm

Ba thông số đã được khảo nghiệm lần lượt để xác định điều kiện tối ưu cho điện phân đồng từ nguồn nước thải gồm khoảng cách điện cực (12; 25; 40 mm), tốc độ khuấy (200, 300, 400 vòng/phút) và mật độ dòng điện (140, 280, 463 và 643 A/m²) [5]. Trong quá trình điện phân các mẫu được thu nhận sau 90 phút để phân tích đồng bằng phương pháp chuẩn độ. Động học quá trình điện phân được khảo sát dựa vào kết quả nghiên cứu tối ưu về khoảng cách bản điện cực, mật độ dòng, tốc độ khuấy và thu nhận mẫu phân tích đồng sau mỗi 15 phút. Đánh giá kết quả của thí nghiệm dựa vào hiệu suất thu hồi đồng và hiệu suất dòng [5].

2.4. Xử lý dữ liệu thí nghiệm

2.4.1. Tính toán kết quả

- Hiệu suất dòng

Hiệu suất dòng được tính toán từ việc giảm nồng độ đồng trong dung dịch [6]

$$H = \frac{100 \cdot (C_0 - C_t) \cdot V}{a \cdot I \cdot t} \quad (\text{Công thức 1})$$

Với

$$a = \frac{A}{z \cdot 28,6} = \frac{63,5}{2 \cdot 28,6} = 1,11 \quad (\text{Công thức 2})$$

Trong đó: I là cường độ dòng điện (A); t là thời gian (h).

- Hiệu suất thu hồi

$$\eta = \frac{100 \cdot (C_0 - C_t)}{C_0} \quad (\text{Công thức 3})$$

- Phương trình động học bậc 1,

Trong thực tế, một xu hướng tuyến tính của logarit của lượng kim loại kim loại như một hàm của tham số t đã được xác minh theo phương trình [6,7]

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (\text{Phương trình 1})$$

Trong đó: k là hằng số vận tốc bậc 1 (phút); C là hàm lượng Cu²⁺ trong dung dịch điện phân tại thời điểm t (g/L); C₀ là hàm lượng Cu²⁺ trong dung dịch điện phân tại thời điểm t₀ (g/L); t là thời gian điện phân (phút).

2.4.2. Xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tập hợp và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong Excel. Để giảm thiểu các nguồn dẫn đến sai số, mẫu lặp đã được sử dụng trong các phân tích để đánh giá độ chính xác và sai lệch. Các thí nghiệm và phân tích đều được lặp lại 3 lần.

SPSS 20.0 được sử dụng để xác định tính đồng nhất của phương sai và sự khác biệt có ý nghĩa thống kê với giá trị $p < 0,05$ bằng Tukey's test post hoc khi $\text{Sig} > 0,05$ hoặc Tamhane khi $\text{Sig} < 0,05$ [7].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính hóa lý mẫu bùn đồng

Kết quả phân tích mẫu bùn đồng (Bảng 1) cho thấy hàm lượng Cu trong mẫu cao. Tuy nhiên, do pH và hàm lượng clorua cũng cao nên bên cạnh việc thu hồi Cu cũng sẽ phải quan tâm về vấn đề môi trường. Kết quả xác định hàm lượng Cu cũng phù hợp với nghiên cứu của Ribeiro và cộng sự, hàm lượng Cu $> 18\%$ [8].

Bảng 1. Kết quả xác định các thông số hóa lý bùn và dung dịch điện phân

STT	Các thông số	Đơn vị tính	Kết quả	Sai số SD
Thành phần bùn thải (dạng bùn)				
1	pH		10,1	0,1
2	Hàm lượng Cu	%	19,5	0,2
3	Hàm lượng clorua	%	20,2	0,2
Thành phần dung dịch điện phân qua lọc				
1	pH		10,5	0,1
2	Hàm lượng Cu^{2+}	g/L	7,5	0,2
3	Hàm lượng clorua	g/L	7,7	0,2

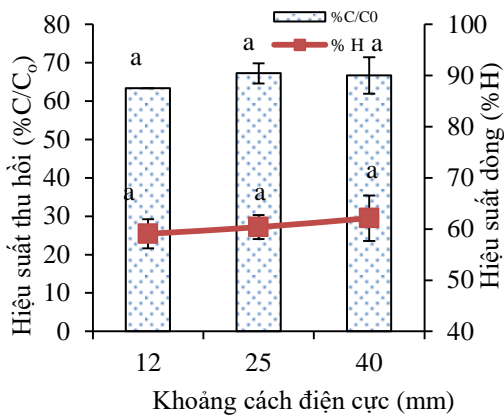
3.2. Khảo sát khoảng cách các điện cực

Kết quả thí nghiệm (Hình 2) cho thấy hiệu suất thu hồi, hiệu suất dòng với các khoảng cách khảo sát sai khác không có ý nghĩa thống kê, cụ thể với hiệu suất dòng dao động 59 đến 62% và hiệu suất thu hồi đồng là 63 đến 67%. Do đó, có thể kết luận việc thay đổi khoảng cách điện cực ít ảnh hưởng và kết quả thu hồi cũng đã tương đồng với nghiên cứu của Ntengwe và cộng sự [9-11]. Điều này được lý giải theo nghiên cứu của Chen & Lim thì hằng số vận tốc k của quá trình điện phân đồng không phụ thuộc vào khoảng cách [11]. Hơn nữa, khi tăng khoảng cách điện cực thì điện thế tăng [3] nhưng do trong dung dịch điện phân có ion Cl^- nên khi điện thế tăng thì Cl_2 sinh ra càng nhiều, ngoài quá trình giảm hiệu suất dòng còn gây ra hiện tượng ăn mòn điện cực hoặc hòa tan đồng vừa mới tạo thành [12]. Trong khi đó, khi giảm khoảng cách xuất hiện mọt rỗ trên lớp kết tủa đồng gây phóng điện, chập mạch, tăng nhiệt độ dung dịch làm tăng lượng điện tiêu thụ và giảm hiệu suất dòng [2]. Do đó, lựa chọn thông số khoảng cách anốt và catốt là 25 mm sẽ phù hợp hơn và cũng tương đồng với nghiên cứu trước, khoảng cách 20-30 mm cho hiệu suất dòng cao nhất [3, 9].

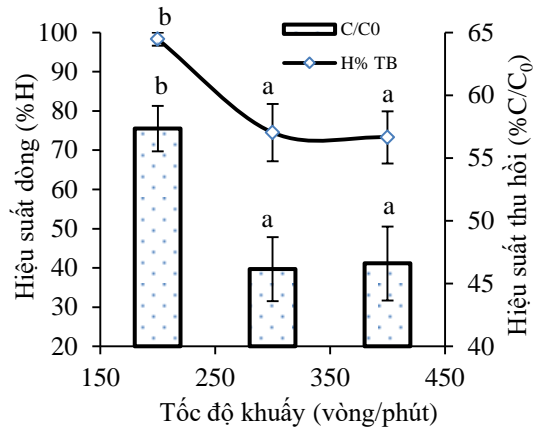
3.3. Khảo sát tốc độ khuấy

Dữ liệu thí nghiệm cho thấy với khoảng cách các bản điện cực là 25 mm và mật độ dòng là 463 A/m^2 không đổi thì khi thay đổi tốc độ khuấy từ 200 về 400 vòng/phút thì hiệu suất dòng và hiệu suất thu hồi thay đổi có ý nghĩa thống kê, cụ thể hiệu suất dòng giảm từ 98 xuống 73% và hiệu suất thu hồi từ 57 về 46% (Hình 3), kết quả phù hợp với các nghiên cứu trước đó [3]. Để hệ thống điện phân hoạt động hiệu quả thì điều kiện khuấy thích hợp cần

được duy trì để cải thiện điều kiện truyền khối trong hệ điện phân. Khuấy làm tăng diện tích bề mặt cực âm và tránh phân cực điện cực [3]. Tuy nhiên, khi tốc độ khuấy càng nhanh thì các hạt đồng kết tinh ở dạng rất mịn, làm bề mặt catốt bị che sẽ tăng mật độ dòng trên catốt góp phần làm giảm hiệu suất dòng [1, 3]. Do đó, tốc độ khuấy 200 vòng/phút được lựa chọn là điều kiện tối ưu trong thí nghiệm, tương đồng với nghiên cứu trước đó là tối ưu ở tốc độ khuấy 123-255 vòng/phút [3].

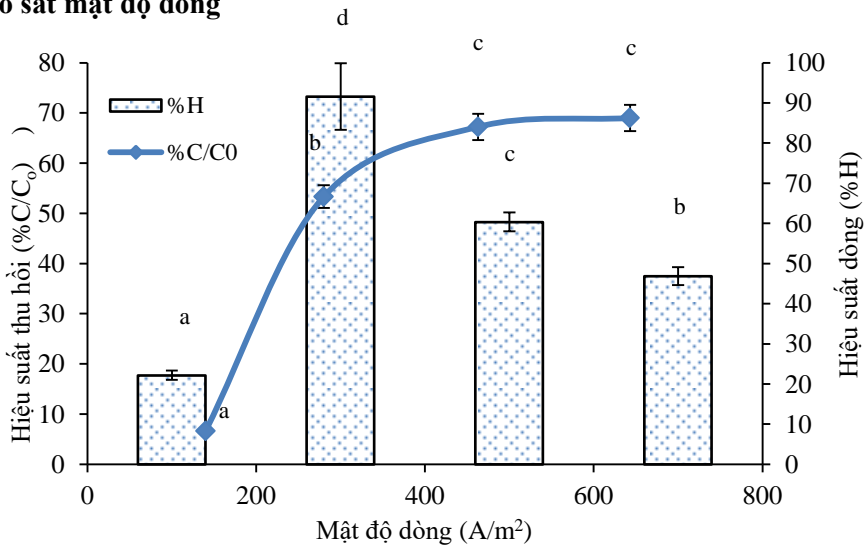


Hình 2. Ảnh hưởng của khoảng cách anốt và catốt trong bình điện phân
(Các chữ khác nhau thể hiện sai khác có ý nghĩa thống kê)



Hình 3. Ảnh hưởng tốc độ khuấy
(Các chữ khác nhau thể hiện sai khác có ý nghĩa thống kê)

3.4. Khảo sát mật độ dòng



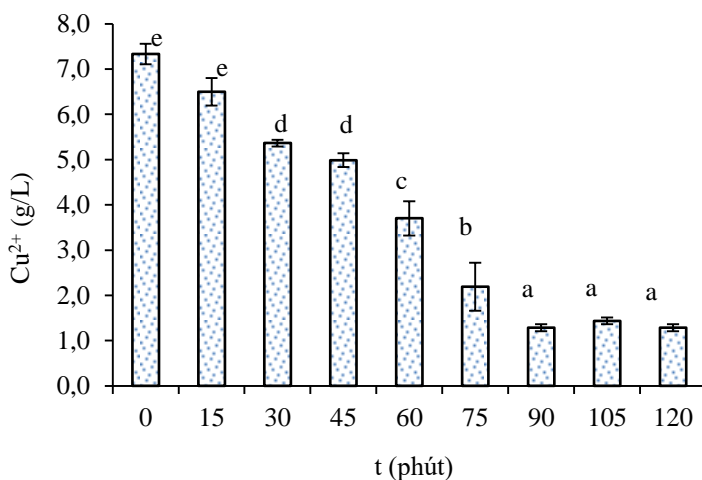
Hình 4. Ảnh hưởng mật độ dòng
(Các chữ khác nhau thể hiện sai khác có ý nghĩa thống kê)

Dữ liệu thí nghiệm (Hình 4) cho thấy với khoảng cách anốt và catốt là 25 mm và tốc độ khuấy là 200 vòng/phút không đổi thì khi tăng mật độ dòng từ 140 lên 643 Am², sau 90 phút điện phân thì hiệu suất thu hồi Cu tăng từ 6,7 lên 69%, kết quả thí nghiệm phù hợp với nghiên cứu của Chen và cộng sự [10]. Trong khi đó, hiệu suất dòng ban đầu tăng lên đáng kể có ý nghĩa thống kê từ 26,7 lên 91,6% khi mật độ dòng tăng từ 140 lên 280 A/m², nhưng khi mật độ dòng tiếp tục tăng thì hiệu suất dòng giảm có ý nghĩa về 40,6%, kết quả phù hợp như trong nghiên cứu của Mokhtari và cộng sự [13, 3]. Kết quả được diễn giải là do khi mật độ

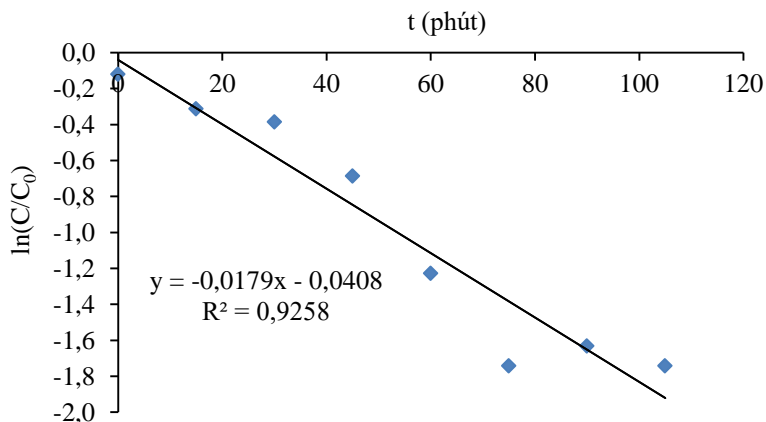
dòng tăng cao thì có dấu hiệu tăng nhiệt độ trong bình điện phân và quá trình giải phóng hydro làm giảm hiệu suất dòng [1, 3]. Trong điều kiện thử nghiệm, mật độ tối ưu phù hợp của thông số hiệu suất dòng và hiệu suất thu hồi đồng là 280 A/m^2 .

3.5. Khảo sát động học quá trình

Theo Hình 5 và Hình 6, với các thông số khoảng cách anốt và catốt 25 mm, tốc độ khuấy 200 vòng/phút, mật độ dòng 280 A/m^2 cho thấy các cặp giá trị trung bình giữa hàm lượng Cu^{2+} còn lại trong dung dịch điện phân theo thời gian là khác biệt có ý nghĩa thống kê, đường biểu diễn $\ln(C/C_0)$ theo t là tuyến tính. Do đó, có thể kết luận quá trình thu hồi đồng bằng phương pháp điện phân tuân theo mô hình động học bậc 1 và hằng số tốc độ là 0,018/phút, kết quả phù hợp với các nghiên cứu trước đó của Khattab và cộng sự, với k dao động 0,006–0,029 tùy thuộc vào mật độ dòng và nồng độ đồng ban đầu [14, 10]. Kết quả thu hồi đồng sau 120 phút điện phân với các thông số tối ưu cho hiệu suất dòng 99,1% và hiệu suất thu hồi 82,5%.



Hình 5. Biểu diễn hàm lượng Cu^{2+} trong dung dịch điện phân theo thời gian (Các chữ khác nhau thể hiện sai khác có ý nghĩa thống kê)



Hình 6. Biểu diễn động học bậc 1 điện phân thu hồi đồng

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên, cho phép rút ra một số kết luận như sau:

Các thông số tối ưu về hiệu suất dòng và hiệu suất thu hồi của quá trình điện phân thu hồi đồng trong dung dịch amoniac từ bùn thải nhà máy bo mạch điện tử gồm: Ngâm chiết bùn thải bằng dung dịch amoniac với pH dung dịch điện phân dao động 9,5-10,0; hàm lượng Cu^{2+} là $(7,5 \pm 0,4)\text{g/L}$, hàm lượng Cl là $(20,2 \pm 0,2)\text{g/L}$; các thông số tối ưu như khoảng cách anốt và catốt là 25 mm, mật độ dòng 280 A/m^2 , tốc độ khuấy 200 vòng/phút. Khảo sát động học thu hồi đồng theo các thông số tối ưu: quá trình thu hồi tuân theo mô hình động học bậc 1 với hằng số tốc độ là 0,018/phút, kết quả thu hồi đạt 82,5% với hiệu suất dòng 99,1%. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc ứng dụng điện phân thu hồi đồng từ chất thải bo mạch điện tử trong dung dịch amoniac theo các điều kiện đã khảo sát mang tính khả thi cao với việc tận dụng hàm lượng amoniac có sẵn trong bùn thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ngô T. Q., Nguyễn T. T. H. - Nghiên cứu thu hồi Cu từ xúc tác thải của quá trình chuyển hóa Co nhiệt độ thấp của Nhà máy Đạm Phú Mỹ, Tạp chí Dầu khí **4** (2016) 35-41.
2. Huyền N. T. T. - Nghiên cứu thu hồi kim loại đồng từ bùn thải công nghiệp điện tử bằng phương pháp điện hóa, Luận án Tiến sĩ, Viện Đào tạo sau đại học, Đại học Bách khoa Hà Nội (2017).
3. Giannopoulou I., Paspaliaris I., and Panias D. - Electrochemical recovery of copper from spent alkaline etching solutions, in: TMS fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: technical and economic aspects, Luleå, Sweden (2002) 631-641.
4. Juang R.S. and Lin L.C. - Rates of metal electrodeposition from aqueous solutions in the presence of chelating agents, Separation Science and Technology **35** (7) (2000) 1087-1098.
5. S. Fan, J. Wang, Q. Guo, W. Zhang, and P. Sun - Recovery of Copper by Electrodeposition Method from Electroplating Wastewater, Applied Mechanics and Materials **662** (2014) 141-146.
6. N. Touabi, S. Martinez, and M. Bounoughaz - Optimization of electrochemical copper recovery process: effect of the rotation speed in chloride medium of pH=3, International Journal of Electrochemical Science **10** (2015) 7227-7240.
7. J. Xie, X. Sun, D. Yang, and R. Cao - Combined toxicity of cadmium and lead on early life stages of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, Invertebrate Survival Journal **14** (2017) 210-220.
8. P. P. M. Ribeiro, I. D. d. Santos, and A. J. B. Dutra - Copper and metals concentration from printed circuit boards using a zig-zag classifier, Journal of Materials Research and Technology (2018) 1-8.
9. F. W. N. W. Ntengwe, N. Mazana, and F. Samadi - The dependence of current efficiency on factors affecting the recovery of copper from solutions, Applied Sciences Research **6** (11) (2010) 1862-1870.
10. T.-C. Chen, R. Priambodo, R.-L. Huang, and Y.-H. Huang - The effective electrolytic recovery of dilute copper from industrial wastewater, Journal of Waste Management **2013**, p.6.

11. J. P. Chen and L. L. Lim - Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method, *Chemosphere* **60** (2005) 1384-1392.
12. G.-S. W. Hsu, Y.-F. Lu, and S.-Y. Hsu - Effects of electrolysis time and electric potential on chlorine generation of electrolyzed deep ocean water, *Journal of Food and Drug Analysis* **25** (4) (2017) 759-765.
13. S. Mokhtari, F. Mohammadi, and M. Nekoomanesh - Effect of process parameters on the concentration, current efficiency and energy consumption of electro-generated silver(II), *Chemical Papers* **69** (9) (2015) 1219-1230.
14. I. A. Khattab, M. F. Shaffei, N. A. Shaaban, H. S. Hussein, and S. S. A. El-Rehim - Study the kinetics of electrochemical removal of copper from dilute solutions using packed bed electrode, *Egyptian Journal of Petroleum* **23** (1) (2014) 93-103.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF OPTIMUM PARAMETERS FOR RECOVERING COPPER METAL FROM ELECTRONIC CIRCUIT BOARD MUD BY ELECTROLYSIS IN AMMONIA SOLUTION

Nguyen Van Phuong*, Nguyen Khanh Hoang,
Duong Nguyen Cam Tu, Vo Thi Ngoc Tram
Industrial University of Ho Chi Minh City
*Email: nvphccb@gmail.com

The electric circuit board waste has a high content of Cu (19.5%), which has high value, need to be recovered. Electrolysis method is preferred because of its environmental friendliness and lower cost. The objective of the study was to determine the optimum parameters for copper recovery from electric circuit board waste by electrolysis method in alkaline ammonia medium. The results have been obtained as follows: The extraction solution gave the pH (9.5 ± 0.5), the content of Cu^{2+} (7.5 ± 0.2)g /L, the content of Cl^- (7.7 ± 0.2) g/L; the optimal parameters of copper recover process were the distance of anode and cathode (25 mm), the current density (280 A/m^2), the stirring speed (200 rpm), the recover process suited first-order kinetic model with a speed constant of 0.018 /min.

Keywords: Current density, current efficiency, copper recovery, recover efficiency.