

NGHIÊN CỨU HÒA TÁCH ĐỒNG VÀ BẠC KIM LOẠI TỪ BẢN MẠCH ĐIỆN TỬ PHẾ THẢI SỬ DỤNG $Fe_2(SO_4)_3$ ĐIỀU CHẾ TỪ PHOI SẮT

RESEARCH OF DISSOLVE COPPER AND SILVER METAL FROM ELECTRONIC CIRCUIT BOARDS
USING $Fe_2(SO_4)_3$ FROM WASTE IRON

Nguyễn Thị Thoa*, Nguyễn Thị Thu Phương, Nguyễn Mạnh Hà,
Đào Thu Hà, Trần Quang Hải, Bùi Thị Lư, Phạm Thị Liên

TÓM TẮT

Bản mạch điện tử là một loại chất thải rắn khó phân hủy chứa nhiều kim loại có giá trị kinh tế như Cu, Ag, Zn... Thu hồi các kim loại mang lại giá trị kinh tế đồng thời giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường. Nghiên cứu của chúng tôi đã tìm ra phương pháp hòa tách đồng thời đồng và bạc kim loại từ bản mạch phế thải sử dụng tác nhân hòa tách $Fe_2(SO_4)_3$. Tác nhân $Fe_2(SO_4)_3$ là tác nhân hòa tách hiệu quả và an toàn, đặc biệt được điều chế từ nguồn nguyên liệu phoi sắt phế thải. Kết quả nghiên cứu bao gồm các điều kiện chuyển hóa phoi sắt thành $Fe_2(SO_4)_3$; điều kiện hòa tách Cu và Ag từ bản mạch điện tử. Qua đó xác định hiệu suất hòa tách nhằm định hướng cho quá trình thu hồi hai kim loại trên. Quá trình hòa tách kim loại được đề xuất đảm bảo hiệu suất cao, an toàn với môi trường và con người.

Từ khóa: Hòa tách kim loại; hòa tách đồng; hòa tách bạc, bản mạch điện tử.

ABSTRACT

Electronic circuit board is a kind of hard-to-decay solid waste but contains many economically valuable metals such as Cu, Ag, Zn... Recovering metals brings economic value while solving the problem, environmental pollution. Our study found a method for simultaneous separation of copper and silver metal from the waste circuit board using $Fe_2(SO_4)_3$ separation agent. $Fe_2(SO_4)_3$ is an effective and safe separating agent, especially prepared from waste iron chips. Research results include conditions for converting iron chips into $Fe_2(SO_4)_3$; conditions of simultaneous separation of Cu and Ag from electronic circuit boards. Thereby determining the separation efficiency to guide the recovery of the two metals. The proposed metal separation process ensures high performance and is safe for the environment and people.

Keywords: Metal separation; copper separation; silver separation; electronic circuit board.

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

*Email: nguyenthoa@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 20/01/2021

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 05/5/2021

Ngày chấp nhận đăng: 25/8/2021

1. GIỚI THIỆU

Chất thải điện tử đã và đang trở thành vấn đề xã hội tác động không nhỏ đến môi trường. Ngoài việc chất thải điện

tử là chất thải rắn nguy hại, khó xử lý nó còn cần khoảng thời gian phân hủy rất dài [1, 2]. Tuy nhiên, chất thải điện tử còn có thể coi là một nguồn tài nguyên do chứa đa dạng các kim loại trong đó có cả các kim loại quý. Các nghiên cứu trên thế giới về vấn đề này đã được thực hiện từ rất lâu. Các nhà khoa học nghiên cứu hòa tách và thu hồi các kim loại với nhiều giải pháp khác nhau [3 - 5]. Việc thu hồi các kim loại hiện nay chỉ dừng lại ở tháo dỡ thủ công chưa mang tính đồng bộ và triệt để.

Theo nghiên cứu trước đây của chúng tôi [6], kim loại Cu đã được nghiên cứu hòa tách từ mẫu bản mạch bề diện tích kích thước khoảng 1cm sử dụng tác nhân hòa tách là $Fe_2(SO_4)_3$ pha từ hóa chất tinh khiết. Tác nhân này chưa mang lại hiệu quả kinh tế cao, đồng thời hiệu suất thu hồi kim loại Cu còn khá khiêm tốn, hàm lượng Cu đạt khoảng 4,5% khối lượng bản mạch. Hạn chế đó được khắc phục trong nghiên cứu này do mẫu đã được nghiền đồng nhất. Vì vậy hiệu suất hòa tách kim loại tăng rõ rệt. Mặt khác, kim loại nghiên cứu bao gồm Cu và Ag trong đó Ag kim loại có giá trị kinh tế cao. Nghiên cứu hòa tách các kim loại Cu, Ag nhằm hướng tới thu hồi các kim loại quý có ý nghĩa về mặt kinh tế và xã hội. Điểm đặc biệt nữa trong nghiên cứu của chúng tôi là tác nhân chính hòa tách các kim loại là dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ được điều chế từ phoi sắt phế liệu. Điều này góp phần giảm chi phí và giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Quá trình hòa tách an toàn với con người và môi trường.

Nội dung nghiên cứu bao gồm chuyển hóa phoi sắt thành dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$, xác định nồng độ dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$. Nghiên cứu các điều kiện hòa tách Cu và Ag từ bản mạch điện tử: thể tích dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$, thể tích H_2O_2 , nhiệt độ hòa tách, tốc độ khuấy trộn và thời gian phản ứng. Các điều kiện hòa tách tốt nhất là điều kiện thu được hàm lượng kim loại cao nhất.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Hóa chất: H_2SO_4 , HCl, axit sunfosalixilic, H_2O_2 , NH_3 , EDTA, chỉ thị PAN, đệm axetat, urotropin, ancol etylic, xuất xứ Trung Quốc.

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

2.2. Điều chế Fe₂(SO₄)₃ từ phoi sắt

Phoi sắt phế thải được lấy tại xưởng Cơ khí - Trung tâm Cơ khí, trường Đại học Công nghiệp Hà Nội. Mẫu phoi sắt sau khi lấy được rửa sạch, loại dầu mỡ rồi phơi khô, cắt đến kích thước 1 ÷ 2cm. Mẫu được nghiền cứu hòa tách hoàn toàn bằng H₂SO₄ loãng và H₂O₂ 30%, đun nóng và chuyển hóa thành Fe₂(SO₄)₃. Hàm lượng Fe₂(SO₄)₃ được xác định theo phương pháp chuẩn độ tạo phức với EDTA tiêu chuẩn, chỉ thị là axit sunfosalixilic trong môi trường pH từ 1,5 ÷ 2. Nồng độ đương lượng Fe₂(SO₄)₃ được tính theo công thức sau:

$$C_{Fe_2(SO_4)_3}^N = \frac{V_1 \times C_1}{V_{ml}} \tag{1}$$

Trong đó: V₁: thể tích dung dịch EDTA (ml)
 V: thể tích dung dịch mẫu chuẩn độ (ml)
 C₁: nồng độ dung dịch EDTA chuẩn (0,08N)

2.3. Phương pháp xử lý mẫu và xác định hàm lượng kim loại

2.3.1. Phương pháp xử lý mẫu

Mẫu bản mạch phế thải (hình 1a) được thu gom từ các cửa hàng phế liệu, loại bỏ tụ, xử lý gia công như đập, cắt thu được mẫu kích thước khoảng 1cm (hình 1b). Sau đó mẫu được nghiền bằng máy nghiền đến kích thước < 0,5mm (hình 1c) được mẫu nghiền dạng bột đồng nhất. Mẫu dạng bột mịn đồng nhất được sử dụng trong quá trình nghiên cứu. Quá trình gia công cơ học được thực hiện tại xưởng Cơ khí - Trung tâm Cơ khí trường Đại học Công nghiệp Hà Nội.



a) b) c)

Hình 1. Mẫu bản mạch điện tử nghiên cứu

2.3.2. Phương pháp xác định hàm lượng Cu

Cân m (g) bản mạch, hòa tách Cu²⁺ bằng tác nhân thích hợp, lọc thu dung dịch và định mức dung dịch thành V_{dm} (ml). Hút V_{xd} (ml) dung dịch Cu²⁺ 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 ngay bằng dung dịch chuẩn EDTA đến khi dung dịch chuyển từ tím đậm sang vàng lục, hết V₁ (ml). Hàm lượng %Cu được tính theo công thức:

$$\%Cu = \frac{(V_2 \cdot C_2) \cdot 63,54}{m \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{V_{dm}}{V_{xd}} \cdot 100\% \tag{2}$$

Trong đó:
 V₂: thể tích EDTA (ml)
 C₂: nồng độ dung dịch EDTA tiêu chuẩn (0,02M)
 m: khối lượng mẫu bản mạch (g)
 V_{dm}: thể tích mẫu định mức (ml)
 V_{xd}: thể tích mẫu đem chuẩn độ (ml)

2.3.3. Phương pháp định hàm lượng Ag

Cân m (g) bản mạch, hòa tách Cu²⁺ bằng tác nhân thích hợp, lọc thu dung dịch. Lấy V(ml) dung dịch Ag⁺ cho vào cốc 250ml, thêm 20ml HCl 10%, khuấy nhẹ, đun sôi dung dịch trong 3 phút. Để lắng kết tủa 30 phút, lọc và rửa kết tủa bằng NaCl 1%. Sau đó rửa hết Cl⁻ bằng nước cất (thử bằng AgNO₃ đến khi không xuất hiện kết tủa trắng). Dùng NH₃ đặc hòa tan hết kết tủa trên giấy lọc vào cốc 250ml. Thêm kẽm kim loại vào trong cốc và ngâm trong 24 giờ. Hòa tan hết kẽm dư bằng dung dịch HCl loãng đến không còn xuất hiện bọt khí. Lọc kết tủa bằng giấy lọc đã biết khối lượng (m₁) và rửa sạch kết tủa bằng nước cất. Sấy giấy lọc ở 80°C trong 1h. Cân khối lượng giấy lọc sau khi sấy (m₂) tính được hàm lượng Ag kim loại theo công thức:

$$\%Ag = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot 100 \tag{3}$$

Trong đó: m: Khối lượng bản mạch (g)
 m₁: Khối lượng giấy lọc (g)
 m₂: Khối lượng kết tủa và giấy lọc (g)

2.4. Khảo sát quá trình hòa tách kim loại

Cân m (g) bản mạch chuyển vào cốc 250ml, thêm 50ml Fe₂(SO₄)₃, thêm H₂O₂ 30%, đun trong 2h ở 200°C. Lọc bỏ cặn thu dung dịch, để nguội rồi chuyển vào bình định mức.

Hút V_{xd} (ml) dung dịch Cu²⁺ vào bình tam giác 250ml. Chuẩn độ xác định hàm lượng %Cu theo quy trình 2.3.2.

Hút V_{xd} (ml) dung dịch Ag⁺ cho vào cốc 250ml. Tiến hành thí nghiệm xác định hàm lượng %Ag theo quy trình 2.3.3.

Tiến hành tương tự với 75, 100, 150, 200, 250, 300ml Fe₂(SO₄)₃ từ đó xác định được thể tích Fe₂(SO₄)₃ hòa tách kim loại tốt nhất.

Tiến hành tương tự như trên khi tiến hành khảo sát các điều kiện hòa tách khác: thể tích H₂O₂; nhiệt độ; tốc độ khuấy và thời gian hòa tách. Điều kiện hòa tách tốt nhất là điều kiện tại đó thu được hàm lượng % kim loại cao nhất.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chuyển phoi sắt thành Fe₂(SO₄)₃

Cân khoảng 1g phoi Fe cho vào cốc 100ml, thêm khoảng 40ml nước cất sau đó thêm vào cốc 3ml H₂SO₄ đặc, đun sôi hỗn hợp trên bếp điện trong 2 giờ. Sau đó thêm

3ml H₂O₂ đun sôi khoảng 1 giờ đến khi hết bọt khí. Lọc bỏ phần cặn lấy phần dung dịch để nguội chuyển vào bình định mức 100ml, định mức đến vạch. Hút chính xác một thể tích dung dịch cho vào bình tam giác 100ml và chuẩn độ xác định nồng độ dung dịch Fe₂(SO₄)₃ theo quy trình 2.2. Hàm lượng Fe₂(SO₄)₃ được xác định khoảng 0,34N và Fe chiếm khoảng 96% khối lượng phoi sắt. Phoi sắt được chuyển hóa với lượng lớn theo quy trình trên và được sử dụng làm tác nhân hòa tách kim loại từ bản mạch điện tử.

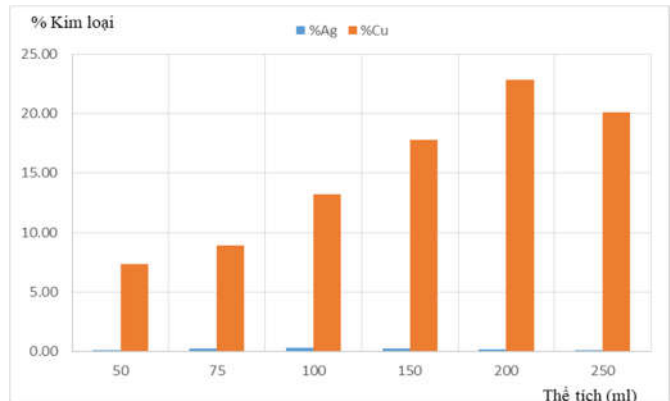
3.2. Kết quả nghiên cứu hòa tách kim loại

3.2.1. Kết quả khảo sát thể tích Fe₂(SO₄)₃

Tiến hành thí nghiệm theo mục 2.3 ở các điều kiện thể tích Fe₂(SO₄)₃, kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 1 và hình 2.

Bảng 1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng thể tích Fe₂(SO₄)₃ đến quá trình hòa tách kim loại

STT	m (g)	V (ml) Fe ₂ (SO ₄) ₃	V ₂ (ml)	%Cu	m ₁ (g)	m ₂ (g)	%Ag
1	5,0004	50	1,45	7,37	0,7844	0,7906	0,12
3	5,0007	75	1,75	8,89	0,7862	0,7978	0,23
5	5,0001	100	2,6	13,22	0,5202	0,5361	0,32
7	5,0003	150	3,5	17,79	0,5278	0,5397	0,24
9	5,0003	200	4,5	22,87	0,5278	0,5377	0,20
11	5,0008	250	3,95	20,08	0,5338	0,5382	0,09



Hình 2. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng thể tích Fe₂(SO₄)₃ đến quá trình hòa tách kim loại

Khi tăng thể tích dung dịch Fe³⁺ hiệu suất hòa tách kim loại tăng. Tuy nhiên, khi thể tích càng tăng, Ag⁺ kết hợp với ion sunfat để tạo kết tủa Ag₂SO₄ và bị mất ở phần rắn. Vì vậy nên chọn thể tích 100ml để hòa tách Ag và 200ml để hòa tách Cu. Hai kim loại hòa tách ở hai điều kiện khác nhau nên các quá trình nghiên cứu tiếp theo được tiến hành độc lập.

3.2.2. Kết quả khảo sát thể tích H₂O₂

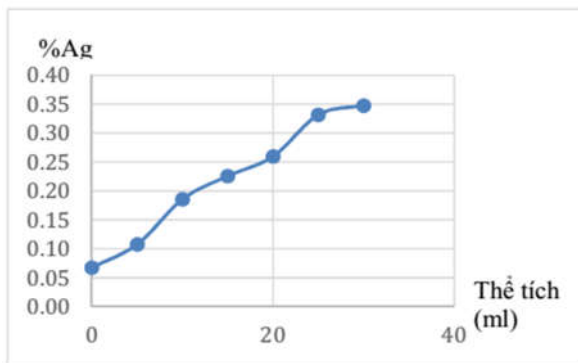
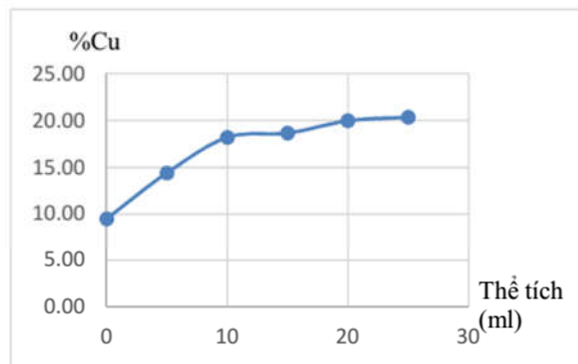
Bảng 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng thể tích H₂O₂ đến quá trình hòa tách kim loại Cu

m (g)	V (ml) H ₂ O ₂	V ₂ (ml)	%Cu
2,0200	0	6,05	9,52
2,0050	5	9,10	14,42

2,0250	10	11,60	18,20
2,0002	15	11,75	18,66
2,0988	20	13,20	19,98
2,0908	25	13,40	20,36

Bảng 3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng thể tích H₂O₂ đến quá trình hòa tách kim loại Ag

m (g)	V (ml) H ₂ O ₂	m ₁ (g)	m ₂ (g)	%Ag
5,0002	0	0,7692	0,7726	0,07
5,0001	5	0,7689	0,7743	0,11
5,0001	10	0,7707	0,7800	0,19
5,0004	15	0,7862	0,7975	0,23
5,0004	20	0,7797	0,7927	0,26
5,0005	25	0,7834	0,8000	0,33
5,0009	30	0,7691	0,7865	0,35



Hình 3. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng thể tích H₂O₂ đến quá trình hòa tách kim loại

Tiến hành thí nghiệm theo mục 2.3 ở các điều kiện thể tích H₂O₂, kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 2, 3 và hình 3.

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi tăng lượng H₂O₂, hàm lượng kim loại hòa tách tăng. Thể tích H₂O₂ lựa chọn khi hòa tách Cu là 20ml; hòa tách Ag là 25ml. Điều kiện này được tiến hành cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

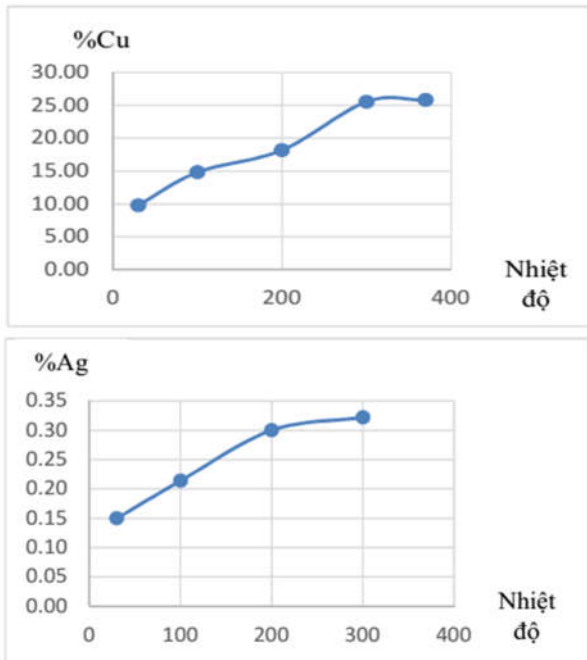
Tiến hành thí nghiệm theo mục 2.3 ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau, kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 4, 5 và hình 4.

Bảng 4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hòa tách kim loại Cu

m (g)	t (°C)	V ₂ (ml)	%Cu
1,0706	30	3,30	9,79
1,0067	100	4,70	14,83
1,0125	200	5,80	18,20
1,0123	300	8,15	25,58
1,0517	370	8,55	25,83

Bảng 5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hòa tách kim loại Ag

m (g)	t (°C)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	%Ag
5,0004	30	0,7803	0,7878	0,15
5,0002	100	0,7838	0,7945	0,21
5,0005	200	0,7813	0,7963	0,30
5,0006	300	0,7910	0,8071	0,32



Hình 4. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hòa tách kim loại

Để dàng nhận thấy khi tăng nhiệt độ khả năng hòa tách kim loại tăng. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nhiệt độ, mẫu sẽ sôi bắn và mất mẫu. Từ kết quả thực nghiệm thu được, lựa chọn 300°C hòa tách Cu và 200°C hòa tách Ag.

3.2.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Tiến hành thí nghiệm theo mục 2.3 ở các điều kiện tốc độ khuấy khác nhau, kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 6, 7 và hình 5.

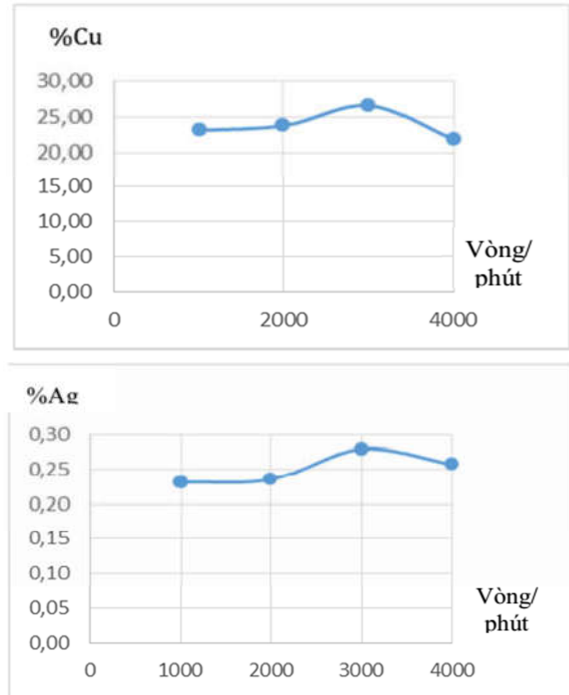
Bảng 6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến quá trình hòa tách kim loại Cu

m (g)	Tốc độ	V ₂ (ml)	%Cu
1,0182	100	7,4	23,09
1,1017	200	8,25	23,79

1,0063	300	8,45	26,68
1,0482	400	7,2	21,82

Bảng 7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến quá trình hòa tách kim loại Ag

m (g)	Tốc độ	m ₁ (g)	m ₂ (g)	%Ag
5,0002	100	0,5217	0,5333	0,23
5,0009	200	0,5104	0,5222	0,24
5,0004	300	0,5183	0,5323	0,28
5,0002	400	0,5259	0,5388	0,26



Hình 5. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến quá trình hòa tách kim loại

Khi tăng tốc độ khuấy trộn, khả năng hòa tách kim loại tăng. Tuy nhiên, nếu khuấy quá mạnh mẫu sẽ sôi bắn và mất mẫu. Từ kết quả thực nghiệm thu được, lựa chọn tốc độ khuấy là 3000 vòng/phút để hòa tách Cu và Ag từ bản mạch điện tử.

3.2.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian

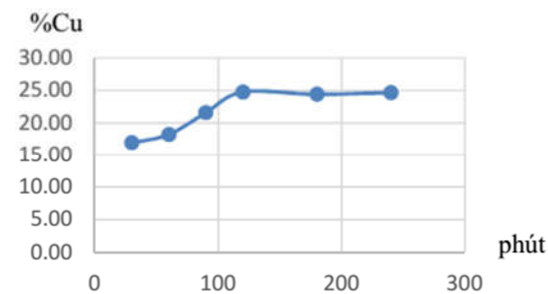
Tiến hành thí nghiệm theo mục 2.3 ở thời gian phản ứng khác nhau, kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 8, 9 và hình 6.

Bảng 8. Kết quả khảo sát ảnh hưởng thời gian đến quá trình hòa tách kim loại Cu

m (g)	Thời gian (phút)	V ₂ (ml)	%Cu
1,0519	30	5,60	16,91
1,0125	60	5,80	18,20
1,0007	90	6,80	21,59
1,0522	120	8,20	24,76
1,0997	180	8,45	24,41
1,0169	240	7,90	24,68

Bảng 9. Kết quả khảo sát ảnh hưởng thời gian đến quá trình hòa tách kim loại Ag

m (g)	Thời gian (giờ)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	%Ag
5,0001	1	0,5240	0,5298	0,12
5,0003	2	0,5256	0,5387	0,26
5,0003	4	0,5308	0,5443	0,27
5,0002	6	0,5129	0,5274	0,29



Hình 6. Đồ thị khảo sát ảnh hưởng thời gian đến quá trình hòa tách kim loại

Khi tăng thời gian phản ứng khả năng hòa tách kim loại tăng. Từ kết quả thực nghiệm thu được, lựa chọn thời gian hòa tách Cu là 120 phút, còn thời gian hòa tách Ag là 2 giờ.

4. KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ

Các kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng hòa tách kim loại Cu và Ag từ bản mạch điện tử có tính khả thi cao. Đặc biệt, hàm lượng Cu hòa tách được chiếm tỉ lệ cao khi mẫu đã được nghiền mịn. Mặt khác, hai kim loại hòa tách có giá trị kinh tế cao trong khi tác nhân sử dụng là phoi sắt phế thải. Do đó giúp tiết kiệm chi phí khi định hướng thu hồi kim loại. Đồng thời do tác nhân hòa tách được điều chế từ chất thải rắn nên ngoài ý nghĩa kinh tế là thu hồi kim loại có giá trị còn có ý nghĩa đặc biệt về môi trường. Đó là dùng nguồn phế liệu để xử lý chất thải rắn nguy hại. Vì vậy, cần tiếp tục nghiên cứu sâu hơn về chất thải điện tử nhằm nghiên cứu quy trình thu hồi các kim loại trên để phục vụ yêu cầu sản xuất. Qua đó góp phần giải quyết triệt để các vấn đề môi trường liên quan đến chất thải điện tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Hoang Thuy Lan, Phan Thanh Tung, 2006. *E-waste management in the world and Vietnam*. Conference reports Science, Vietnam e-waste - Current situation and solutions, Hanoi.

[2]. <http://baochinhphu.vn/Khoa-hoc-Cong-nghe/Rac-dien-tu-va-noi-lo-tai-che/321017.vgp>

[3]. AuchityaVerma, SubrataHait, 2019. *Chelating extraction of metals from e-waste using diethylene triamine pentaacetic acid*. Process Safety and Environmental Protection, 121, 1-11.

[4]. 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.

[5]. C. Eswaraiah, T. Kavitha, S. Vidyasagar and S.S. Narayanan, 2006. *Classification of metals and plastics from printed circuit board (PCB) using air classifier*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Pages 565-576.

[6]. Nguyen Thi Thoa, Bui Thi Lu, Tran Quang Hai, 2020. *Research method of recycling methods from emphasize wastes with environmental efficiency*. Journal of Science & Technology, Hanoi University of Industry Vol. 56 - No. 4.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Thi Thoa, Nguyen Thi Thu Phuong, Nguyen Manh Ha, Dao Thu Ha, Tran Quang Hai, Bui Thi Lu, Pham Thi Lien
Faculty of Chemical Technology, Hanoi University Of Industry