

Xử lý thu hồi đồng kim loại từ bản mạch điện tử thải

Copper Recovery from Waste Printed Circuit Board

Trần Đức Huy*, Dương Ngọc Bình, Lê Minh Hải

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội.

Đến Tòa soạn: 21-12-2017; chấp nhận đăng: 28-03-2018

Tóm tắt

Bản mạch điện tử thải là nguồn đồng kim loại thứ cấp đặc biệt quan trọng, hàm lượng đồng trong bản mạch điện tử thải có thể lên tới 27%. Mục tiêu của nghiên cứu này là xử lý thu hồi đồng kim loại từ nguồn nguyên liệu thứ cấp này. Quá trình xử lý bao gồm 4 bước cơ bản: tiền xử lý (tháo rời các thành phần điện tử, mài mòn và tách từ), thiêu, nấu đúc anot và điện phân tinh luyện. Sau quá trình thiêu ở nhiệt độ 750°C trong 45 phút và nghiền loại bỏ tro, mẫu kim loại thu được có hàm lượng đồng khoảng 68%. Quá trình đúc anot và điện phân tinh luyện tăng độ sạch của đồng kim loại lên tới 99,9%. Bên cạnh đó, trong quá trình điện phân tinh luyện, mật độ dòng điện và nồng độ Cu^{2+} trong dung dịch điện phân ảnh hưởng không nhỏ đến tính chất của đồng điện phân.

Từ khóa: thu hồi đồng, bản mạch thải, hòa luyện, rác thải điện tử.

Abstract

Electronic waste is an important resource of secondary metals, especially copper with copper content in the waste being up to 27%. In this work, copper was recovered from waste printed circuit boards, a major component in any waste electronic device. The recovery process consists of four basic steps: pre-treatment (disassembly of electronic components, abrasion and magnetic separation), roasting, smelting and anodized casting and finally electrolytic refining. After being roasted at 750°C for 45 minutes, the metal sample had a copper content of approximately 68%. The smelting and electrolytic refining process increased the purity of copper to 99.9%. The current density and Cu concentrations in the electrolyte solution are the major factors that affect the properties of the electrolytic copper.

Keywords: copper recovery, wasted PCB, pyrometallurgy, wasted electronics

1. Đặt vấn đề

Sự tiến bộ nhanh chóng của công nghệ trong lĩnh vực thiết bị điện, điện tử dẫn tới tuổi đời của thiết bị ngày càng ngắn đi. Các thiết bị cũ, lỗi thời bị thải ra và thay thế bằng các thiết bị mới hơn, tiên tiến hơn. Tuổi đời của thiết bị rút ngắn đồng nghĩa với việc một lượng lớn rác thải phát sinh. Mỗi năm thế giới thải ra tới khoảng 50 triệu tấn thiết bị điện tử, được biết đến như rác thải điện tử [1-4].

Chất thải điện tử nói chung chứa các kim loại độc hại như cadmi, thủy ngân... và các chất hữu cơ gây ô nhiễm (ví dụ như các chất làm chậm halogen hóa). Do những nguy cơ đáng kể đối với sức khỏe con người và môi trường, rác thải điện tử cần phải được thu thập, tái chế và xử lý an toàn [5,6].

Các bảng mạch in (PCBs) chiếm khoảng 3% khối lượng của rác thải điện tử được thải ra trên toàn thế giới [7]. PCB là một trong những thành phần quan trọng nhất của một thiết bị điện tử. Các PCB có thành phần phức tạp, chủ yếu gồm các kim loại (40%), chất

hữu cơ và gốm sứ (mỗi loại 30%). Trong số các kim loại khác nhau thường có trong PCBs, đồng là kim loại có hàm lượng lớn nhất [8-11] (có thể lên tới 27%), do đó có giá trị đáng kể. Các nỗ lực nhằm thu hồi kim loại từ PCB thải không chỉ giúp xử lý rác thải mà còn đem lại hiệu quả kinh tế, giảm sự phụ thuộc vào nguồn kim loại từ quặng [12,13].

Thu hồi kim loại từ PCB có thể được thực hiện bằng cả hòa luyện và thủy luyện [14,15]. Một số nghiên cứu cũng đã thăm dò sử dụng điện phân để thu hồi kim loại từ PCB thải [16,17].

Trong nghiên cứu này, đồng từ PCB thải được thu hồi bằng sự kết hợp của hai quá trình hòa luyện và điện phân. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình như nhiệt độ thiêu, thời gian thiêu các PCB thải cũng như các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình điện phân tinh luyện được quan tâm nghiên cứu.

2. Thực nghiệm

Quá trình xử lý bản mạch điện tử thải được tiến hành theo ba công đoạn: tiền xử lý, hòa luyện và điện phân.

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 945.697.679

Email: huy.tranduc@hust.edu.vn

Trong giai đoạn đầu tiên, các bản mạch thải được tháo rời, các linh kiện gắn trên bảng mạch được loại bỏ... Phần còn lại được nghiền nhỏ thành hạt có kích thước khoảng 1mm.

Các hạt PCB sau đó được thiêu thiêu ở nhiệt độ từ 350 đến 950 °C trong thời gian từ 15 đến 60 phút. Thiêu phẩm sau đó được nghiền 30 phút trong máy nghiền hành tinh ở tốc độ 300 v/phút. Sản phẩm sau nghiền được rửa để loại bỏ tro.

Trong công đoạn nấu luyện, kim loại thu được sau quá trình rửa được nấu chảy ở nhiệt độ 1150 °C. Quá trình nấu được thực hiện trong lò điện trở với nồi nấu graphite. Kim loại lỏng được đúc thành các tấm anot phục vụ cho điện phân tinh luyện.

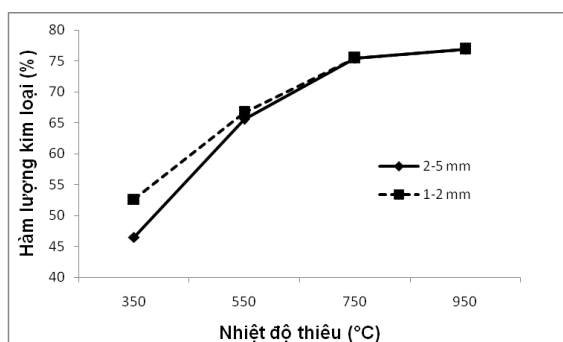
Điện phân tinh luyện được thực hiện trong bể điện phân với dung dịch điện phân chứa 108g/l H₂SO₄ và 50 g/l Cu. Điện cực dương là các tấm đồng anot và điện cực âm được chế tạo đồng sạch (99,9%)

3. Kết quả và thảo luận

3.1 Quá trình thiêu

Mục đích chính của quá trình thiêu phế liệu bản mạch là sử dụng nhiệt để phân hủy các hợp chất hữu cơ nhằm dễ dàng tách chúng ra khỏi kim loại. Vì vậy, nhiệt độ thiêu và thời gian thiêu đóng vai trò đặc biệt quan trọng.

Nhiệt độ thiêu thấp sẽ dẫn đến khả năng không phân hủy hết các chất hữu cơ có trong bản mạch. Do trong quá trình chế tạo, các lớp chất hữu cơ không dẫn điện có thể bao phủ gần như hoàn toàn các lớp mạch dẫn điện nên khi không bị phân hủy hết, các chất hữu cơ này sẽ không thể loại bỏ được ra khỏi kim loại. Mặt khác, khi tăng nhiệt độ thiêu cao cũng làm tăng khả năng oxi hóa của các kim loại trong phế liệu, làm tăng mất mát kim loại trong quá trình thiêu. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu tới hàm lượng kim loại trong sản phẩm sau thiêu được thể hiện trên hình 1

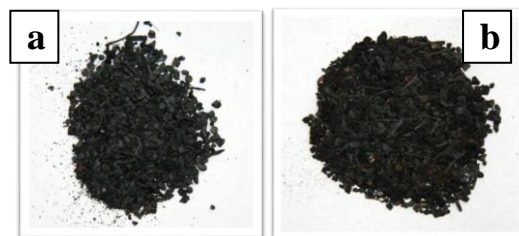


Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu

Có thể thấy rằng khi tăng nhiệt độ thiêu thì hàm lượng kim loại trong sản phẩm tăng lên (hình 1). Rõ ràng là khi tăng nhiệt độ thiêu sẽ tăng khả năng phân hủy của các chất hữu cơ và chúng bị tách ra khỏi kim

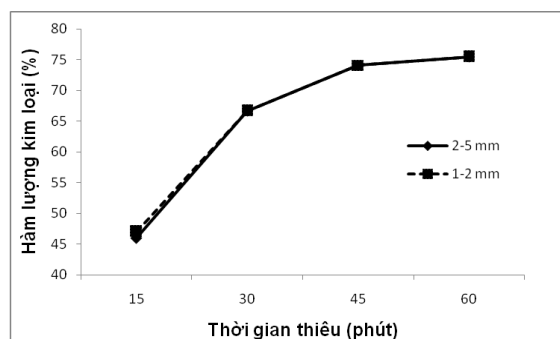
loại. Khi các hợp chất này phân hủy hết thì khối lượng mẫu thu được sau đó sẽ gần như không thay đổi. Như trên hình 1, khi tăng nhiệt độ thiêu lên trên 750 °C thì hàm lượng kim loại trong mẫu gần như không tăng. Như vậy có thể khẳng định chi cần thiêu ở khoảng 750 °C là có thể phân hủy hết các chất hữu cơ trong phế liệu. Ở nhiệt độ thiêu thấp thì cỡ hạt phế thải khi đưa vào thiêu cũng sẽ ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình thiêu. Các hạt lớn có thể chưa bị thiêu hoàn toàn dẫn đến hiệu quả khi thiêu mẫu hạt lớn thấp hơn. Khi tăng nhiệt độ thiêu thì sự ảnh hưởng của cỡ hạt giảm dần.

Hình 2 là ảnh chụp các hạt bản mạch sau khi thiêu ở (a) 350 °C và (b) 750 °C. Có thể quan sát thấy rằng sau khi thiêu ở 350 °C, sản phẩm thu được vẫn chứa một số các hạt nhựa chưa phân hủy. Trong khi đó, mẫu thiêu ở 750 °C đã xuất hiện các sợi đồng ngắn do phần hữu cơ bao phủ đã bị đốt cháy hoàn toàn. Bên cạnh đó, trong mẫu cũng xuất hiện một số hạt kim loại có dạng gần hình cầu. Các hạt cầu này có thể là các hợp kim có nhiệt độ nóng chảy thấp, ví dụ như hợp kim thiếc hàn (nóng chảy ở khoảng 200 °C). Các hợp kim này có thể bị chảy trong quá trình thiêu và tạo thành hạt hình cầu khi làm nguội.



Hình 2. Sản phẩm thiêu tại (a) 350°C và (b) 750°C

Để xem xét ảnh hưởng của thời gian thiêu, các mẫu phế liệu được thiêu ở nhiệt độ 750°C với thời gian thay đổi từ 15 tới 60 phút, các kết quả thu được trình bày trên hình 3



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian thiêu

Với thời gian thiêu ngắn, quá trình thiêu chưa được triệt để dẫn đến hiệu quả của quá trình thiêu thấp. Quá trình loại bỏ tro, tạp chất ra khỏi mẫu sau thiêu 15 phút rất khó khăn dẫn đến hàm lượng kim

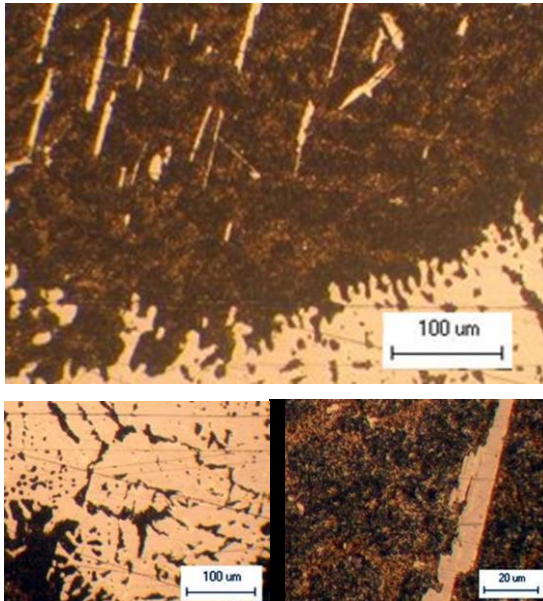
loại trong mẫu không cao (dưới 50%). Khi thời gian thiêu đến 45 phút thì hàm lượng kim loại tăng lên đến gần 75% và được duy trì ở mức ổn định khi kéo dài thời gian thiêu đến 60 phút. Vì vậy, ở nhiệt độ thiêu 750 °C, thời gian thiêu 45 phút là phù hợp.

Kết quả phân tích hóa học mẫu kim loại thu được sau khi thiêu trong 45 phút ở nhiệt độ 750 °C và nghiền, tuyển rửa được trình bày trên bảng 1

Bảng 1. Thành phần chính của mẫu kim loại sau thiêu ở 750°C

Kim loại	Cu	Fe	Pb	Sn
Hàm lượng (%)	68.0	5.8	2.3	21.2

Trong mẫu kim loại thu được sau quá trình thiêu, cùng với sự tồn tại của các sợi đồng ngắn, mảnh có thể nhìn thấy bằng mắt thường còn có các hạt kim loại khác (hình 2). Mẫu hạt kim loại này được cắt, mài, đánh bóng để soi tổ chức tế vi. Hình 4 là ảnh tổ chức tế vi của hạt kim loại dạng cầu trong hỗn hợp kim loại thu được với các độ phóng đại khác nhau.



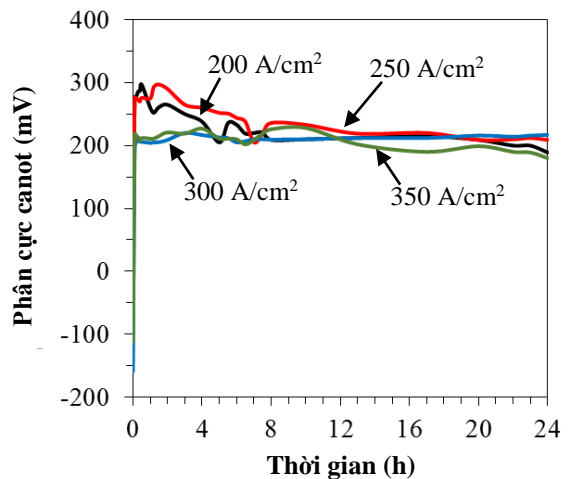
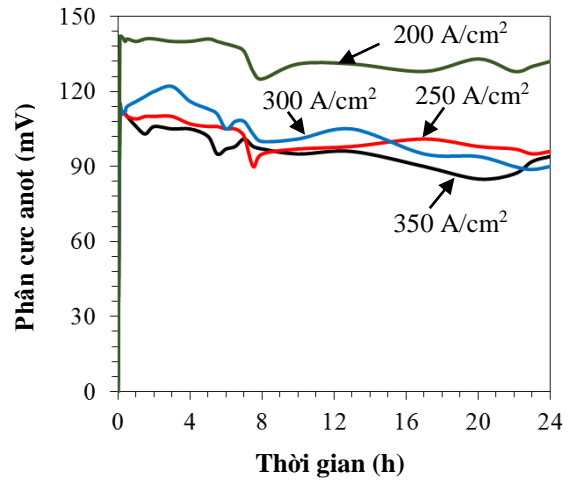
Hình 4. Tổ chức của hạt kim loại dạng cầu trong sản phẩm thiêu

Có thể thấy trên ảnh, trong các hạt kim loại này đồng (pha sáng màu) đã bị lẫn vào một kim loại khác, trong trường hợp này có thể khẳng định là thiếc (có hàm lượng lên tới trên 20% trong mẫu kim loại - bảng 1). Khi được thiêu ở nhiệt độ cao, thiếc kim loại bị nóng chảy và các sợi đồng kim loại bị lẫn vào thiếc nóng chảy. Khi nguội, các hạt thiếc co lại thành dạng cầu và các hạt đồng lẫn vào tạo thành pha phân tán trong hạt thiếc. Có thể thấy trên hình biên giới tiếp xúc giữa hạt đồng và thiếc đã hình thành dạng răng cưa chứng tỏ đã có sự hòa tan lẫn nhau giữa đồng và thiếc tại biên giới tiếp xúc.

Sau quá trình thiêu, nghiền và tuyển rửa để loại bỏ các tạp chất, mẫu kim loại thu được được nấu chảy trong lò điện và đúc thành điện cực anot để có thể tinh luyện bằng quá trình điện phân.

3.2 Điện phân tinh luyện

Để đánh giá ảnh hưởng của mật độ dòng điện tới các tính chất của catot đồng, thực nghiệm điện phân được thực hiện ở mật độ dòng điện 200, 250, 300 và 350 A/m² trong 24 giờ. Sự thay đổi của phân cực anot theo thời gian với mật độ dòng điện khác nhau được thể hiện trong hình 5a. Có thể thấy không có sự thụ động xảy ra trong suốt quá trình điện phân tất cả các mật độ dòng. Các giá trị cực trị xuất hiện trong các đường cong ở đầu của quá trình có thể là do lớp oxit được hình thành trên bề mặt anot. Sự hình thành lớp oxit dẫn đến sự gia tăng phân cực. Sau khi hòa tan lớp oxit này, phân cực anot giảm về trạng thái ổn định. Việc giảm dần của phân cực anot trong quá trình điện phân có thể giải thích bằng sự hình thành một lớp bùn trên bề mặt anot, ức chế sự khuếch tán của các ion đồng từ anot.

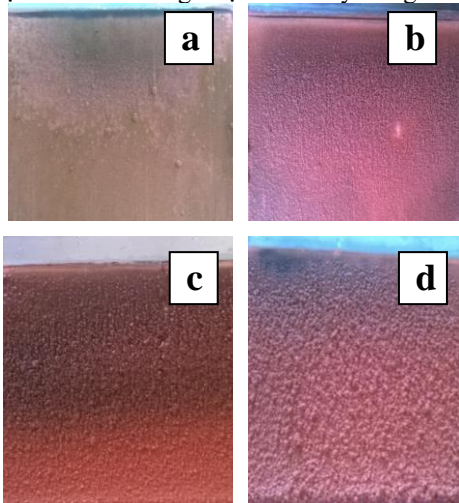


Hình 5. Phân cực anot và catot với mật độ dòng điện khác nhau.

Ảnh hưởng của mật độ dòng lên điện thế catot được trình bày trong hình 5b. Sự gia tăng mật độ dòng điện đã làm tăng sự phân cực catot. Tuy nhiên, sự thay đổi của phân cực catot chỉ đáng kể khi điện phân với mật độ dòng điện lớn. Có thể là do sự ảnh hưởng của hiện tượng giải phóng hydro trên bề mặt catot.

Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến chất lượng bề mặt được thể hiện trong hình 6. Có thể thấy bề mặt catot khi điện phân với mật độ dòng điện thấp phẳng và mịn hơn bề mặt catot khi điện phân với mật độ dòng lớn. Mật độ dòng điện càng cao thì kết tủa đồng càng nhanh, có thể dẫn tới sự tạo thành các hạt bột đồng bám vào catot làm cho catot có cấu trúc xốp. Mật độ dòng điện cao cũng có thể dẫn tới sự hình thành lớp bọt khí hydro trên bề mặt catot. Đồng kim loại sẽ kết tủa trên bề mặt các bọt khí hydro làm cho bề mặt catot bị xốp (Hình 6b, c, d).

Thay đổi nồng độ Cu^{2+} trong dung dịch điện phân cũng ảnh hưởng đến sự hình thành lớp kết tủa đồng trên catot. Ảnh hưởng của nồng độ Cu^{2+} hình thái học của catot đồng được trình bày trong hình 7.



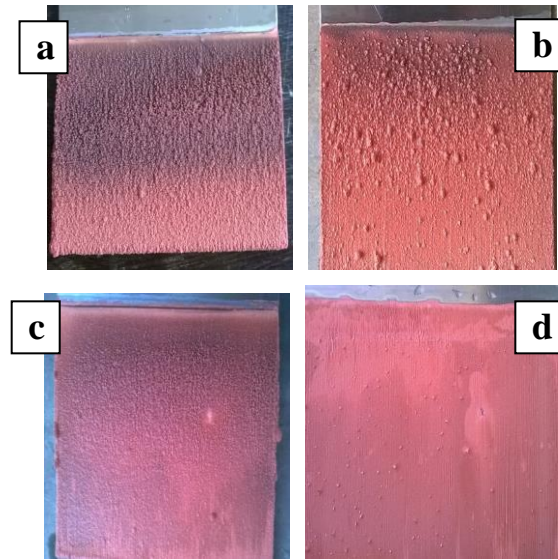
Hình 6. Ảnh bề mặt catot sau điện phân ở (a) 200, (b) 250, (c) 300 and (d) 350 A/m^2 .

Thay đổi nồng độ Cu^{2+} trong dung dịch điện phân cũng ảnh hưởng đến sự hình thành lớp kết tủa đồng trên catot. Ảnh hưởng của nồng độ Cu^{2+} hình thái học của catot đồng được trình bày trong hình 7.

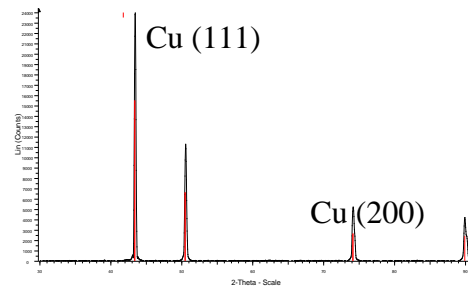
Có thể thấy, mẫu điện phân ở nồng độ Cu^{2+} thấp có bề mặt xốp (hình 7a, b, c). Khi tăng nồng độ Cu^{2+} bề mặt catot trở nên nhẵn hơn (hình 6d). Về cơ bản, tăng nồng độ Cu^{2+} sẽ làm tăng khả năng dẫn điện của dung dịch và cũng tạo ra lớp kết tủa ban đầu có độ che phủ tốt hơn trên bề mặt catot.

Độ sạch của đồng kết tủa trên bề mặt catot được phân tích bằng XRD, EDX và XRF. Giảm nhiễu xạ XRD thu được với đồng catot (hình 8) cho thấy chỉ có

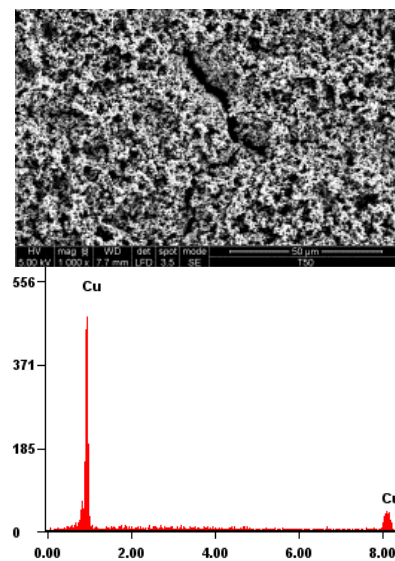
đồng kim loại trong kết tủa thu được. Các tạp chất với hàm lượng không đủ lớn để có thể xuất hiện trên giản đồ nhiễu xạ XRD.



Hình 7. Ảnh bề mặt catot sau điện phân với hàm lượng đồng trong dung dịch ban đầu bằng (a) 30, (b) 45, (c) 70 and (d) 90 g/l



Hình 8. Giảm nhiễu xạ XRD của đồng catot



Hình 9. Ảnh SEM và kết quả phân tích EDX tương ứng của mẫu đồng catot

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của đồng catot thu được khi điện phân mật độ dòng điện 300 A/cm² trong 24h (hình 9) cho thấy hình thái đặc trưng của đồng điện phân, đồng nhất và xốp. Phân tích EDS tương ứng chỉ cho thấy sự xuất hiện của đồng kim loại. Phân tích XRF cho kết quả độ sạch của đồng catot đạt 99,9%.

4. Kết luận

Các kết quả nghiên cứu cho thấy hoàn toàn có thể xử lý thu hồi đồng kim loại từ PCB thải với quy trình bao gồm 4 bước cơ bản: tiền xử lý (tháo rời các linh kiện điện tử, mài mòn và tách từ), thiêu và nấu đúc và cuối cùng là điện phân tinh luyện.

Sau quá trình thiêu ở nhiệt độ 750°C trong 45 phút và nghiền loại bỏ tro, mẫu kim loại thu được có hàm lượng đồng khoảng 68%.

Quá trình đúc anot và điện phân tinh luyện tăng độ sạch của đồng kim loại lên tới 99,9%. Bên cạnh đó, trong quá trình điện phân tinh luyện, mật độ dòng điện và nồng độ Cu²⁺ trong dung dịch điện phân ảnh hưởng không nhỏ đến tính chất của đồng điện phân.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và đào tạo trong khuôn khổ Đề tài B2016-BKA-30.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Heart S, International regulations and treaties on electronic waste (E-waste), *International Journal of Environmental Engineering*, 1(4): (2009) 335-351,.
- [2]. K. Huang, J. Guo, Z.M. Xu, Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in China, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 399–408.
- [3]. C.H. Lee, L.W. Tang, S.R. Popuri, A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching, *Waste Manage. Res.* 29 (2011) 677–685.
- [4]. A. Khaliq, M.A. Rhamdhani, G. Brooks, S. Masood, Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective, *Resources* 2 (2014) 152–179.
- [5]. Huo X, Peng L, Xu X, Zeng L Qiu B, Qi Z, Zhang B, Han D and Piao Z, Elevated blood lead levels of children in Guiyu, an electronic waste recycling town in China, *Environmental Health Perspectives*, 115(7): (2008) 1113-1117.
- [6]. Manhart A, International cooperation for metal recycling from waste electrical and electronic equipments – An assessment of the "best of two worlds" approach, *Journal of Industrial Ecology*, 15(1): (2010) 13-30.
- [7]. Darlymple I, Wright N, Kellner R, Banis N, Geraghty K, Goosey M and Light foot L, An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling, *Circuit world*, 33(2): (2007) 55-58.
- [8]. J. Li, Z. Xu, Y. Zhou, Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards, *J. Electrostat.* 65 (2007) 233–238.
- [9]. G. Liang, Y. Mo, Q. Zhou, Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles, *Enzyme Microb. Technol.* 47 (2010) 322–326.
- [10]. S. Ilyas, M.A. Anwar, S.B. Niazi, M.A. Ghauri, Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria, *Hydrometallurgy* 88 (2007) 180–188.
- [11]. F.-R. Xiu, F.-S. Zhang, Electrokinetic recovery of Cd, Cr, As, Ni, Zn and Mn from waste printed circuit boards: effect of assisting agents, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 191–196.
- [12]. S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, A. Imre-Lucaci, P. Ilea, Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation, *J. Hazard. Mater.* 273 (2014) 215–221.
- [13]. X. Wang, G. Gaustad, Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards, *Waste Manage.* 32 (2012) 1903–1913.
- [14]. Cui, J, Zhang L, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3): (2008) 228-256.
- [15]. Quinet P, Proost J, Van Lierde A, Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes, *Miner. Metall. Process.*, 22(1): (2005) 17-22
- [16]. Oishi T, Koyama K, Alan S, Tanaka M and Lee H, Recovery of high purity copper cathode from PCBs using ammoniacal sulfate or chloride solution, *Hydrometallurgy*, 89: (2007) 82-88.
- [17]. Masavetas I, Moutsatsou, Nikolaou, Spanou S, Zoikis-Karathanasis A, Pavlatou E A, Spyrellis N, Production of copper powder from PCBs by electrodeposition, *Global NEST Journal*, 11(2): (2009) 241 -247.