

XÂY DỰNG MÔ HÌNH TÁI CHẾ PHÉ LIỆU PHÍP ĐỒNG SẢN XUẤT ĐỒNG SUNFAT

Establish modeling of recycling copper clad laminate scrap and making copper sulfat

Kiều Quang Phúc*, Nguyễn Minh Đạt, Lê Thị Vân Anh, Vũ Hương Ly

Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim, 79 An Trạch, Đống Đa, Hà Nội

Email: kieuquangphuc@gmail.com, SĐT: 0968.316.991

TÓM TẮT

Bài báo xây dựng mô hình công nghệ tái chế phế liệu phíp đồng từ sản xuất bảng mạch điện tử để thu hồi đồng sunfat kết tinh và sản phẩm phụ là nhựa bakelit có thể tái chế. Phíp đồng phế liệu sau khi cắt nhỏ được hòa tách bằng axit H_2SO_4 dưới điều kiện oxi hóa để hòa tan đồng. Dung dịch đồng sunfat đậm đặc thu được tiến hành làm lạnh để kết tinh thu hồi đồng sunfat. Nhựa bakelit còn lại sau hòa tách được làm sạch bằng cách rửa với nước. Nhựa này sau đó có thể tận dụng làm chất độn để sản xuất một số vật dụng phổ biến như chậu hoa, vật liệu xây dựng.... Mô hình cho thấy một cách tái chế hiệu quả phế liệu phíp đồng, tận dụng tối đa các thành phần có giá trị qua đó hạn chế ô nhiễm môi trường và có vai trò thúc đẩy sản xuất bền vững trong ngành điện tử.

Từ khóa: Tái chế, phíp đồng, đồng sunfat

ABSTRACT

This article builds a technology model for recycling copper clad laminate scrap from production electronic circuit board to recover crystalline copper sulfat and its by-product, recyclable bakelite plastic. After being chopped, scrap copper is dissolved with H_2SO_4 acid under oxidizing conditions to dissolve the copper. The resulting concentrated copper sulfat solution is cooled to crystallize to recover the copper sulfat. The remaining bakelite resin after separation is cleaned by washing with water. This plastic can then be used as a filler to produce a number of common items such as flower pots and construction materials..... The model shows an effective method to recycle copper scrap, making the most of valuable components, thereby limiting environmental pollution and playing a role in promoting sustainable production in the electronics industry.

Keywords: Recycle, copper clad laminate, copper sulfat

1. Đặt vấn đề

Phíp đồng (*copper clad laminate*) là vật liệu cơ bản để chế tạo các bảng mạch điện tử (PCB). Cấu tạo chung của phíp đồng bao gồm các lớp dẫn điện là đồng kim loại dát mỏng được dán xen kẽ với các lớp cách điện tạo ra bằng sự phối hợp nhiều loại vật liệu khác nhau như: nhựa epoxy, vải sợi thủy tinh, nhựa bakelit, giấy, polyme...

Quá trình sản xuất bảng mạch từ phíp đồng gồm nhiều công đoạn, trong đó 15÷45% diện tích phíp đồng bị cắt bỏ dưới dạng là đầu mẩu thừa. Với sự phát triển mạnh mẽ của lĩnh

vực sản xuất các bảng mạch điện tử trong nước, lượng phế liệu phíp đồng theo đó cũng tăng nhanh. Ước tính lượng phíp đồng mà toàn quốc sản xuất năm 2020 vào khoảng 20 triệu m² tương đương khối lượng khoảng 60.000 tấn. Cùng với đó, lượng phíp đồng phế liệu sinh ra mỗi năm vào khoảng 15.000-20.000 tấn.

Tái chế hiệu quả phế liệu phíp đồng là một trong các yêu cầu cấp bách đặt ra để ngành sản xuất bảng mạch điện tử phát triển bền vững. Trên thế giới, phíp đồng phế liệu cùng với rác thải điện tử khác có thể được tái chế theo hai con đường là hỏa luyện và thủy luyện. Trong đó, phân tách cơ học là một công đoạn thường được áp dụng đầu tiên nhằm nâng cao hàm lượng kim loại trước khi tái chế. Hiện nay, phế liệu phíp đồng trong nước hầu hết mới được tái chế sơ qua bằng phương pháp phân tách cơ học đơn giản, hiệu quả phân tách còn thấp dẫn đến việc thu hồi kim loại tiếp theo gặp khó khăn và phần phi kim vẫn còn lẫn kim loại nặng nên chưa thể tái sử dụng.

Với các đặc điểm như: hàm lượng đồng tương đối cao (12÷20%); đồng tồn tại ở dạng sạch không bị lẫn với kim loại khác, phíp đồng phế liệu sinh ra từ quá trình sản xuất bảng mạch điện tử ở nước ta có thể trực tiếp việc sản xuất ra đồng sunfat bằng phương pháp thủy luyện. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tái chế phế liệu phíp đồng để sản xuất đồng sunfat kết tinh và xây dựng mô hình xử lý quy mô 2 tấn phế liệu phíp đồng mỗi mẻ áp dụng thử tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Ứng dụng Công nghệ, Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim.

2. Thực nghiệm

2.1. Xác định hàm lượng đồng

Do phíp đồng phế liệu chỉ gồm đồng kim loại tinh khiết và nhựa phíp do đó ta xác định hàm lượng đồng bằng phương pháp khối lượng. 500g mẫu được sấy khô, đem cân để xác định khối lượng đầu, sau đó tiến hành hòa tách bằng axit HNO₃ dư đến khi đồng trên phíp đồng tan hoàn toàn vào dung dịch. Lọc lấy phần nhựa phíp còn lại và rửa bằng nước để loại bỏ hoàn toàn dung dịch đồng sunfat sau đó đem sấy phần nhựa phíp, cân để xác định khối lượng cuối. Hàm lượng đồng được xác định bằng công thức:

$$(Khối\ lượng\ đầu\ (g) - Khối\ lượng\ cuối\ (g)) / (Khối\ lượng\ đầu\ (g)) \times 100\%$$

Qua đó hàm lượng đồng tính được là 17%

2.2. Xác định chế độ hòa tách phíp đồng

Hòa tách phíp đồng là quá trình hòa tan đồng kim loại trong môi trường axit với sự có mặt của tác nhân oxi hóa thường sử dụng là H₂O₂; sục không khí. Để thuận lợi cho việc kết tinh thu hồi đồng sunfat thì mục tiêu của công đoạn hòa tách là tạo ra được dung dịch đồng sunfat nồng độ cao. Hòa tách sử dụng dung dịch cái tuần hoàn sau khi kết tinh với nồng độ đồng là 70 g/l, ở nhiệt độ 20°C. Lựa chọn nồng độ đồng trong dung dịch khi kết thúc hòa tách là 130 g/l, pH = 2-3,5 và nhiệt độ hòa tách là 70°C. Qua đó ta tính toán phối liệu cho 1 mẻ hòa tách như sau:

- Thể tích dung dịch cái đồng sunfat ở 25°C, 70g/l Cu: 1000ml,
- Khối lượng phíp đồng phế liệu: 294g.

- Axit H₂SO₄ đặc bổ sung: 82g (dư 5% so với tính toán lý thuyết)

Nhiệt sử dụng trong quá trình hòa tách sử dụng nhiệt tự sinh ra do phản ứng của H₂O₂ và nhiệt cấp thêm từ bộ phận gia nhiệt ngoài. Tiến hành hòa tách trong điều kiện trong một số điều kiện khác nhau để so sánh chi phí và hiệu quả hòa tách, ta thu được kết quả như Bảng 2.1:

Bảng 2.1. So sánh hiệu quả của các chế độ hòa tách khác nhau.

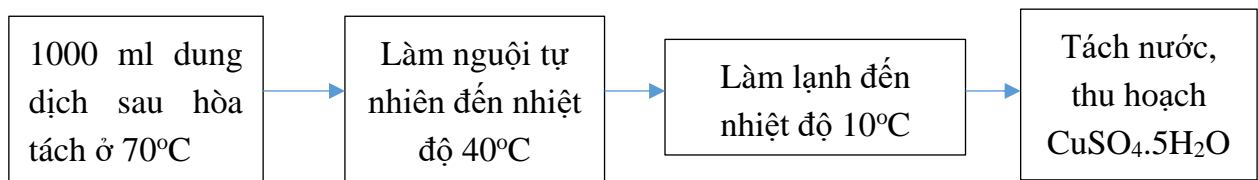
Chỉ tiêu công nghệ	Chế độ hòa tách		
	Chỉ sử dụng H ₂ O ₂	Chỉ sục không khí	Kết hợp H ₂ O ₂ và sục kk
Thời gian hòa tách (phút)	200	320	190
Tiêu thụ H ₂ O ₂ 50% (g)	160	-	60
Tiêu thụ điện năng tổng (W)	250	1700	460
Lượng nước bổ sung (ml)	45	280	97

Kết quả cho thấy chế độ hòa tách sử dụng kết hợp giữa H₂O₂ và sục oxi không khí cho phép tận dụng được những ưu điểm của cả hai phương pháp nói trên. Ở nhiệt độ thấp từ 40 ÷ 65°C, H₂O₂ có tác dụng oxi hóa nhanh, mạnh, nhiệt tự sinh ra là lớn đủ để gia nhiệt cho dung dịch mà chỉ phải cung cấp một lượng nhiệt nhỏ từ bên ngoài. Sau khi đạt khoảng 70°C, sục không khí được thay cho H₂O₂ trở thành tác nhân oxi hóa chính. Phản ứng oxi hóa lúc này xảy ra trực tiếp trên bề mặt các bong bóng không khí tiếp xúc với dung dịch. Thời gian hòa tách tổng thể được rút ngắn và hoàn thành trong khoảng 3 giờ. Lượng tiêu thụ H₂O₂ ra nhỏ, bằng 1,1 lần so với tính toán lý thuyết và lượng tiêu thụ điện năng cũng vừa phải. Do đó hòa tách kết hợp giữa H₂O₂ và không khí được lựa chọn để sản xuất đồng sunfat từ phíp đồng.

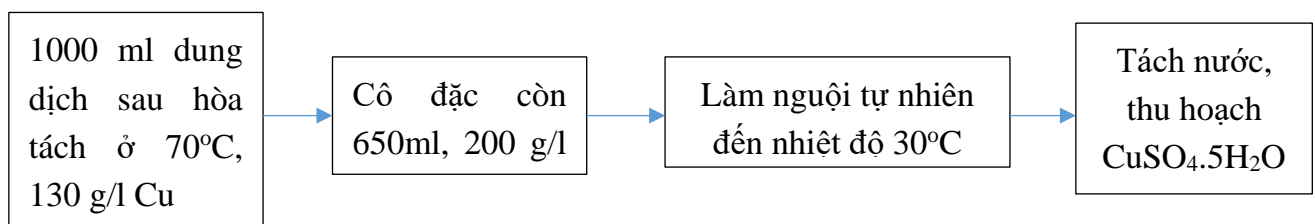
2.3. Xác định chế độ kết tinh đồng sunfat

Sau khi hòa tách và lọc thu được dung dịch đồng sunfat nồng độ 130 g/l ở nhiệt độ 70°C. Để kết tinh đồng sunfat trong điều kiện dung dịch đầu vào như trên có thể áp dụng phương pháp kết tinh làm lạnh trực tiếp đến nhiệt độ 10°C hoặc phương pháp cô đặc rồi kết tinh ở nhiệt độ thường. Đã thử nghiệm ở hai chế độ kết tinh theo chu trình như sau:

- Chế độ kết tinh làm lạnh trực tiếp:



- Chế độ kết tinh cô đặc và làm nguội đến nhiệt độ thường:



Bảng 2.2. So sánh chỉ tiêu của hai chế độ kết tinh đồng sunfat

Chỉ tiêu	Chế độ kết tinh làm lạnh trực tiếp	Chế độ kết tinh cô đặc và làm nguội đến nhiệt độ thường
Khối lượng đồng sunfat	265g	385g
Chất lượng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,12% Cu	25,03% Cu
Tiêu hao năng lượng	362 Wh/kg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	987 Wh/kg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Kết quả cho thấy 2 chế độ kết tinh đều cho chất lượng đồng sunfat đạt tiêu chuẩn thương mại (>35%Cu) tuy nhiên chế độ kết tinh làm lạnh có mức tiêu thụ năng lượng thấp hơn đáng kể. Do đó đối với kết tinh đồng sunfat lựa chọn chế độ kết tinh lạnh.



Hình 2.1. Sản phẩm đồng sunfat kết tinh

2.4. Xác định chế độ làm sạch nhựa phíp còn lại sau hòa tách và định hướng tái sử dụng

Sau hòa tách, nhựa phíp còn lại được lấy ra khỏi bể. Nhựa này vẫn bị bám dính bởi dung dịch đồng sunfat và axit dư. Với đặc tính độ thấm nước thấp của nhựa, phương pháp rửa bằng nước được lựa chọn để làm sạch nhựa này. Với tỉ lệ R/L = 1/6 cần 3 lần rửa để hạ được nồng độ đồng trong nhựa phíp đến yêu cầu là 100 ppm. Sau khi rửa, nhựa phíp được sấy khô. Nước rửa chứa một lượng nhỏ đồng được sử dụng lại bổ sung vào quá trình hòa tách.

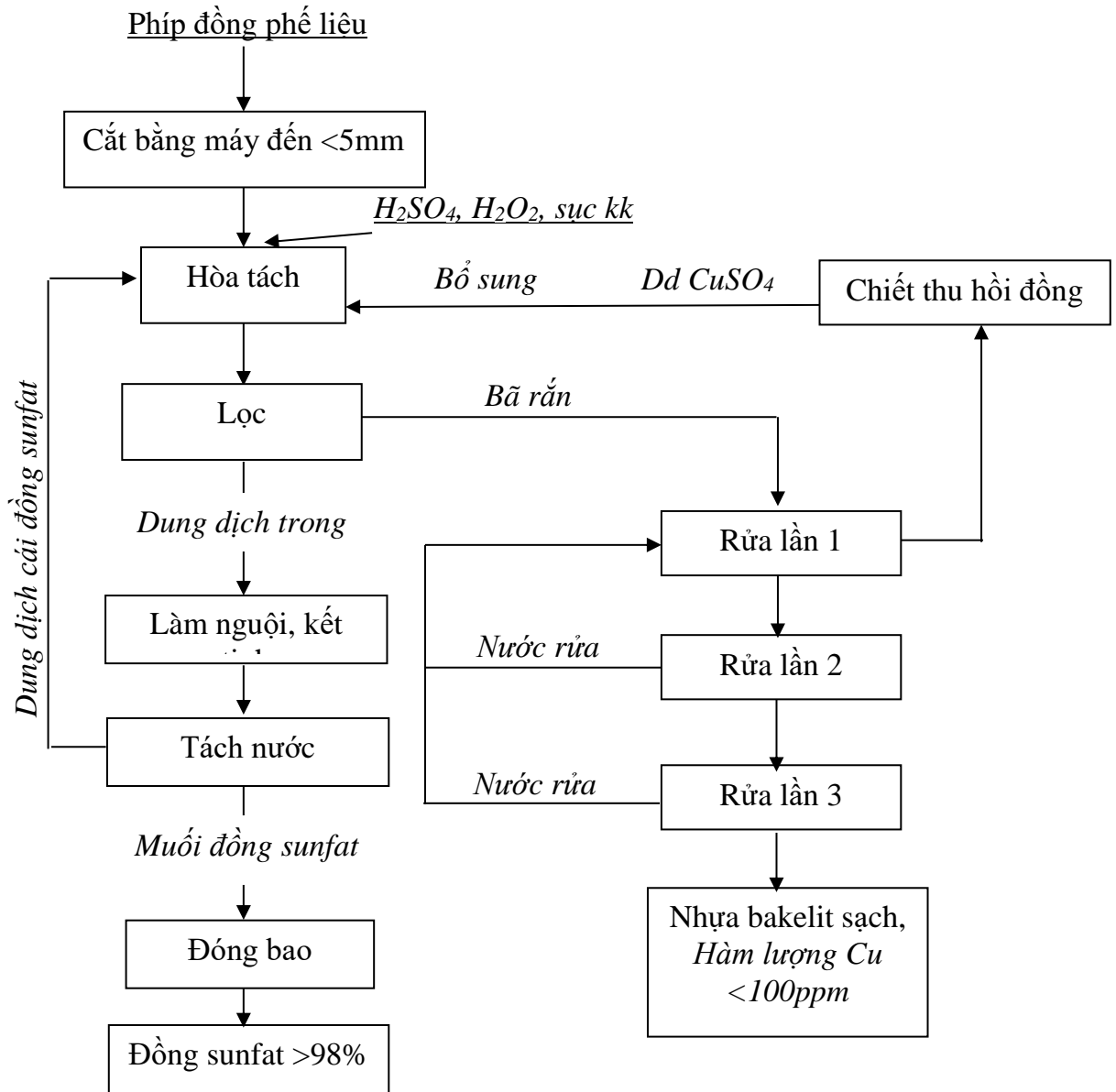


Hình 2.2. Nhựa phíp sau khi đã được rửa sạch

Nhựa phíp này có thể được nghiền nhỏ, tái sử dụng làm chất độn để chế tạo một số vật dụng composit như chậu cây cảnh, khay đựng hoặc một số loại gạch bê tông.

3. Sơ đồ công nghệ và áp dụng vào thực tế

Trên cơ sở kết quả thực nghiệm xác định chế độ hòa tách phế liệu phíp đồng và kết tinh thu hồi đồng sunfat. Sơ đồ công nghệ tái chế phế liệu phíp đồng được xây dựng như sau:



Hình 3.1: Sơ đồ công nghệ tái chế phế liệu phíp đồng sản xuất đồng sunfat kết tinh

Một mô hình tái chế quy mô 2 tấn phế liệu phíp đồng đã được triển khai áp dụng vào thực tế theo sơ đồ công nghệ nêu trên. Địa điểm triển khai mô hình là Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Ứng dụng Công nghệ, Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim tại địa chỉ km2 đường Phan Trọng Tuệ, Thanh Trì, Hà Nội. Kết quả của áp dụng vào sản xuất bước đầu cho thấy mô hình có tính khả thi, sản phẩm đồng sunfat được thị trường trong nước tiếp nhận, lợi nhuận thu được trung bình đạt 3,4 triệu đồng cho mỗi tấn phế liệu phíp đồng.

4. Kết luận

Phế liệu phíp đồng sinh ra trong chế tạo bảng mạch điện tử chứa khoảng 17% Cu còn lại là nhựa bakelit có đặc tính là độ thấm nước rất nhỏ và trơ với các tác nhân hóa học. Phế liệu phíp đồng đã được nghiên cứu tái chế theo quy trình thủy luyện gồm hòa tách và kết tinh để thu hồi đồng sunfat. Nhựa bakelit còn lại được rửa để làm sạch.

Đối với quá trình hòa tách đồng từ phíp tốt nhất là sử dụng phương pháp hòa tách kết hợp giữa H_2O_2 và sục không khí để tối ưu về mặt thời gian hòa tách cũng như tiêu hao hóa chất và năng lượng. Đối với quá trình kết tinh đồng sunfat có thể sử dụng hai phương pháp kết tinh là kết tinh lạnh và phương pháp cô bay hơi kết hợp với làm nguội tự nhiên. Cả hai phương pháp đều sản phẩm đồng sunfat đạt chất lượng. Tuy nhiên, phương pháp kết tinh lạnh tiêu thụ năng lượng nhỏ hơn. Nhựa bakelit sau khi hòa tách có thể dễ dàng làm sạch bằng cách rửa 3 lần với nước để đạt tiêu chuẩn làm chất độn trong chế tạo vật liệu composit.

Mô hình tái chế phế liệu phíp đồng theo phương pháp thủy luyện để thu hồi đồng dưới dạng đồng sunfat đã được áp dụng vào thực tế cho thấy có nhiều ưu điểm hơn về mặt hiệu quả kinh tế cũng như giảm thiểu ảnh hưởng đến môi trường so với các phương pháp tái chế hiện hành do đó, cần được khuyến khích phát triển và nhân rộng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Xuân Khuông, Trương Ngọc Thận. Sách “*Lý thuyết các quá trình luyện kim*”, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, 1997.
- [2] Nguyễn Thị Như Hoa (2006), *Nghiên cứu quy trình công nghệ xử lý thu hồi đồng từ bản mạch điện tử thải bỏ*, luận văn thạc sĩ hóa học môi trường – Đại học quốc gia Hà Nội.
- [3] Nguyễn Bin. Sách “*Các quá trình, thiết bị trong công nghệ hóa chất và thực phẩm*”, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, 2008.
- [4] Long Hoang Le (2008), *Separation of copper from Precious Metals in Waste Mobile Phone Printed Circuit Boards (PCBs)*, Master Thesis Resource Recycling university of technology.
- [5] Md Fazlul Bari, Mst. Noorzahan Begum, Shamsul Baharin Jamaludin and Kamarudin Hussin (2007), *Selective leaching for the recovery of copper from PCB*, School of Materials Engineering University Malaysia Perlis, 02600 Arau, Malaysia.
- [6] Kazuya Koyama, Mikiya Tanaka and Jae-chunLee (2006), *Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution*, Materials Transactions, Vol.47, No.7, pp 1788 -1792.