

# TÁCH ĐỒNG TỪ NƯỚC ĐỒNG CLORUA THẢI CỦA SẢN XUẤT BẢNG MẠCH ĐIỆN TỬ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT LY LỎNG – LỎNG

## Separation of copper from copper chloride etching solution by liquid-liquid extraction method

Kiều Quang Phúc\*, Đỗ Văn Quảng, Nguyễn Chu Bảo Long  
Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim, 79 – An Trạch, Đống Đa, Hà Nội  
\*Email: [kieuquangphuc@gmail.com](mailto:kieuquangphuc@gmail.com); Điện thoại: 0968316991

### TÓM TẮT

*Công đoạn ăn mòn phíp đồng để sản xuất bảng mạch điện tử thường sinh ra chất thải là dung dịch chứa đồng clorua và axit HCl dư. Nghiên cứu này thực hiện tách chọn lọc đồng từ nguồn nguyên liệu này sử dụng phương pháp chiết ly lỏng – lỏng. Chất chiết nhóm aldoxim tên thương mại là Acorga M5640 và dung môi pha loãng là dầu hỏa được sử dụng để tách đồng. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết như: pH dung dịch, nồng độ chất chiết, nồng độ đồng trong dung dịch, thời gian khuấy tiếp xúc được nghiên cứu. Kết quả cho thấy quá trình chiết tách đồng đạt hiệu quả trong phạm vi  $pH \geq 1$ . Khả năng hấp thụ đồng của pha hữu cơ tăng khi tăng nồng độ chất chiết và đạt cực đại ở nồng độ 25% theo thể tích. Nồng độ của đồng trong dung dịch ban đầu cũng được xác định vào khoảng 10 g/l là thuận lợi nhất cho quá trình chiết. Quá trình chiết xảy ra rất nhanh, chỉ trong 60s khuấy tiếp xúc hiệu suất chiết đã đạt khoảng 96%, dung dịch sau chiết chỉ còn 0,36 g/l Cu.*

### ABSTRACT

*The process of electronic circuit board manufacture often produces an etching solution containing copper chloride and acid hydrochloric. This study performed selective separation of copper from the etching solution using the liquid-liquid extraction method. An aldoxime extractant, trade name Acorga M5640 and diluent is kerosene, was used to separate copper. Some parameters affecting the extraction process such as solution pH, extract concentration, copper concentration in solution, and contact stirring time were studied. The results show that copper extraction is efficient in  $pH \geq 1$ . The copper absorption capacity of the organic phase increases with increasing concentration of extract and is maximum at 25% by volume. The concentration of copper in the feed solution was determined at 10 g/l which was the most favourable for the extraction. The extraction was very quick, in 60 seconds of contact, the extraction efficiency was about 96%, and the solution after extraction was only 0,36 g/l Cu.*

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Đồng là một kim loại có vai trò quan trọng trong xã hội loài người. Nhu cầu đồng kim loại của thế giới ngày càng tăng cao. Theo dự báo, tới năm 2050 nguồn cung đồng kim loại sẽ không còn đáp ứng được nhu cầu sử dụng [1]. Với sự suy giảm ngày một tăng lên của các khoáng sản chứa

đồng và các vấn đề ô nhiễm môi trường liên quan trong quá trình sản xuất đồng kim loại thì việc tăng cường nghiên cứu, phát triển công nghệ sản xuất đồng từ các nguồn nguyên liệu thứ cấp đang là vấn đề được quan tâm ở khắp nơi trên thế giới.

Ở Việt Nam những năm gần đây ghi nhận sự phát triển bùng nổ của ngành sản

xuất bảng mạch điện tử. Trong đó, công đoạn in, khắc các đường mạch lên phíp đồng thường sinh ra nước thải đồng clorua có chứa  $100 \div 170$  g/l Cu. Trung bình sản xuất mỗi mét vuông bảng mạch sinh ra từ  $1,5 \div 2,5$  lít nước thải này và năng lực sản xuất bảng mạch ở nước ta hiện nay khoảng 10 triệu m<sup>2</sup>/năm cho thấy đây là một nguồn nguyên liệu thứ cấp hiệu quả để sản xuất đồng kim loại.

Đồng trong dung dịch clorua thải có thể được thu hồi bằng nhiều phương pháp như xi măng hóa, điện phân, kết tủa oxit, chiết ly [3-7]. Trong đó, chiết ly kết hợp với điện phân thu hồi (SX-EW) là phương pháp hiện được cho là tốt nhất để xử lý nước thải chứa đồng trong lĩnh vực sản xuất điện tử [8-10].

Phương pháp SX-EW sử dụng pha hữu cơ (pha nhẹ) có hòa tan chất chiết để hấp thụ đồng từ dung dịch thải. Đồng trong pha nhẹ sau đó được giải chiết vào dung dịch sunfat để điện phân thu hồi đồng kim loại. Phương pháp này cho phép thu hồi đồng từ nhiều loại nguyên liệu như quặng đồng oxit nghèo, phế liệu chứa đồng, dung dịch đồng thải... ở bất kỳ quy mô nào. Thủy luyện đồng trong đó có áp dụng công đoạn SX-EW hiện đang sản xuất khoảng 20% tổng sản lượng đồng của thế giới [8,9].

Trong nghiên cứu này, đồng kim loại được nghiên cứu chiết tách ra khỏi dung dịch thải chứa đồng thải ra từ dây chuyền sản xuất bảng mạch điện tử. Quá trình chiết sử dụng chất chiết thuộc nhóm aldoxime với tên thương mại là Acorga M5640 của hãng CYTEC (Mỹ) và dung môi dầu hỏa. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình chiết như pH của dung dịch đưa vào chiết, nồng độ chất chiết trong pha hữu cơ, nồng độ đồng trong dung dịch ban đầu cũng như thời gian chiết đã được nghiên cứu.

## 2. THỰC NGHIỆM

Dung dịch ăn mòn thải có chứa đồng được lấy từ dây chuyền sản xuất bảng mạch điện tử của Công ty cổ phần sản xuất điện tử Thành Long (tỉnh Bắc Ninh). Kết quả phân tích một số thành phần trong dung dịch

được trình bày trong bảng 1. Dung dịch ăn mòn thải chứa đồng được pha loãng bằng nước cất để điều chỉnh nồng độ đồng và sử dụng CaCO<sub>3</sub> dạng bột để điều chỉnh đến pH mong muốn.

Pha hữu cơ sử dụng trong quá trình chiết ly được tạo thành bằng cách hòa tan chất chiết Arcoga M5640 trong dung môi dầu hỏa.

*Bảng 1. Thành phần hóa học của dung dịch đồng clorua thải*

STT	Thành phần	Hàm lượng, g/l
1	Cu	101,48
2	HCl	60,22
3	Al	0,097
4	Ca	0,264
5	Fe	0,035
6	Pb	0,051
7	Zn	0,047

Quá trình chiết ly được thực nghiệm trong cốc thủy tinh với hệ thống khuấy cơ học. Pha hữu cơ cùng với dung dịch được cho vào cốc thủy tinh với tỉ lệ 1/1 về thể tích. Hỗn hợp được khuấy đều trong suốt quá trình chiết. Sau khi chiết, hỗn hợp được đổ vào phễu chiết thủy tinh để lắng và tách pha. Nồng độ đồng trong dung dịch được xác định bằng phương pháp chuẩn độ tạo phức sử dụng EDTA và chất chỉ thị PAN.

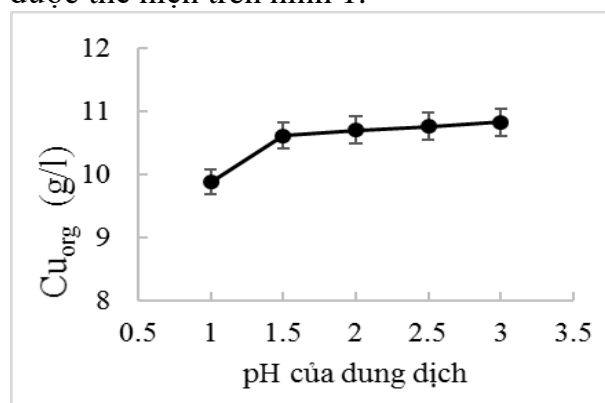
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch tới quá trình chiết

Trước tiên, thực nghiệm chiết ly được tiến hành với dung dịch đầu vào không điều chỉnh pH để xác định khả năng hấp phụ đồng của pha hữu cơ trong môi trường axit. Dung dịch ăn mòn thải ban đầu có chứa 60,22 g/l HCl và 101,48 g/l Cu được đưa vào chiết ly cùng với pha hữu cơ là dầu hỏa có chứa 25% thể tích chất chiết Acorga M5640. Tỉ lệ dung dịch/pha hữu cơ là 1/1 và thời gian chiết ly 05 phút ở tốc độ khuấy là 300 vòng/phút.

Kết quả cho thấy đồng trong dung dịch gần như không đi vào pha hữu cơ. Hàm lượng đồng trong pha hữu cơ chỉ đạt 1,98 g/l. Hàm lượng axit quá cao (hay pH của dung dịch ban đầu rất thấp) có thể ảnh hưởng xấu tới quá trình chiết. Do đó, điều chỉnh pH dung dịch là cần thiết để nâng cao hiệu quả của quá trình chiết.

Các thí nghiệm tiếp theo khảo sát ảnh hưởng của pH của dung dịch trước trước khi đưa vào chiết thay đổi từ pH = 1 tới pH = 3. Dung dịch sau khi đã điều chỉnh đến pH mong muốn bằng bột đá vôi được đưa vào chiết ly với pha hữu cơ chứa 25% chất chiết, tỉ lệ dung dịch/pha hữu cơ là 1/1, thời gian chiết ly 05 phút. Các kết quả đạt được thể hiện trên hình 1.

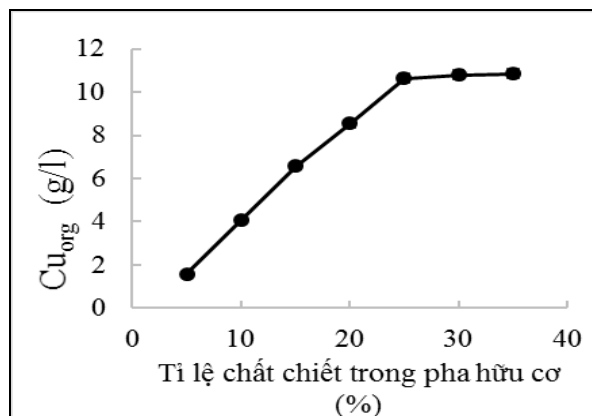


Hình 1. Ảnh hưởng của pH dung dịch tới lượng đồng hấp thụ vào hữu cơ (Cu<sub>org</sub>).

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi pH của dung dịch tăng thì lượng đồng hấp thụ vào pha hữu cơ thay đổi rõ rệt so với khi không điều chỉnh pH. Quá trình chiết đạt hiệu quả cao với pH dung dịch đồng clorua ban đầu là 1,5 ÷ 2. Nồng độ đồng của pha hữu cơ chứa 25% Acorga M5640 sau khi chiết đạt >10 g/l.

### 3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ chất chiết trong pha hữu cơ

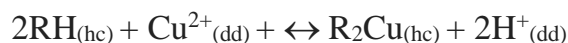
Tỉ lệ chất chiết trong pha hữu cơ được khảo sát thay đổi từ 5 ÷ 35% thể tích. Các điều kiện thực nghiệm khác gồm: hàm lượng đồng trong dung dịch đầu vào là 101,48 g/l; pH = 1,5; tỉ lệ thể tích dung dịch/pha hữu cơ là 1/1; tốc độ khuấy 300 vòng/phút và thời gian chiết là 05 phút. Kết quả thu được thể hiện trên hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của tỉ lệ chất chiết tới lượng đồng hấp thụ vào hữu cơ.

Kết quả cho thấy lượng đồng được pha hữu cơ hấp thụ tăng tuyến tính với tỉ lệ chất chiết khi tỉ lệ chất chiết thay đổi trong phạm vi 5 ÷ 25%. Khả năng hấp thụ đồng của chất chiết M5640 được xác định trung bình khoảng 0,43 g/l Cu cho mỗi 1% thể tích chất chiết trong pha hữu cơ.

Khi tăng tiếp tỉ lệ chất chiết lên cao hơn thì lượng đồng hấp thụ vào pha hữu cơ gần như không đổi. Nguyên nhân là do nồng độ H<sup>+</sup> trong dung dịch khi chiết đã tăng đạt đến trạng thái cân bằng của phản ứng:



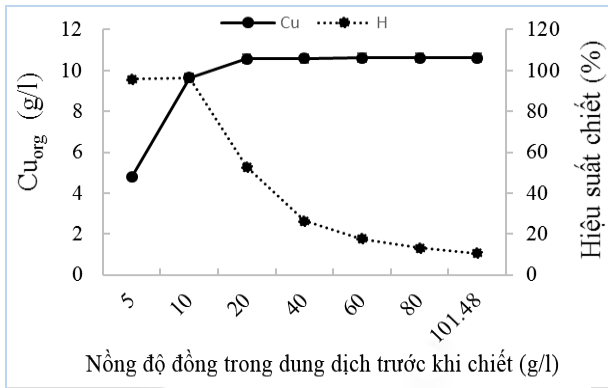
[RH: ký hiệu của chất chiết aldoxime]

Nồng độ axit trong dung dịch tăng cao đã cản trở sự hấp thụ thêm đồng của chất chiết. Như vậy để đạt hiệu quả chiết cao và hạn chế lãng phí chất chiết thì tỉ lệ chất chiết trong pha hữu cơ chỉ sử dụng ≤25%.

### 3.3. Ảnh hưởng của nồng độ Cu trong dung dịch tới quá trình chiết

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đồng trong dung dịch, quá trình chiết được tiến hành chiết với các dung dịch có nồng độ đồng ban đầu khác nhau. Các dung dịch này được chế tạo bằng cách pha loãng dung dịch đồng clorua ban đầu (chứa 101,48 g/l Cu) bằng nước sạch.

Các thông số khác của quá trình chiết được cố định trước: pha hữu cơ chứa 25% chất chiết, tỉ lệ thể tích dung dịch/pha hữu cơ là 1/1, tốc độ khuấy 300 v/p và thời gian chiết là 05 phút. Các kết quả thu được thể hiện trên hình 3.



**Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ đồng trong dung dịch ban đầu tới lượng đồng hấp thụ vào pha hữu cơ**

Kết quả cho thấy lượng đồng được pha hữu cơ hấp thụ tăng mạnh khi tăng hàm lượng đồng trong dung dịch từ 5g/l lên 10g/l. Giới hạn hấp thụ đồng của pha hữu cơ chứa 25% chất chiết nằm trong khoảng 10 ÷ 20g/l Cu. Kể từ nồng độ đồng trong dung dịch ban đầu là 20 g/l trở lên thì sau khi chiết dung dịch vẫn còn dư nhiều đồng và hiệu suất chiết do đó thấp. Để đạt được lượng đồng chuyển vào pha hữu cơ cao và sau khi chiết dung dịch thải còn ít đồng thì nồng độ đồng trong dung dịch ban đầu thích hợp nhất là 10 g/l. Hiệu suất chiết trong trường hợp này đạt được khoảng 96% với dung dịch thải sau khi chiết chỉ còn chứa 0,36 g/l Cu.

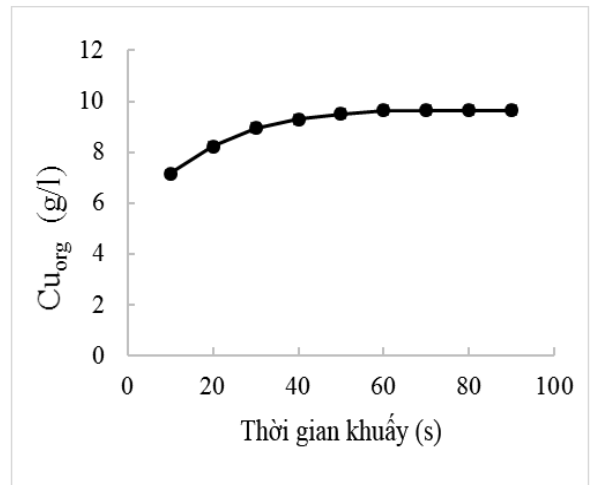
### 3.4. Ảnh hưởng của thời gian chiết

Thời gian chiết là thời gian khuấy động để pha hữu cơ và dung dịch phân tán với nhau, xảy ra tiếp xúc hiệu quả giữa các hạt chất chiết và dung dịch.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian khuấy, các thông số khác được cố định khi chiết ly gồm: dung dịch ban đầu 10 g/l Cu, pH = 1,5; pha hữu cơ chứa 25% chất chiết; tỉ lệ thể tích dung dịch/pha hữu cơ là 1/1; tốc độ khuấy 300 v/p và thời gian khuấy được thay đổi từ 10 đến 90s. Kết quả thu được được trình bày trên hình 4.

Kết quả cho thấy chỉ với khoảng thời gian khuấy rất ngắn (10s) hiệu suất chiết đã đạt khoảng 70%. Hiệu suất chiết đạt mức lớn nhất (96%) sau khoảng 60s. Như vậy, quá trình chiết xảy ra rất nhanh hay thời

gian cần thiết để phần lớn đồng trong dung dịch chuyển vào pha hữu cơ là rất ngắn. Đây cũng là một trong những ưu điểm lớn khi sử dụng chất chiết M5640.



**Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian chiết đến lượng đồng hấp thụ vào pha hữu cơ**

## 4. KẾT LUẬN

Nước thải chứa đồng clorua trong sản xuất bảng mạch điện tử đã được nghiên cứu chiết ly tách đồng thành công bằng chất chiết Acorga M5640. Quá trình chiết thực hiện ở điều kiện pH dung dịch ban đầu khoảng 1,5; pha hữu cơ gồm là 25% thể tích Acorga M5640 và 75% thể tích còn lại là dầu hỏa; hàm lượng đồng trong dung dịch ban đầu là 10 g/l và thời gian chiết >60s. Đã cho thấy hiệu suất chiết đạt 96% với 9,6/10 g/l Cu trong dung dịch ban đầu chuyển vào pha hữu cơ, dung dịch còn lại sau khi chiết chứa 0,36 g/l Cu.

Các số liệu cho thấy chiết tách đồng từ nước thải chứa đồng clorua trong sản xuất bảng mạch điện tử đạt hiệu quả tương tự như quá trình chiết đồng từ môi trường sunfat. Bước tiếp theo để thu hồi đồng là giải chiết để chế tạo dung dịch đồng sunfat và điện phân cần được tiếp tục nghiên cứu.

## TÀI LIỆU TRÍCH DẪN

- [1] Elshkaki, A., Graedel, T.E., Ciacci, L., Reck, B.K., Copper demand, supply, and associated energy use to 2050. *Glob. Environ. Chang.* 39 (2016) 305–315.
- [2] Zhang, L., Cai, Z., Yang, J., Yuan, Z., Chen, Y., The future of copper in China—a perspective based on analysis of copper flows and stocks. *Sci. Total Environ.* 536, (2015) 142–149.
- [3] Tadeusz, S., Malgorzata, O., Stefania, N.Z., Copper recovery by the cementation method. *Hydrometallurgy* 47 (1997) 69–90.
- [4] Won, C.W., Kang, Y., Sohn, H.Y., Chun, B.S., Recovery of copper from a-etchant solution by electrowinning and cementation. *Metall. Trans.* 24B (1993) 192–197.
- [5] Miho, U., Noriyuki, M., Akitsugu, O., Recovery of ammonia and nitrate ion from ammonium nitrate in waste water by steam distillation adding lead (II) oxide. *Hydrometallurgy* 45 (1997) 239–247.
- [6] Alguacil, F.J., Recovery of copper from ammoniacal/ammonium carbonate medium by LIX 973N. *Hydrometallurgy* 52 (1999) 55–61.
- [7] Jandova, J., Stefanova, T., Niemczykova, R., Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic sludges. *Hydrometallurgy* 57 (2000) 77–84.
- [8] Kobayashi T1, Kano K, Suzuki T, Kobayashi A. *A novel technology for on-site cupric oxide recovery from cupric chloride etchant waste*, *Water Science & Technology* (2011) 416-422.
- [9] Jianming Lu, David Bruce Dreisinger. *Solvent extraction of copper from chloride solution*, *Hydrometallurgy* 137 (2013) 13-17.
- [10] G. Kyuchoukov, Y. Mihaylov. *A novel method for recovery of copper from hydrochloric acid solution*, *Hydrometallurgy* 27 (1991) 361-369.

**Nguồn: Tuyển tập báo cáo “Hội nghị Khoa học Công nghệ Tuyển khoáng toàn quốc lần thứ VI”.**