

**MÔ HÌNH HÓA QUY TRÌNH HÒA TÁCH THU HỒI THIẾC,
CHÌ TỪ BẢN MẠCH IN THIẾT BỊ ĐIỆN TỬ GIA DỤNG THẢI BẰNG
PHƯƠNG PHÁP QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM**

Đến tòa soạn 11 - 3 - 2014

Hà Vĩnh Hưng, Huỳnh Trung Hải

Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

**MODELING OF LEACHING PROCESS OF TIN AND LEAD FROM PRINTED
CIRCUIT BOARDS OF DISCARDED HOUSEHOLD APPLIANCES**

This paper presents the results of the reseach on leaching of tin and lead in hydrochloric acid media by method of experimental planning of general linear model. The research resultsshow that modelings are very good with excellent predictive power. Throughtworegression models, theinteractionsbetweenfactors ofhydrochloricacidconcentration, ratioof solid/liquid, reaction temperatureandleachingtimeas well astheir influenceson leaching performance were evaluated.Theoptimalconditionsof 6MHClacidconcentration,160g/L ratio ofsolid/liquid, temperature60°Candreactiontime150min alsoweredetermined. Leaching performance of tinandleadobtainedunder these conditionsis91.6% and81.4%, respectively.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, sản phẩm thiết bị điện, điện tử ngày càng gia tăng về số lượng và tuổi thọ ngày càng giảm; là một thách thức lớn đối với môi trường về lượng chất thải. Bản mạch in (PCBs) có thành phần rất đa dạng, chứa nhiều kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường khi thải bỏ không phù hợp. Hàm lượng trung bình của Sn và Pb tương ứng khoảng 1,0 – 5,28% và 0,99 – 4,19% [1]. Vì vậy,

PCBs là chất thải nguy hại khi thải bỏ không phù hợp nhưng cũng có thể được xem như một nguồn tài nguyên "thứ cấp". Trong những thập kỷ qua, các nghiên cứu tái chế chất thải điện tử bằng phương pháp thủy luyện được các nhà khoa học quan tâm. Barakat M.A [2] đã nghiên cứu hòa tách Zn, Sn và Pb từ xỉ hàn kẽm bằng H_2SO_4 và HCl. Myerson và Cudahy [3] đã nghiên cứu thu hồi Zn, Cu, Pb, Sn và Cd bằng cách hòa tách với

axit H_2SO_4 và trung hòa dung dịch axit với $Zn(OH)_2$ nhằm kết tủa thu hồi kim loại. Ở nghiên cứu trước [4], thiếc và chì có trong bản mạch in (PCBs) của thiết bị điện tử thải được hòa tách bằng HCl, chì được thu hồi trong kết tủa $PbCl_2$, còn thiếc được thu hồi dưới dạng SnO_2 . Kết quả nghiên cứu đưa ra một số kết luận khả quan như hiệu suất hòa tách lớn, tốc độ nhanh. Tuy nhiên các nghiên cứu đó được tiến hành chỉ dựa vào ý kiến chủ quan của người nghiên cứu để chọn hướng nghiên cứu. Kết quả của các nghiên cứu chỉ cho phép tìm kiếm các mối phụ thuộc giữa thông số đánh giá và các yếu tố ảnh hưởng một cách riêng biệt theo từng yếu tố nên không kết luận chặt chẽ về mức độ ảnh hưởng của từng yếu tố trong mỗi tác động qua lại giữa chúng.

Phát triển ý tưởng của nghiên cứu trước, nghiên cứu này thực hiện quá trình hòa tách thiếc và chì từ PCBs trong HCl bằng phương pháp mô hình hóa thực nghiệm thông qua phương pháp kế hoạch hóa thực nghiệm và thống kê toán học. Từ đó, đánh giá được vai trò tác động qua lại lẫn nhau của các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hòa tách, đồng thời xác định điều kiện tối ưu để hòa tách thiếc và chì.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

PCBs sử dụng trong nghiên cứu này được tháo dỡ từ tivi (39%), DVD (20%), máy tính (41%); xử lý sơ bộ bằng các quá trình cắt, nghiền, tách từ để loại bỏ sắt. Thành phần các kim loại chủ yếu của mẫu nghiên cứu được trình bày trong

bảng 1. Các hóa chất thí nghiệm và phân tích được sử dụng thuộc loại tinh khiết.

Bảng 1. Thành phần các kim loại chủ yếu trong mẫu nghiên cứu

Kim loại	Đồng	Thiếc	Chì
Hàm lượng (%) khối lượng	25,5	4,87	2,8

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Các thí nghiệm được tiến hành trong bình phản ứng dung tích 500 mL, được sục khí nitơ để đuổi khí ôxy trước khi bắt đầu thí nghiệm, duy trì tốc độ khuấy trộn 200 vòng/phút, nhiệt độ được ổn định bằng máy điều nhiệt. Sau mỗi thí nghiệm, phần bã rắn PCBs còn lại được lọc, rửa và chia làm 2 phần bằng nhau. Một phần ngâm chiết trong dung dịch axit HNO_3 5% để phân tích hàm lượng chì còn lại. Một phần được ngâm chiết trong axit HCl đậm đặc để phân tích hàm lượng thiếc còn lại. Nồng độ của các kim loại trong dung dịch được xác định bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS, Perkin Elmer AA800).

Các thí nghiệm được xây dựng theo phương pháp quy hoạch thực nghiệm kế hoạch bậc một hai mức tối ưu toàn phần. Hàm mục tiêu là hiệu suất hòa tách của thiếc và chì, có 4 biến độc lập (nồng độ HCl, tỷ lệ rắn/ lỏng, nhiệt độ và thời gian hòa tách). Giá trị thực và giá trị mã hóa được trình bày ở bảng 2. Kế hoạch gồm 16 thí nghiệm ở “nhân” và 3 thí nghiệm tại tâm (bảng 3).

Bảng 2. Các mức của các yếu tố ảnh hưởng

Các yếu tố ảnh hưởng	Ký hiệu	Mức của các yếu tố		
		-1	0	1

Nồng độ HCl (M)	x ₁	4	5	6
Tỷ lệ rắn/lỏng (g/l)	x ₂	100	130	160
Nhiệt độ (°C)	x ₃	60	75	90
Thời gian (phút)	x ₄	50	100	150

Cực trị của hàm hồi quy thu được thông qua kế hoạch thực nghiệm được xác định bằng phương pháp leo dốc theo bề mặt biểu diễn (phương pháp Box - Wilson) [5]. Công cụ hỗ trợ cho việc giải bài toán mô hình hóa và tối ưu hóa các điều kiện thực nghiệm được sử dụng là phần mềm Modde 5.0 của Công ty Umetrics (Thụy Điển).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định hàm hồi quy của hiệu suất hòa tách thiếc và chì

Mô hình hồi quy đa thức của hiệu suất hòa tách thiếc và chì được biểu diễn theo biến mã hóa không thứ nguyên có dạng phương trình (1) [5]:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^4 b_j x_j + \sum_{j,u=1(j \neq u)}^4 b_{ju} x_j x_u \quad (1)$$

Trong đó, y – hiệu suất hòa tách của thiếc, chì (%); x_j, x_u (j, u = 1 - 4) tương ứng là giá trị mã hóa (từ -1 đến 1) của nồng độ axit HCl, tỷ lệ rắn/lỏng, nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng; b₀, b_j, b_{ju} (j, u = 1 - 4) là các hệ số hồi quy của mô hình thống kê.

Từ kết quả thí nghiệm và tính toán (bảng 3), hiệu suất hòa tách thiếc và chì của các thí nghiệm được nhập vào phần mềm MODDE 5.0 nhằm tương thích hóa mô hình bởi phương pháp hồi quy tuyến tính đa biến. Sau khi kiểm tra tính có nghĩa của các hệ số theo tiêu chuẩn Student, phương trình hồi quy mô tả hiệu suất hòa tách thiếc và chì được biểu diễn theo phương trình (2) và (3) tương ứng.

Bảng 3. Kế hoạch thực nghiệm và kết quả

	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y _{Pb}	y _{Sn}
1	-1	-1	-1	-1	36,6	45,1
2	1	-1	-1	-1	53,4	68,3
3	-1	1	-1	-1	19,9	30,4
4	1	1	-1	-1	52,4	71,5
5	-1	-1	1	-1	63,8	67,2
6	1	-1	1	-1	66,8	88,7
7	-1	1	1	-1	39,0	83,5
8	1	1	1	-1	80,9	82,0
9	-1	-1	-1	1	60,0	53,4
10	1	-1	-1	1	76,0	80,8
11	-1	1	-1	1	71,5	74,2
12	1	1	-1	1	76,6	92,7
13	-1	-1	1	1	76,9	71,7
14	1	-1	1	1	81,6	74,4
15	-1	1	1	1	54,7	71,1
16	1	1	1	1	72,7	75,6
17	0	0	0	0	71,8	79,6
18	0	0	0	0	69,6	70,8
19	0	0	0	0	67,2	71,7

$$\hat{y}_{\text{thiếc}} = 71,19 + 8,58x_1 + 6,12x_3 - 5,2x_1x_3 - 7,16x_3x_4 \quad (2)$$

$$\hat{y}_{\text{chì}} = 62,7 + 8,62x_1 - 2,97x_2 + 5,62x_3 + 9,82x_4 + 3,56x_1.x_2 - 3,14x_1.x_4 - 5,4x_3.x_4 \quad (3)$$

Sau khi tính toán phương sai dư và phương sai lặp, giá trị chuẩn số Fisher

của phương trình (1) và (2) tính được tương ứng là 2,75 và 12,85. Trong khi

đó các giá trị tiêu chuẩn Fisher theo mức có nghĩa ($p = 0,05$), số bậc tự do lặp ($f_2 = 2$) và số bậc tự do dư của phương trình (1) ($f_{1(1)} = 11$) và phương trình (2) ($f_{1(2)} = 8$) tương ứng là 19,4 và 19,3 [5]. Điều đó cho thấy cả hai mô hình tương hợp với thực nghiệm.

3.2. Tác động qua lại của các yếu tố và ảnh hưởng của chúng đến hiệu suất hòa tách thiếc và chì

Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl: Từ phương trình (2) và (3) cho thấy trong vùng thực nghiệm hiệu suất hòa tách chì và thiếc tỷ lệ thuận với nồng độ axit HCl. Mức độ ảnh hưởng tích cực đến hiệu suất hòa tách thiếc tỷ lệ nghịch với nhiệt độ phản ứng, thể hiện qua hệ số b_{13} của phương trình (2) âm. Đối với hiệu suất hòa tách chì, mức độ ảnh hưởng tích cực của nồng độ axit HCl tỷ lệ thuận với tỷ lệ rắn/lỏng (hệ số b_{12} của phương trình (3) dương) và tỷ lệ nghịch với thời gian hòa tách (hệ số b_{14} của phương trình (3) âm). Do đó, việc tăng nồng độ axit HCl sẽ có hiệu quả trong trường hợp nhiệt độ thấp, tỷ lệ rắn/lỏng lớn và thời gian hòa tách ngắn.

Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng: Từ phương trình (2) cho thấy trong vùng thực nghiệm hiệu suất hòa tách thiếc không phụ thuộc vào tỷ lệ rắn/lỏng. Còn hiệu suất hòa tách chì tỷ lệ thuận với tỷ lệ rắn/lỏng khi nồng độ axit HCl lớn hơn 5,66 M ($x_1 > 0,83$) và tỷ lệ nghịch với tỷ lệ rắn/lỏng trong trường hợp ngược lại, tuy nhiên ảnh hưởng này không lớn (hệ số b_2 và b_{12} trong phương trình (3) có trị tuyệt đối gần bằng nhau và ngược dấu).

Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng: Nhiệt độ phản ứng hầu như tỷ lệ thuận với hiệu suất hòa tách thiếc và chì, trừ trường hợp thời gian phản ứng tiệm cận tới 150 phút. Trong trường hợp này, hiệu suất hòa tách thiếc tỷ lệ nghịch với nhiệt độ phản ứng (trong phương trình (2) hệ số b_{34} có trị tuyệt đối lớn hơn và ngược dấu với b_3), còn hiệu suất hòa tách chì hầu như không bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ phản ứng (hệ số b_3 và b_{34} của phương trình (3) ngược dấu nhau và xấp xỉ nhau về trị tuyệt đối). Do đó, việc tăng nhiệt độ sẽ không làm tăng hiệu suất hòa tách thiếc và chì khi thời gian hòa tách lớn.

Ảnh hưởng của thời gian hòa tách: Trong vùng thực nghiệm, thời gian hòa tách có ảnh hưởng tích cực và tiêu cực đến hiệu suất hòa tách thiếc, phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng. Khi nhiệt độ phản ứng dưới 75°C ($x_3 < 0$) thì hiệu suất hòa tách thiếc tỷ lệ thuận với thời gian hòa tách, còn khi nhiệt độ phản ứng lớn hơn 75°C thì ngược lại, hiệu suất hòa tách thiếc tỷ lệ nghịch với thời gian hòa tách (hệ số b_{34} của phương trình (2) âm). Đối với quá trình hòa tách chì, thời gian hòa tách có ảnh hưởng tích cực đến hiệu suất hòa tách chì, mức độ ảnh hưởng tích cực tỷ lệ nghịch với nồng độ axit HCl và nhiệt độ phản ứng, thể hiện qua hệ số b_{14} và b_{34} của phương trình (3) âm.

3.3. Tối ưu hóa các điều kiện hòa tách thiếc và chì

Để tìm điều kiện tốt nhất cho quá trình hòa tách thiếc và chì với hiệu suất hòa tách lớn nhất trong vùng thực nghiệm,

phương pháp xác định cực trị được áp dụng. Công cụ phần mềm Modde 5.0 được sử dụng để tối ưu hóa hàm mục tiêu theo phương pháp leo dốc sau 556 lần lặp lại trong vùng nghiên cứu (hình 1). Kết quả thu được hiệu suất hòa tách thiếc và chì tương ứng là 91,6% và 81,4% ở điều kiện nồng độ axit HCl 6 M; tỷ lệ rắn/lỏng 160 g/L; nhiệt độ phản ứng 60 °C và trong thời gian 150 phút.

Bề mặt đáp trị biểu diễn hiệu suất hòa tách thiếc và chì theo nhiệt độ và thời gian hòa tách khi nồng độ axit HCl 6 M và tỷ lệ rắn lỏng 160 g/L được trình bày ở hình 2.

4. KẾT LUẬN

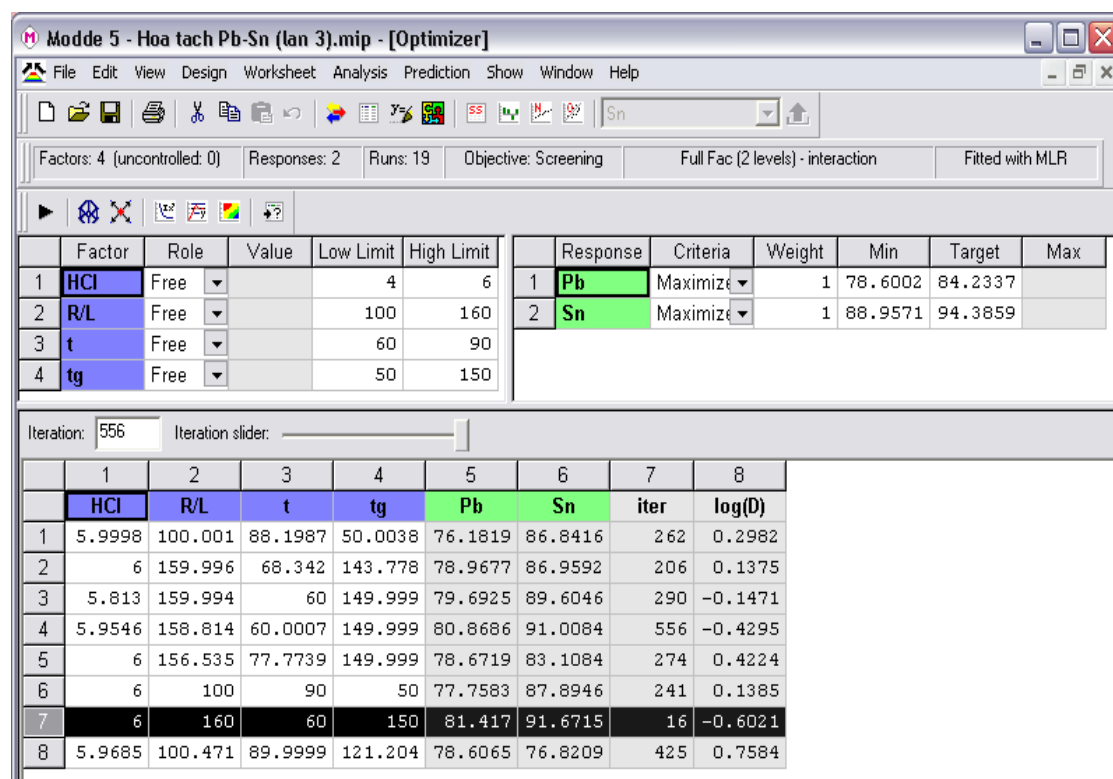
1. Mô hình hồi quy mô tả hiệu suất hòa tách thiếc và chì từ PCBs được biểu diễn:

$$\hat{y}_{\text{thiếc}} = 71,19 + 8,58x_1 + 6,12x_3 - 5,2x_1x_3 - 7,16x_3x_4$$

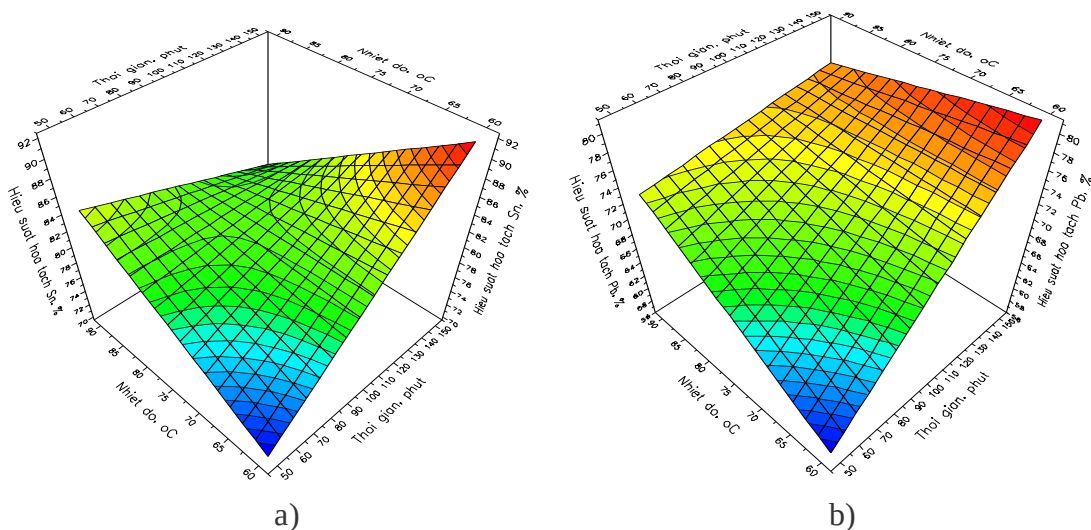
$$\hat{y}_{\text{chì}} = 62,7 + 8,62x_1 - 2,97x_2 + 5,62x_3 + 9,82x_4 + 3,56x_1.x_2 - 3,14x_1.x_4 - 5,4x_3.x_4$$

2. Điều kiện tốt nhất trong vùng thực nghiệm để hiệu suất hòa tách chì và thiếc lớn nhất là nồng độ axit HCl 6 M; tỷ lệ rắn/lỏng 160 g/L; nhiệt độ phản ứng 60 °C và trong thời gian 150 phút. Ở điều kiện đó, hiệu suất hòa tách thiếc và chì thu được là 91,6% và 81,4%.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này là một phần của Đề tài: “Nghiên cứu công nghệ xử lý chất thải điện tử gia dụng”. Đề tài do Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường - trường Đại học Bách khoa chủ trì thực hiện.



Hình 1. Các tham số tối ưu hóa sử dụng phần mềm Modde 5.0



Hình 2. Bề mặt biểu diễn hiệu suất hòa tách của a) thiếc và b) chì theo nhiệt độ và thời gian hòa tách khi nồng độ axit HCl 6M và tỷ lệ rắn/lỏng 160 g/L

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Paul T. Williams, “Valorization of Printed Circuit Boards from Waste Electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis”, *Waste Biomass Valor* 1, pp. 107-120(2010).
2. Barakat M.A, “Recovery of metal values from zinc solder dross”, *Journal of Waste Management* 19; pp. 503 – 507(1999).
3. Myerson AS, Cudahy MW, “Leaching for metal recovery from dust and electric wastes containing zinc and lead”, *US* 5,431,713; 16 pp(1995).
4. Hà Vĩnh Hưng, Vũ Đức Thảo, “Thu hồi thiếc, chì từ bản mạch in điện tử thải trong môi trường axit clohydric”, *Tạp chí Công nghiệp hóa chất*, số 9, trang 36-40, (2011).
5. Nguyễn Minh Tuyền, “Quy hoạch thực nghiệm”, *Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội, (2006).