

ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH THU HỒI ĐỒNG KIM LOẠI TỪ BÙN THẢI NHÀ MÁY BO MẠCH ĐIỆN TỬ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN

NGUYỄN VĂN PHƯƠNG, NGUYỄN THANH THẢO, NGUYỄN THỊ THÙY TRANG
Viện Khoa Học Công Nghệ & Quản Lý Môi Trường, Trường Đại học Công nghiệp Tp HCM
nvphccb@gmail.com

Tóm tắt. Bùn thải nhà máy bo mạch điện tử có Cu 19,5 %, cần thu hồi. Phương pháp điện phân được thực hiện để khảo sát các thông số ảnh hưởng đến tốc độ thu hồi đồng. Kết quả phân tích Cu, pH, clorua trong bùn thải lần lượt là 19,5 %, 10,1 và 20,2 %. Dung dịch ngâm chiết dùng cho điện phân có Cu^{2+} là 19,6 g/L, pH=3,0, clorua là 20,1 g/L. Các dữ liệu thực nghiệm về ảnh hưởng của khoảng cách, tốc độ khuấy, mật độ dòng lên vận tốc thu hồi đồng bằng phương pháp điện phân từ bùn thải nhà máy bo mạch điện tử đã được thực hiện. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy với khoảng cách khảo sát 12, 25, 40 mm cho thấy không ảnh hưởng đáng kể đến hằng số vận tốc, cụ thể k_1 dao động 0,0059 – 0,0060 phút⁻¹, k_2 là 0,0004 L/(g.phút). Với vận tốc khuấy khảo sát 200, 300 và 400 vòng/phút cho thấy khi tốc độ khuấy tăng thì k giảm, với k_1 từ 0,010 về 0,007 phút⁻¹, với k_2 từ 0,0010 về 0,0006 L/(g.phút). Với mật độ dòng tăng thì hằng số k tăng; với k_1 tăng 0,0038 lên 0,0059 phút⁻¹ ứng với mật độ dòng 262, 430 A/m², với k_2 tăng từ 0,0002 lên 0,00067 L/(g.phút) với mật độ dòng 262, 430, 524 A/m². Kết quả cũng xác định hằng số tốc độ k_0 cho phản ứng bậc 2 là 0,00007 L/(g.phút).

Từ khóa: điện phân; hằng số vận tốc; mật độ dòng, thu hồi đồng.

KINETIC OF THE PROCESS OF METAL COPPER RECOVER FROM THE ELECTRIC CIRCUIT BOARD WASTE BY ELECTROLYSIS METHOD

Abstract. The electric circuit board waste has a high content of Cu (19 %), which has a very high recoverable value. Electrolysis method is preferred because of its environmental friendliness and lower cost. Therefore, the study to survey the parameters, which affects the copper recovery kinetic by leaching in acid solution and electroplate has been done. Results of analysis of copper, pH, and chloride components in waste sludge are 19.5 %, 10.1 and 20.2 %, respectively. The result of analyzing the extract solution for electroplate with the content of Cu^{2+} is 19.6g/L, pH = 3.0, chloride is 20.1 g/L. Experimental data on the effects of electrodes distance, stirring speed, and the current density on copper recovery kinetic by electrolysis method from waste sludge of the electric circuit board factory was presented. The study results showed that with the survey distance of 12, 25, 40 mm showed no significant effect on the first & second order reaction rate constant, specifically, k_1 ranged from 0.0059 to 0.0060 minute⁻¹, k_2 was 0.0004 L/(g.minute). With the survey stirring speed of 200, 300 and 400 rpm, it shows that when the stirring speed increases, k_1 decreases from 0,010 to 0,007 min⁻¹, with k_2 from 0.0010 to 0,0006 L/(g. minute). With increasing current density, the reaction rate constant k increases; with k_1 increasing from 0.0038 to 0.0059 minute⁻¹ for current density of 262, 430 A/m², with k_2 increasing from 0.0002 to 0.00067 L/(g.minute) with current density of 262, 430, 524 A/m². The result also determines the reaction rate constant k_0 to be 0.00007 L/(g.minute).

Key words: electrolysis; speed constant; current density, copper recovery

1. GIỚI THIỆU

Sản xuất bo mạch in tăng tỷ lệ tăng trung bình 8,7% trên toàn thế giới với tổng trị giá 51,5 tỷ USD trên toàn thế giới, tỉ lệ tăng ở Đông Nam Á 10,8% [1]. Chất thải sinh ra từ sản xuất của các nhà máy bo mạch hầu hết có hàm lượng Cu > 18% [2]. Do vậy việc thu hồi đồng trong bùn thải của quá trình sản xuất bo mạch điện tử không chỉ có ý nghĩa về mặt môi trường mà còn giá trị kinh tế và tận dụng tài nguyên. Có nhiều phương pháp được sử dụng để thu hồi kim loại đồng như hóa học (kết tủa, tách bằng dung môi chọn lọc, tạo phức, trao đổi ion, vv), vật lý (nghiền, tách bằng điện trường, tách từ trường), điện hóa, kết hợp (trao đổi ion – điện phân) trong đó phương pháp điện phân thân thiện với môi trường hơn và chi phí thấp hơn [1,3,4]. Bùn thải sau thu được hòa tách bằng dung dịch axit sulfuric là giai đoạn đầu của phương pháp thu hồi bằng điện phân [3]. Cơ chế động học quá trình điện phân thu hồi kim loại đồng, nói chung,

bao gồm: kiểm soát vận chuyển electron và kiểm soát truyền khối [5]. Trong trường hợp kiểm soát vận chuyển điện tử, phần trăm đồng thu hồi tăng tuyến tính theo thời gian, trong khi đó, kiểm soát truyền khối thì hiệu suất dòng giảm theo thời gian và sự giảm nồng độ của kim loại sẽ theo cấp số nhân theo thời gian [6]. Theo Khattab và cộng sự báo cáo rằng các đường cong mô tả động học của việc giảm nồng độ đồng trong chất điện phân là tuyến tính sau đó chuyển thành theo cấp số nhân theo thời gian [5].

Với mật độ dòng catốt nhỏ, sự kết tủa điện hóa theo phản ứng $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ bị khống chế bởi sự chuyển điện tích, nhưng khi tăng mật độ dòng cao thì động học quá trình kết tủa trên lại bị khống chế bởi sự chuyển chất – động học khuếch tán [7]

Tuy nhiên, các nghiên cứu về động học quá trình thu hồi đồng kim loại từ bùn thải đồng ở Việt Nam còn hạn chế, do đó, khảo sát các yếu tố như khoảng cách bản điện cực, tốc độ khuấy, mật độ dòng ảnh hưởng đến vận tốc thu hồi đồng bằng phương pháp điện phân là cần thiết.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Phương pháp thu mẫu

Mẫu bùn thải từ nhà máy bo mạch điện tử thông qua đơn vị thu gom xử lý môi trường trong tháng 10 năm 2018. Mẫu bùn ở dạng bột nhão, màu xanh biển, chứa trong các phuy nhựa xanh 100 lít. Mẫu được lấy từ 3 thùng ngẫu nhiên 2kg/thùng. Mẫu sau khi lấy được cho qua sàng bằng nhựa có kích cỡ 1 mm (press seiveing). Mẫu được làm cho đồng nhất và sau đó được bảo quản. Mẫu sau xử lý được bảo quản trong túi PE kín và tránh ánh sáng. Thành phần Cu, clorua, pH được xác định [8].

2.2 Phương pháp phân tích

Mẫu bùn đồng được cân, hòa tan bằng axit sulfuric 1M, định mức, lọc để xác định hàm lượng clorua bằng phương pháp Morh theo TCVN6194:1996, xác định hàm lượng đồng theo TCVN 3291-80 [8], pH theo ASTM D1293-95 bằng máy đo pH của Trans Instruments HP 9010.

2.3 Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

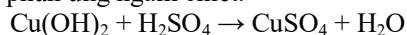
Dụng cụ thủy tinh sử dụng trong thí nghiệm được ngâm trong HNO_3 1M ít nhất 24 giờ và xả sạch bằng nước khử khoáng trước khi sử dụng. Hóa chất sử dụng gồm: KI, KSCN, NaOH, HNO_3 đậm đặc, ống chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1M được cung cấp bởi hãng Merck (Đức). Nước sử dụng trong quá trình thí nghiệm được lọc bằng máy lọc nước siêu sạch Model: EASYpure II RF (Thermo Scientific – USA) [8].

2.4 Bố trí thí nghiệm

2.4.1 Bố trí thí nghiệm hòa tan mẫu

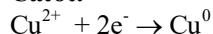
Bổ sung từ từ 150 gam mẫu bùn đồng vào cốc thủy tinh loại 1000 mL chứa 500 mL dung dịch axit sulfuric 1M được khuấy liên tục trên máy khuấy từ gia nhiệt Stuart CB162. Lượng bùn đồng chưa hòa tan hết sẽ bổ sung thêm axit, kết hợp điều chỉnh pH về $3,0 \pm 0,1$. Lắng, lọc trước khi phân tích hay sử dụng cho điện phân.

Các phản ứng ngâm chiết:

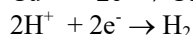


Các phản ứng thu hồi đồng bằng phương pháp điện phân [9].

Catốt:

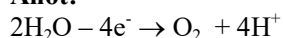


$$E^0 = 0,34 \text{ V}$$

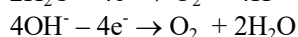


$$E^0 = 0 \text{ V}$$

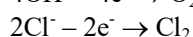
Anốt:



$$E^0 = -1,229 \text{ V}$$



$$E^0 = -0,401 \text{ V}$$

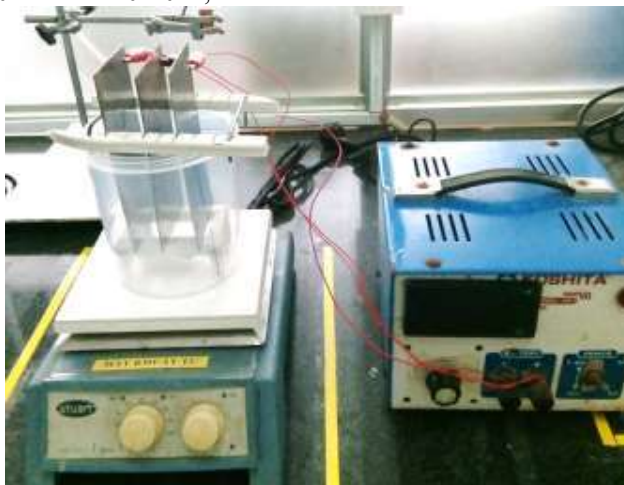


$$E^0 = -1,356 \text{ V}$$

2.4.2 Bố trí thí nghiệm điện phân

Bố trí thí nghiệm thu hồi đồng bằng phương pháp điện phân được mô phỏng theo Giannopoulou và cộng sự [9,10]. Thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Thể tích dung dịch điện phân là 800mL, các cực âm (catốt) được sử dụng là các tấm đồng hình chữ nhật có kích thước: chiều dài 140 mm, rộng 60 mm và dày 2 mm (phần chìm trong dung dịch là 70mm x 60 mm), các cực dương (anốt) là các tấm inox 316 và

có kích thước tương tự như của catốt, dung dịch điện phân được khuấy trộn bằng máy khuấy từ, nguồn một chiều được cấp từ DC: 0 – 12 V & 0-20 A, Hình 1.



Hình 1. Mô hình thí nghiệm

Ba thông số đã được khảo nghiệm lần lượt để xác định động học quá trình điện phân đồng gồm khoảng cách điện cực (12; 25; 40 mm), tốc độ khuấy (200, 300, 400 vòng/phút) và mật độ dòng điện (262, 430, 524 và 786 A/m²) [11]. Trong quá trình điện phân các mẫu được thu nhận sau mỗi 15 phút để phân tích đồng bằng phương pháp chuẩn độ, các thông số điện thế cũng được ghi nhận [11].

2.5 Xử lý dữ liệu thí nghiệm

2.5.1 Tính toán kết quả

Phương trình động học bậc 1 [12,5]

$$\ln C = -k_1 t + \ln C_0$$

Công thức 1

Phương trình động học bậc 2 [13]:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$$

Công thức 2

k_1 (1/phút) và k_2 (L/g.phút) là hằng số vận tốc bậc 1, 2 (1/phút)

C_0 là hàm lượng Cu²⁺ trong dung dịch điện phân tại thời điểm t_0 (g/L)

C là hàm lượng Cu²⁺ trong dung dịch điện phân tại thời điểm t (g/L)

t là thời gian điện phân (phút).

2.5.2 Xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tập hợp và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong Excel. Để giảm thiểu các nguồn dẫn đến sai số, mẫu lặp đã được sử dụng trong các phân tích để đánh giá độ chính xác và sai lệch. Các thí nghiệm và phân tích đều được lặp lại 3 lần [8]. SPSS 20.0 được sử dụng để xác định tính đồng nhất của phương sai, sau đó xác định sự sai khác các giá trị trung bình giữa các thí nghiệm với giá trị $p < 0,05$ bằng Tukey's test *post hoc* khi $Sig > 0,05$ hoặc Tamhane khi $Sig < 0,05$ [14].

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Đặc tính hóa lý mẫu bùn đồng

Mẫu bùn đồng được ngâm chiết bằng axit để xác định hàm lượng Cu, clorua và để điều chế dung dịch điện phân. Kết quả phân tích mẫu bùn và thành phần dung dịch điện phân, Bảng 1, cho thấy hàm lượng đồng trong mẫu là cao, bên cạnh đó hàm lượng clorua cũng rất cao.

Bảng 1 Kết quả xác định các thông số hóa lý bùn và dung dịch điện phân

STT	Các thông số	Đơn vị tính	Kết quả	SD
Thành phần bùn thải (dạng bùn)				
1	pH		10,1	0,1
2	Hàm lượng Cu	%	19,5	0,2
3	Hàm lượng Clorua	%	20,2	0,2
Thành phần dung dịch điện phân qua lọc				

1	pH		3,0	0,1
2	Hàm lượng Cu^{2+}	g/L	19,6	0,2
3	Hàm lượng Clorua	g/L	20,1	0,2

Kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu của Ribeiro và cộng sự, mẫu bùn đồng trong sản xuất bo mạch điện tử có hàm lượng $\text{Cu} > 18\%$ [2].

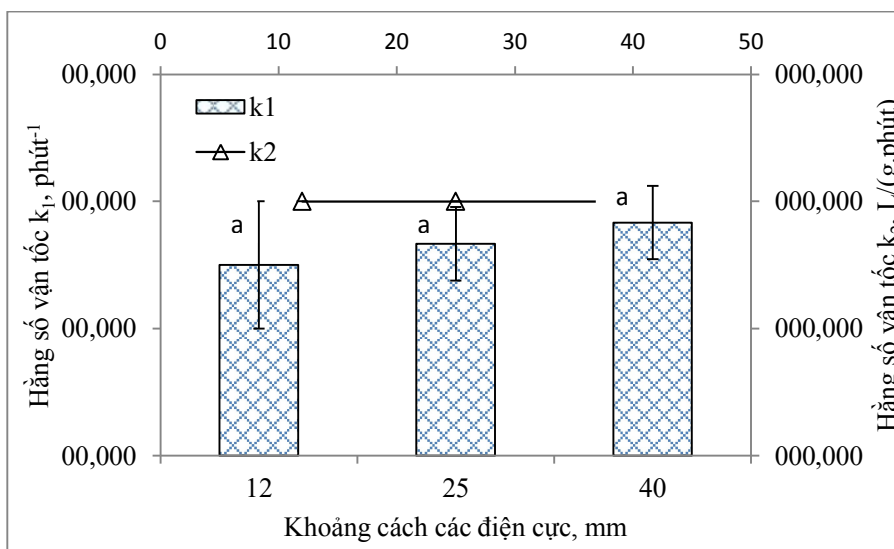
3.2. Khảo sát khoảng cách các điện cực

Kết quả nghiên cứu (Bảng 2, Hình 1), cho thấy khi mật độ dòng là 262 A/m^2 , tốc độ khuấy 200 vòng/phút không thay đổi, với các khoảng cách 12; 25; 40 mm, thì các đường biểu diễn động học quá trình điện phân thu hồi Cu đều tuân theo mô hình động học bậc 1 với mối tương quan rất chặt, R^2 dao động 0,96 – 0,99, kết quả tính toán C_0 dao động 18,3 – 19,3 g/L, xấp xỉ với giá trị thực nghiệm 18,1 g/L và hằng số tốc độ k_1 thay đổi từ 0,006 về 0,0059 phút^{-1} là rất nhỏ (Bảng 2). Dữ liệu nghiên cứu cũng hoàn toàn phù hợp với mô hình động học bậc 2 với kết quả ước tính hằng số $k_2 = 0,004 \text{ L/(g.phút)}$ không thay đổi và nồng độ C_0 tính toán dao động 18,8 – 20,0 g/L. Kết quả nghiên cứu cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đó là khoảng cách ảnh hưởng không lớn đến vận tốc thu hồi đồng [15,16,9]. Các kết quả nghiên cứu đã xác nhận khoảng cách điện cực 25 mm cho C_0 gần với kết quả thực nghiệm hơn so với các khoảng cách khác. Khi so sánh điện thế, kết quả nghiên cứu cho thấy khoảng cách 40; 25; 12 mm cho điện thế tương ứng 2,5; 1,1; 1,2 V, điều này được lý giải do điện trở bình điện phân giảm khi giảm khoảng cách, tuy nhiên, từ 25 mm về 12 mm có sự tăng nhẹ do hiện tượng phóng điện [17]. Từ kết quả nghiên cứu có thể khẳng định khoảng cách 25 mm là lựa chọn tối ưu về tốc độ và điện năng tiêu thụ (điện thế nhỏ nhất).

Bảng 2 Các thông số động học theo khoảng cách

Khoảng cách	Động học bậc 1			Động học bậc 2		
	$k_1(\text{TB})$ phút^{-1}	$R^2(\text{TB})$	$C_0 \text{ gCu/L}$	$k_2(\text{TB})$ L/(g.phút)	$R^2(\text{TB})$	$C_0 \text{ gCu/L}$
12mm	0,0059	0,96	19,29	0,0004	0,93	19,97
25mm	0,0059	0,99	18,26	0,0004	0,96	18,83
40mm	0,0060	0,97	18,60	0,0004	0,95	19,19

Kết quả phân tích thống kê sự sai khác các giá trị trung bình cho thấy khi thay đổi khoảng cách 12, 25, 40 mm, hằng số tốc độ k_1 , k_2 sự sai khác không có ý nghĩa thống kê Hình 1.



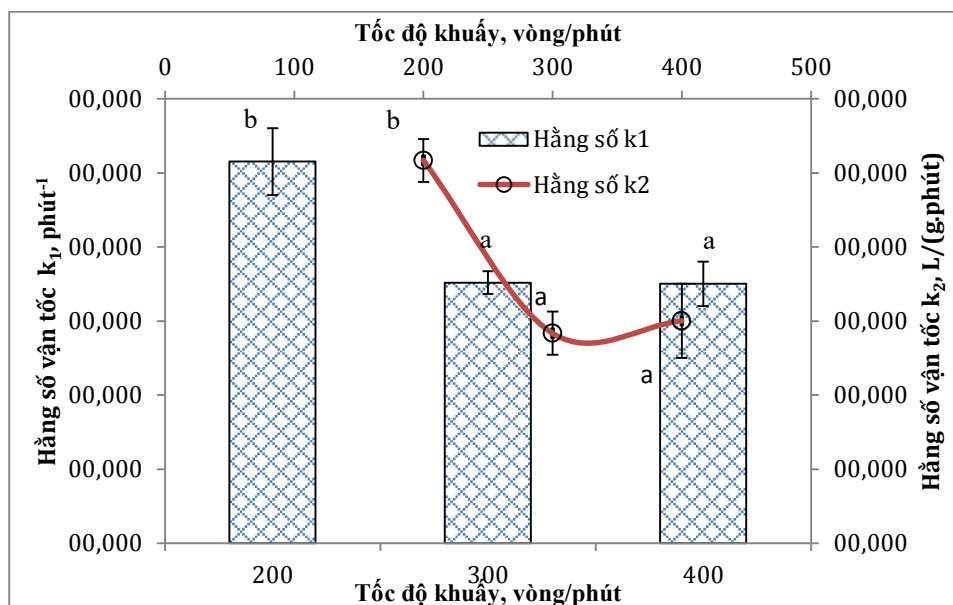
Hình 1 Biểu đồ biểu diễn hằng số k_1 và k_2 theo khoảng cách, các chữ gống nhau thể hiện sai khác không có ý nghĩa thống kê

3.3. Khảo sát tốc độ khuấy

Kết quả dữ liệu nghiên cứu, (Bảng 3, Hình 2) cho thấy với khoảng cách các bản điện cực là 25 mm và mật độ dòng là 262 A/m² không đổi, khi thay đổi tốc độ khuấy 200, 300, 400 vòng/phút, các đường biểu diễn động học quá trình điện phân thu hồi Cu đều tuân theo mô hình động học bậc 1 với mối tương quan, dao động 0,94 – 0,96, hằng số vận tốc k_1 giảm lần lượt là 0,010, 0,007 và 0,007 phút⁻¹, thay đổi không lớn, kết quả ước tính C_0 dao động 15,5 – 17,7 g/L, thấp hơn giá trị thực nghiệm. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy mô hình động học bậc 2 phù hợp hơn để giải thích động học quá trình điện phân thu hồi đồng khi thay đổi tốc độ khuấy 200, 300 và 400 vòng/phút với k_2 giảm lần lượt lần lượt là 0,0010, 0,0006 và 0,0006 L/(g.phút), R^2 là 0,91 và 0,95 và C_0 ước tính dao động 16,2 – 18,8 g/L xấp xỉ kết quả thực nghiệm (Bảng 3). Như vậy cả k_1 và k_2 đều giảm khi tăng tốc độ khuấy, kết quả nghiên cứu phù hợp với nghiên cứu của Ngô & Nguyễn [3]. Theo Giannopoulou và cộng sự để hệ thống điện phân hoạt động hiệu quả, điều kiện khuấy thích hợp cần được duy trì nhằm cải thiện điều kiện truyền khối trong hệ điện phân. Khuấy làm tăng diện tích bề mặt điện cực catốt và tránh phân cực điện cực [9]. Tuy nhiên, khi tốc độ khuấy càng nhanh thì các hạt đồng kết tinh ở dạng rất mịn, làm bề mặt catốt bị che sẽ tăng mật độ dòng trên catốt góp phần làm giảm hiệu suất dòng, giảm tốc độ thu hồi [3,9]. Qua kết quả thực nghiệm cũng cho thấy tốc độ thu hồi Cu phụ thuộc rất lớn vào tốc độ phản ứng trên bề mặt catốt thông qua các bước hấp phụ và tạo mầm [18].

Bảng 3 Các thông số động học theo tốc độ khuấy

Tốc độ khuấy, vòng/phút	Động học bậc 1			Động học bậc 2		
	k_1 (TB) phút ⁻¹	R^2 (TB)	C_0 Cu g/L	k_2 (TB) L/(g.phút)	R^2 (TB)	C_0 gCu/L
200	0,0103	0,96	16,66	0,0010	0,91	18,79
300	0,0070	0,94	17,68	0,0006	0,94	17,56
400	0,0070	0,96	15,51	0,0006	0,95	16,20



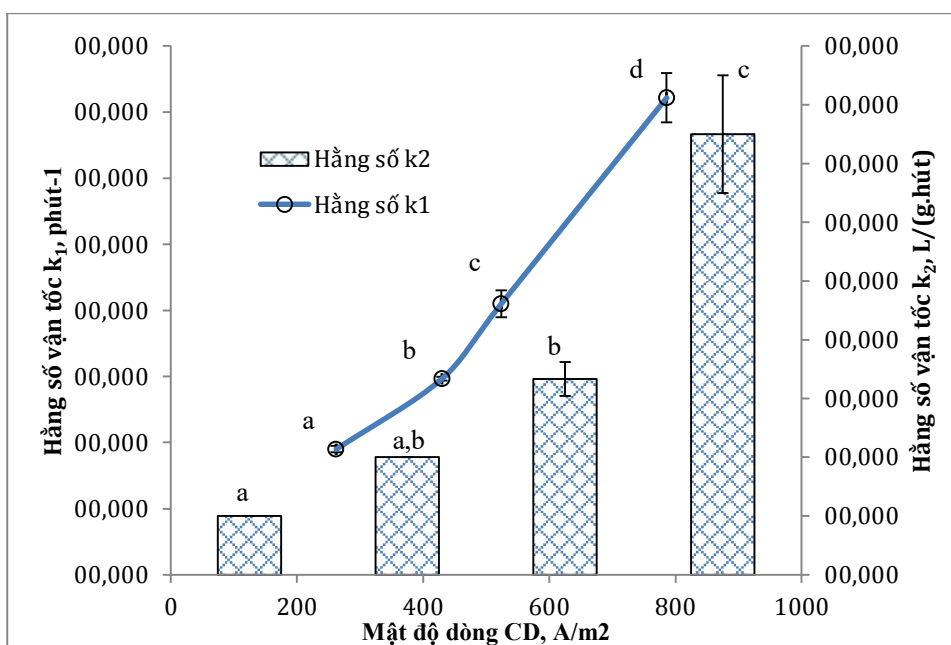
Hình 2 Ảnh hưởng tốc độ khuấy lên hằng số vận tốc, các chữ khác nhau thể hiện sai khác có ý nghĩa thống kê. Kết quả phân tích thống kê cho thấy khi tăng tốc độ từ 200 vòng/phút lên 300 vòng/phút hằng số tốc độ k_1 và k_2 đều giảm, khác biệt có ý nghĩa thống kê, trong khi từ 300 đến 400 vòng/phút, độ giảm không có ý nghĩa thống kê (Hình 2). Tốc độ khuấy 200 vòng/phút là tốc độ khuấy phù hợp nhất với k_1 và k_2 lớn nhất.

3.4. Khảo sát mật độ dòng

Với khoảng cách các bản điện cực là 25 mm và tốc độ khuấy 200 vòng/phút không đổi, các kết quả nghiên cứu (Bảng 4, Hình 3), cho thấy khi thay đổi mật độ dòng thì các đường biểu diễn động học quá trình điện phân thu hồi Cu theo mô hình động học bậc 1 với mối tương quan rất chặt, R^2 dao động 0,96 – 0,99, với hằng số k_1 tăng theo mật độ dòng, kết quả tương đồng với nghiên cứu trước đó của Khattab và cộng sự [5], tuy nhiên, kết quả ước tính C_0 cho thấy chỉ với mật độ dòng 262 và 430 A/m² là xấp xỉ với kết quả thực nghiệm, do vậy, mô hình động học bậc 1 chỉ phù hợp ở mật độ dòng 262 và 430 A/m². Đối với mô hình động học bậc 2, kết quả nghiên cứu cho thấy là phù hợp với mật độ dòng 260, 430 và 524 A/m² với R^2 dao động 0,97-0,99, k_2 tăng lần lượt 0,0002, 0,0004 và 0,00067 (L/g.phút), kết quả nghiên cứu được lý giải như trong trình bày của Holze, tăng mật độ dòng cao thì động học quá trình kết tủa trên lại bị khống chế bởi sự chuyển chất – động học khuếch tán [7], tuy nhiên khi mật độ dòng quá cao 786 A/m² cho C_0 ước tính rất khác so với kết quả thực nghiệm.

Bảng 4 Các thông số động học theo mật độ dòng điện

Mật độ dòng, A/m ²	Động học bậc 1			Động học bậc 2		
	k_1 (TB) 1/phút	R^2 (TB)	C_0 g/L	k_2 (TB) L/(g.phút)	R^2 (TB)	C_0 g/L
262	0,0038	0,96	18,18	0,00020	0,97	18,34
430	0,0059	0,99	18,26	0,00040	0,97	18,83
524	0,0082	0,99	0,99	0,00067	0,99	18,97
786	0,0144	0,98	1,08	0,00150	0,92	27,19



Hình 3 Ảnh hưởng mật độ dòng lên hằng số vận tốc, các chữ khác nhau thể hiện sai khác có ý nghĩa thống kê. Kết quả phân tích thống kê cho thấy khi mật độ dòng tăng các hằng số tốc độ k_1 tăng, khác biệt có ý nghĩa thống kê, trong khi k_2 tăng có ý nghĩa thống kê với mật độ dòng 262, 524 và 786 A/m², trong khi sự thay đổi giữa 262 và 430 A/m² hay giữa 430 và 524 A/m² là không có ý nghĩa thống kê. Khi vẽ biểu đồ hằng số vận tốc bậc 2 (k_2) theo mật độ dòng (CD), đường biểu diễn cho thấy hằng số vận tốc k_2 thay đổi theo mật độ dòng có dạng hàm mũ (Hình 4), kết quả cũng tương tự như trong nghiên cứu

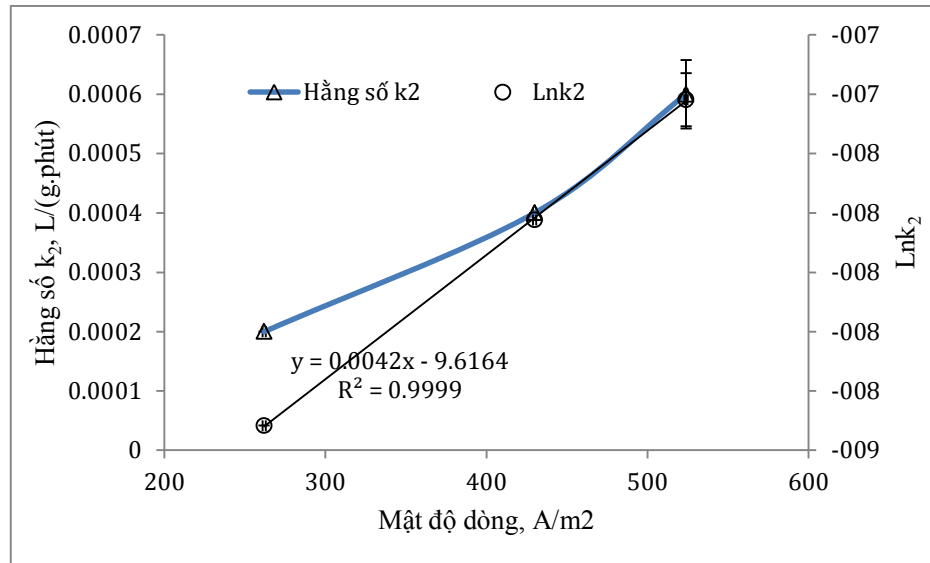
trước đó của Khattab và cộng sự [5]. Hằng số vận tốc cho quá trình thu hồi đồng bằng điện hóa có thể được mô tả theo phương trình sau:

$$k = k_0 e^{-\alpha \cdot CD}$$

hay

$$\ln k = \ln k_0 - (\alpha \cdot CD)$$

Với CD là mật độ dòng A/m^2 và α là hệ số độ dốc của đường thẳng $\ln k$ theo CD .



Hình 4 Biểu diễn hằng số tốc độ k_2 và $\ln k_2$ theo mật độ dòng

Giá trị của k_0 (là giá trị của k khi $CD = 0$) dường như độc lập với nồng độ ban đầu của đồng trong dung dịch [5], (Hình 4), cho thấy hệ số α là độ dốc của đường thẳng $\ln k$ theo CD là $(-0,0042)$, kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu của Khattab và cộng sự xác định giá trị $\alpha = -0,0041$ với $C_0 > 250 \text{ mg/L}$ [5] và tính toán cho giá trị k_0 là $0,00007 \text{ L/(g.phút)}$. Kết quả cho thấy hằng số vận tốc tăng lên khi mật độ dòng tăng, kết quả phù hợp với các nghiên cứu trước [5]. Kết quả cũng cho thấy hằng số vận tốc theo mật độ dòng phù hợp với mô hình loại Arrhenius ($k = A \cdot e^{-E_a/RT}$) với mối tương quan rất chặt $R^2 = 0,999$ [5].

Kết quả quan sát thực nghiệm cho thấy khi tăng mật độ dòng bề mặt đồng bám vào catốt càng thô, khả năng bám dính kém, điều này được lý giải do không có đủ thời gian để phát triển cấu trúc tinh thể khi tốc độ tạo mầm cao [19] và có thể dẫn đến các hạt mịn và giảm cấu trúc mạng tinh thể [20]. Do đó, một lựa chọn mật độ dòng tối ưu được yêu cầu để thiết lập sự cân bằng giữa chất lượng đồng dính bám lên bề mặt và tốc độ thu hồi, tùy thuộc vào mong muốn của người vận hành.

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên, cho phép rút ra một số kết luận như sau:

Kết quả phân tích thành phần trong bùn thải có đồng 19,5%, pH 10,1, clorua là 20,2 %. Kết quả phân tích dung dịch ngâm chiết có hàm lượng Cu^{2+} là 19,6g/L, pH=3,0, clorua là 20,1g/L. Các dữ liệu thực nghiệm về ảnh hưởng của khoảng cách, tốc độ khuấy, mật độ dòng lên vận tốc thu hồi đồng bằng phương pháp điện phân từ bùn thải nhà máy bo mạch điện tử dựa trên các mô hình động học bậc 1, bậc 2. Với khoảng cách khảo sát 12, 25, 40 mm cho thấy không ảnh hưởng đáng kể đến hằng số vận tốc, cụ thể k_1 dao động $0,0059 - 0,0060 \text{ phút}^{-1}$, k_2 là $0,0004 \text{ L/(g.phút)}$. Với vận tốc khuấy khảo sát 200, 300 và 400 vòng/phút cho thấy khi tốc độ khuấy tăng thì k giảm, với k_1 từ 0,010 về $0,007 \text{ phút}^{-1}$, với k_2 từ $0,0010$ về $0,0006 \text{ L/(g.phút)}$. Với mật độ dòng tăng thì hằng số k tăng; với k_1 tăng $0,0038$ lên $0,0059 \text{ phút}^{-1}$ ứng với mật độ dòng 262, 430 A/m^2 , với k_2 tăng từ $0,0002$ lên $0,00067 \text{ L/(g.phút)}$ với mật độ dòng 262, 430, 524 A/m^2 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. H. M. Ali and S. Sobri, "Recovery of Heavy Metals from Spent Etching Waste Solution of Printed Circuit Board (PCB) Manufacturing," *Pertanika Journal of Science and Technology*, vol. 21, no. 2, pp. 375-386, 2012.
- [2] P. P. M. Ribeiro, I. D. d. Santos, and A. J. B. Dutra, "Copper and metals concentration from printed circuit boards using a zig-zag classifier," *J Mater Res Technol.*, pp. 1-8, 2018.
- [3] T. Q. Ngô and T. T. H. Nguyễn, "Nghiên cứu thu hồi Cu từ xúc tác thải của quá trình chuyển hóa Co nhiệt độ thấp của Nhà máy Đạm Phú Mỹ," *Tạp chí dầu khí*, vol. 4, pp. 35-41, 2016.
- [4] I. .-. Lucaci, "Electrochemical methods for recovery of copper from waste waters and solid wastes," "Babeș-Bolyai" University Cluj-Napoca, 2011.
- [5] I. A. Khattab, M. F. Shaffei, N. A. Shaaban, H. S. Hussein, and S. S. A. El-Rehim, "Study the kinetics of electrochemical removal of copper from dilute solutions using packed bed electrode," *Egyptian Journal of Petroleum*, pp. 1-11, 2014.
- [6] D. Pletcher and F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*. Bangalore: Blackie Academic & Professional, 1993.
- [7] R. Holze, "Electrochemical Thermodynamics and Kinetics," in *Electrochemistry*, M. D. Lechner, Ed. Springer Berlin Heidelberg New York, 2007, pp. 264-384.
- [8] N. V. Phuong, N. K. Hoàng, D. N. C. Tú, and V. T. N. Trâm, "Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm," *Thu hồi đồng kim loại từ bùn thải nhà máy bo mạch điện tử bằng phương pháp điện phân trong dung dịch amoniac*, vol. 18, no. 1, pp. 66-73, 2019.
- [9] I. Giannopoulou, I. Paspaliaris, and D. Panias, "Electrochemical Recovery of Copper from Spent Alkaline Etching Solutions," in *Recycle and Waste Treatment in Metal Processing: technical and Economic Aspects*, Luca.Sweden, 2003.
- [10] G. Orhan and G. G. Gezgın, "Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powders obtained at high current densities," *J. Serb. Chem. Soc*, vol. 77, no. 5, p. 651–665, 2012.
- [11] S. Fan, J. Wang, Q. Guo, W. Zhang, and P. Sun, "Recovery of Copper by Electrodeposition Method from Electroplating Wastewater," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 662, pp. 141-146, 2014.
- [12] R.-S. Juang and L.-C. Lin, "Rates of Metal Electrodeposition from Aqueous Solutions in the Presence of Chelating Agents," *Separation Science and Technology*, vol. 35, no. 7, p. 1087–1098, 2000.
- [13] M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, K. Bani-Melhem, M. R. Qtaishat, and M. Alkasrawi, "Heavy Metal Ions Removal from Metal Plating Wastewater Using Electrocoagulation: Kinetic Study and Process Performance," *Chemical Engineering Journal*, vol. 260, p. 749–756, 2015.
- [14] J. Xie, X. Sun, D. Yang, and R. Cao, "Combined toxicity of cadmium and lead on early life stages of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*," *ISJ - Invertebrate Survival Journal*, vol. 14, pp. 210-220, 2017.
- [15] F. W. N. W. Ntengwe, N. Mazana, and F. Samadi, "The Dependence of Current Efficiency on Factors Affecting the Recovery of Copper from Solutions," *Applied Sciences Research*, 6(11): 1862-1870, 2010, vol. 6, no. 11, pp. 1862-1870, 2010.

- [16] T.-C. Chen, R. Priambodo, R.-L. Huang, and Y.-H. Huang, "The Effective Electrolytic Recovery of Dilute Copper from Industrial Wastewater," *Journal of Waste Management*, p. 6, 2013.
- [17] N. T. T. Huyền, "Nghiên cứu thu hồi kim loại đồng từ bùn thải công nghiệp điện tử bằng phương pháp điện hóa," Viện Đào tạo sau đại học, Đại học Bách khoa Hà Nội LATTS, 2017.
- [18] N. T. Beukes and J. Badenhorst, "Copper electrowinning: theoretical and practical design," in *Hydrometallurgy Conference 2009*, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009.
- [19] A. Ehsani, E. Y. Yazıcı, and H. Deveci, "The Effect of Temperature on the Electrowinning of Copper," in *18th International Metallurgy & Materials Congress*, 2016, pp. 654-660.
- [20] J. Niu, et al., "Effect of Electrodeposition Parameters on the Morphology of Three-Dimensional Porous Copper Foams," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 10, pp. 7331-7340, 2015.

Ngày nhận bài: 12/09/2019

Ngày chấp nhận đăng: 19/03/2020