**TRANG THÔNG TIN LUẬN ÁN**

Tên đề tài luận án: Khảo sát thành phần kim loại trong bảng mạch điện tử phế thải và thu hồi kim loại đồng bằng phương pháp điện hóa

Ngành: Hoá lý thuyết và Hoá lý

Mã số ngành: 62440119

Họ tên nghiên cứu sinh: TRẦN THỊ PHƯƠNG THẢO

Khóa đào tạo: 2013

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. NGUYỄN NHỊ TRỰ và PGS. TS. TRẦN VĂN MẪN

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

**1. TÓM TẮT NỘI DUNG LUẬN ÁN**

Trong luận án này trình bày kết quả khảo sát thành phần kim loại trong bảng mạch điện tử phế thải (WPCBs). Trên cơ sở đó đề xuất, nghiên cứu khả năng xử lý WPCBs bằng acid và base để thu hồi kim loại đồng bằng kỹ thuật điện phân. Luận án gồm ba nội dung chính sau đây:

* (i) Phân tích hàm lượng các nguyên tố kim loại bằng phương pháp phân tích khối phổ ghép plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS) của ba loại có trong WPCBs phổ biến nhất: điện thoại, máy vi tính, tivi. Kết quả đánh giá cho thấy hàm lượng % khối lượng các kim loại giảm dần: Cu>Al>Fe>Sn>Zn>Mn>Pb>Cr>Ag>Au, trong đó Cu chiếm hàm lượng kim loại cao nhất (7,08-24,11%). Nghiên cứu cũng cho thấy xu hướng biến đổi của các kim loại trong WPCBs nhờ những tiến bộ của kỹ thuật điện tử và yêu cầu của luật pháp môi trường. Đánh giá sơ bộ về hàm lượng và giá trị kim loại trong WPCBs là cơ sở để chọn thu hồi kim loại đồng, cũng như chứng tỏ tiềm năng của các nguyên tố khác, đặc biệt là các kim loại đất hiếm (REE).
* (ii) Nghiên cứu khả năng và hiệu quả thu hồi đồng bằng kỹ thuật điện hoá thông qua việc xây dựng quy trình hòa tách bột WPCBs trong HNO3 7 M; đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện phân thu hồi kim loại đồng từ dung dịch này. Trong luận án đã tiến hành xác định hàm lượng đồng trong dung dịch hòa tách bằng phương pháp vôn - ampe hòa tan anod (ASV); tính toán hệ số khuếch tán của ion Cu2+ trong dung dịch dựa vào phương trình Randles - Sevcik thông qua kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn (CV). Chất lượng sản phẩm đồng thu được trên cathod và chì dioxide trên anod được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả nghiên cứu cho thấy, trong phương pháp thu hồi đồng bằng hoà tách acid hiệu suất dòng đạt đến 97,16 ± 0,01%; tuy nhiên, hiệu suất thu hồi kim loại đồng còn thấp (26,67 ± 0,53%).
* (iii) Xây dựng quy trình thực hiện đồng thời điện phân - hòa tách thu hồi kim loại đồng trong môi trường base (amoniac). Đã thực hiện chế tạo điện cực anod từ WPCBs phù hợp cho việc điện phân; tiến hành khảo sát tính chất anod WPCBs, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện phân, chất lượng sản phẩm đồng thu hồi trong môi trường base. Thông qua kỹ thuật quét thế tuần hoàn (CV) và tổng trở (EIS), đã khảo sát diễn biến điện hoá của anod WPCBs trong dung dịch amoniac; tính toán được hệ số khuếch tán của ion [Cu(NH3)4]2+ (trong dung dịch) và ion [Cu(NH3)4]2+ (tại bề mặt điện cực WPCBs). Kết quả nghiên cứu cho thấy, động học của quá trình điện phân - hòa tách WPCBs trong dung dịch amoniac phụ thuộc vào miền khuếch tán.

# 2. NHỮNG KẾT QUẢ MỚI CỦA LUẬN ÁN

* (i) Trên cơ sở khảo sát toàn diện hàm lượng kim loại trong WPCBs đã cho thấy thành phần kim loại và xu hướng biến đổi của chúng trong các thiết bị điện tử phổ biến (điện thoại, máy vi tính và tivi) ở giai đoạn sau khi Chỉ thị RoHS được áp dụng; xác định được thành phần có ý nghĩa kinh tế để khai thác của các kim loại kỹ thuật chủ yếu như Au, Sn, Cu, Al, Ag, Pd..., đặc biệt là các kim loại chiến lược như nguyên tố đất hiếm.
* (ii) Đã chứng tỏ thu hồi được kim loại đồng từ WPCBs bằng phương pháp điện hoá kết hợp đồng thời điện kết tủa trên cathod và hoà tách trên anod WPCBs, sử dụng anod là điện cực màng chứa 80% khối lượng bột WPCBs, 10% khối lượng bột than hoạt tính và 10% khối lượng polyme kết dính. Thực hiện điện phân - hòa tách trong dung dịch gồm NH3 3 M + (NH4)2SO4 0,5 M + CuSO4 0,1 M (pH 9,48). Với chế độ điện phân trong 30 phút, mật độ dòng 15 mA/cm2, nhiệt độ 25 oC, tốc độ khuấy 400 vòng/phút đạt hiệu suất dòng 94,46 ± 0,39% và hiệu suất thu hồi 82,88 ± 5,47%. Sản phẩm thu được chứa 93,25% đồng và 6,75% oxy.
* (iii) Tính toán được hệ số khuếch tán của ion [Cu(NH3)4]2+ (trong dung dịch) D = 16,47.10-8 cm2/s theo CV và ion [Cu(NH3)4]2+ (tại bề mặt điện cực màng WPCBs) D = 1,01.10-8 cm2/s theo EIS. Hai kết quả D cùng với khảo sát điện hoá (bằng CV, các đường cong phân cực cathod và anod, EIS) dung dịch base khi bổ sung muối CuSO4 vào hệ đã chứng tỏ động học của quá trình điện phân phụ thuộc vào miền khuếch tán.

**3.** **CÁC ỨNG DỤNG/ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG THỰC TIỄN HAY NHỮNG VẤN ĐỀ CÒN BỎ NGỎ CẦN TIẾP TỤC NGHIÊN CỨU**

* Tái sử dụng nguồn kim loại trong WPCBs giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường và đem lại hiệu quả kinh tế cho xã hội.
* Góp phần hoàn thiện hướng nghiên cứu thu hồi đồng từ WPCBs cho ngành tái chế chất thải của Việt Nam với phương pháp điện hóa là một trong các phương pháp đạt hiệu suất cao.
* Cần có thử nghiệm trên các dung dịch khác có khả năng tạo phức với kim loại muốn thu hồi như thiosulfat, citrat, peptit… Khảo sát các khoảng thế khác nhau để thu hồi nhiều kim loại trong cùng môi trường.
* Khả năng thu hồi hồi REE từ WPCBs - tiềm năng to lớn cho ngành công nghệ vật liệu trong tình trạng khan hiếm nguồn REE tự nhiên.

|  |  |
| --- | --- |
| **TẬP THỂ CÁN BỘ HƯỚNG DẪN**  **PGS. TS. Nguyễn Nhị Trự PGS. TS. Trần Văn Mẫn** | **NGHIÊN CỨU SINH**  **Trần Thị Phương Thảo** |

**XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO**

**HIỆU TRƯỞNG**

**THESIS INFORMATION**

Thesis title: Investigation of metal composition in waste printed circuit boards and recovery of copper metal by electrochemical method

Speciality: Theoretical and Physical Chemistry

Code: 62440119

Name of PhD Student: TRAN THI PHUONG THAO

Academic year: 2013

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. NGUYEN NHI TRU and Assoc. Prof. Dr. TRAN VAN MAN

At: VNUHCM - University of Science

**1. SUMMARY**

In this thesis, results of the metal composition in the waste printed circuit boards (WPCBs) are presented and discussed. Then, the possibility of treating WPCBs with acid and base to recover copper metal by electrolysis is investigated. The thesis consists of the following main contents:

* (i) Analysis of the elemental content of WPCBs by modern analytical methods such as inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) was conducted for three types of appliances: telephones, computers, and televisions. The analyzed results show a gradually decreasing content of the elements (wt%): Cu>Al>Fe>Sn>Zn>Mn>Pb>Cr>Ag>Au, where the copper with 7.08-24.11 wt% is accounted for the highest metal content. The study also shows a tendency of the metal change in WPCBs thanks to advances in electronic technology and requirements of environmental legislation. Preliminary assessment of the elemental contents and their values in WPCBs is the basis to select copper as the main metal for further recovery, as well as demonstrates the potential mining target for other elements, especially for rare earth metals (REE).
* (ii) The possibility and the efficiency of electrochemical copper recovery were investigated based on a procedure for dissolving WPCB powder in 7 M HNO3; the factors affecting the electrolytic process of copper recovery from this leachate were evaluated. In this research, copper content in the leachate is determined by the anodic stripping voltammetry (ASV) technique; the diffusion coefficient of Cu2+ ion in the leaching solution was also calculated by the Randles-Sevcik equation derived from the cyclic voltammetry (CV) data. The quality of copper and lead dioxide electrodeposited on the cathode and anode respectively was examined by X-ray diffraction (XRD). The results show a cathodic efficiency of 97.16 ± 0.01%; however, final recovery efficiency is still low (26.67 ± 0.53%).
* (iii) A process of the simultaneous electrochemical dissolution - deposition of copper in a base (ammonia) environment was developed. An anode composition from WPCBs was fabricated; the anode properties were characterized and the factors affecting the anode performance were studied. The electrochemical behavior of WPCB anode in the ammonia solution was investigated using the CV and EIS (electrochemical impedance spectroscopy) scanning techniques; finally, the diffusion coefficients of ion [Cu(NH3)4]2+ (in solution) and ion [Cu(NH3)4]2+ (at the surface of WPCB electrode) were calculated. The results show that the kinetics of the electrochemical dissolution of WPCB anode in ammonia solution is controlled by the diffusion kinetics.

# 2. NOVELTY OF THESIS

* (i) On the basis of a comprehensive survey of metal content in WPCBs, the metal composition and trend of their change in popular electronic devices (phones, computers, and televisions) have been shown in the period after the RoHS directive application; identifying economically significant components of WPCBs for recovery of major engineering metals such as Au, Sn, Cu, Al, Ag, Pd…, especially strategic metals such as REE.
* (ii) It has been demonstrated that copper metal is recovered from WPCBs by the simultaneous process of anodic dissolution and cathodic deposition, using the anode as a membrane electrode containing 80 wt% of WPCBs powder, 10 wt% of activated carbon powder, and 10 wt% of a binder. The electrochemical dissolution - deposition can be conducted in the solution consisting of NH3 3 M, (NH4)2SO4 0.5 M, and CuSO4 0.1 M (pH 9.48) at a current density of 15 mA/cm2 and 25 oC, with a stirring speed of 400 rpm. At these conditions, the cathodic efficiency and the recovery efficiency are reached 94.46 ± 0.39%, and 82.88 ± 5.47%, respectively. A product of the process with 93.25% copper and 6.75% oxygen is obtained.
* (iii) The diffusion coefficients of ion [Cu(NH3)4]2+ (in solution) D = 16,47.10 -8 cm2/s and ion [Cu(NH3)4]2+ (at the surface of WPCBs electrode) D = 1.01.10-8 cm2/s were calculated based on the CV and EIS data, respectively. The D results alongside the electrochemical data (derived from CV, EIS, and polarization curves) clarify the role of added CuSO4 salt in the electrolyzed system and the predominant diffusion control of the process kinetics.

**3.** **APPLICATIONS/ APPLICABILITY/ PERSPECTIVE**

* Reuse and recovery of metals from the WPCB sources help to reduce environmental pollution and bring economic benefits to society.
* A contribution to the research direction of metal recovery from e-waste is filed for Vietnam's waste recycling industry, an electrochemical method as the effective method with high recovery efficiency is recommended.
* The other solutions capable of complexing with the metal to be recovered, such as thiosulfate, citrate, peptide... are necessary to be examined. Different ranges of electrochemical potentials in the same solution are needed to be further investigated for improving the metal recovery selectivity.
* Recovery of HREE and LREE from WPCBs is a great potential for the materials industry in the current scarcity of natural REE resources.

|  |  |
| --- | --- |
| **SUPERVISOR**  **Assoc. Prof. Dr. Nguyen Nhi Tru Assoc. Prof. Dr. Tran Van Man** | **PhD STUDENT**  **Tran Thi Phuong Thao** |

**CONFIRMATION**

**UNIVERSITY OF SCIENCE**

**PRESIDENT**