



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0024308

(51)⁷ C25C 1/20; C25C 1/00; C02F 1/461;
C23F 1/46

(13) B

(21) 1-2018-04973

(22) 19/01/2018

(86) PCT/JP2018/001580 19/01/2018

(87) WO2018/150811 23/08/2018

(30) 2017-025928 15/02/2017 JP

(45) 27/07/2020 388

(43) 25/02/2019 371A

(73) MATSUDA SANGYO COMPANY LIMITED (JP)

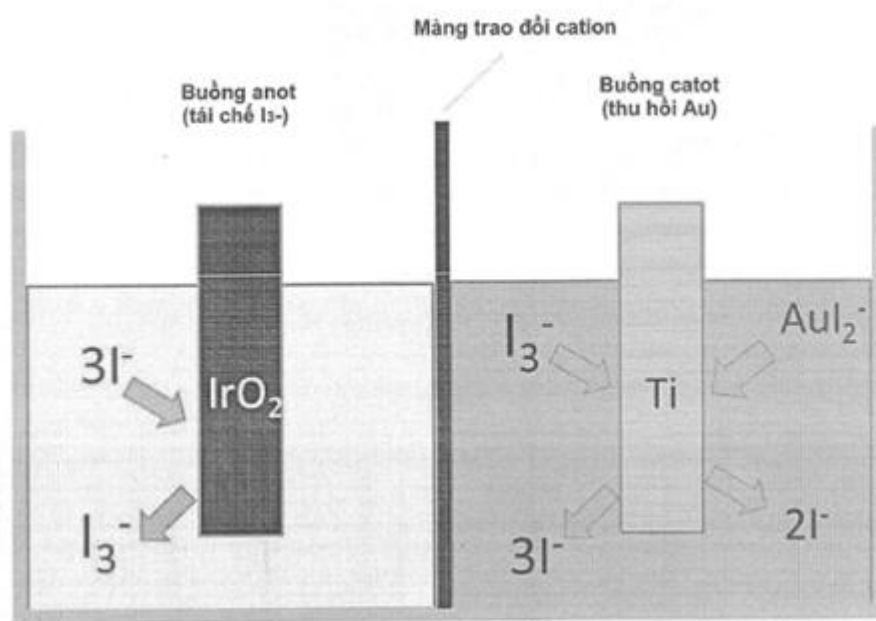
26-2, Nishishinjuku 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 1630558, Japan

(72) SATO Kengo (JP).

(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI VÀNG TỪ DUNG DỊCH KHẮC ĂN MÒN DỰA TRÊN IOT ĐÃ QUA SỬ DỤNG VÀ ĐỒNG THỜI TÁI CHẾ DUNG DỊCH KHẮC ĂN MÒN

(57) Sáng chế đề cập tới phương pháp thu hồi vàng bằng điện phân từ dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng chứa Au và đồng thời tái chế dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm các công đoạn: thiết lập điện thế catot từ -0,75 V tới -0,95 V (điện cực chuẩn: Ag/AgCl), và thiết lập tỷ số của mật độ dòng điện của anot so với mật độ dòng điện của catot nằm trong khoảng từ lớn hơn 3 tới 50. Sáng chế đề xuất phương pháp để xử lý dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng, nghĩa là, phương pháp này có thể thu hồi Au và tái chế dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot theo cách ổn định và hiệu quả mà không cần kiểm soát chính xác độ pH.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Nói chung, sáng chế đề cập tới việc xử lý dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng được xả ra trong quá trình vi chế tạo các màng mỏng Au trong các bộ phận bán dẫn khác nhau, và cụ thể hơn, sáng chế đề cập tới phương pháp thu hồi Au (vàng) từ dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng và đồng thời tái chế dung dịch khắc ăn mòn theo cách ổn định và hiệu quả.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Au (vàng) và các chất có đặc tính dẫn điện cao khác thường được sử dụng làm dây dẫn của các linh kiện bán dẫn khác nhau. Dây dẫn Au được tạo ra bằng cách lắng phủ một màng nhờ phương pháp PVD hoặc phương pháp tương tự và sau đó vi chế tạo màng đã lắng phủ nhờ công đoạn khắc ăn mòn ướt. Lúc này, dung dịch khắc ăn mòn đã sử dụng chứa Au đắt tiền. Ở đây, dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot thường được sử dụng làm dung dịch khắc ăn mòn trong quy trình nêu trên, và Au được thu hồi từ dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot dựa trên các phương pháp như khử hóa học bằng cách sử dụng các tác nhân khử khác nhau, kết tủa dịch chuyển bằng cách sử dụng các bột kim loại, hoặc điện chiết.

Trong khi đó, với dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot sau khi thu hồi Au, các ion triiodua (I_3^-) có khả năng khắc ăn mòn bị khử và trở thành các ion iodua (I^-); kết quả là, khả năng khắc ăn mòn sẽ suy giảm, và điều này gây khó khăn cho việc tái sử dụng dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot sau khi thu hồi Au.

Trên cơ sở các vấn đề nêu trên, tài liệu sáng chế 1 đề xuất việc đưa dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng vào xử lý điện phân bằng cách sử dụng một

màng để thu hồi Au; ngoài ra, theo tài liệu sáng chế 1, thực hiện oxy hoá các ion iodua đã khử (I^-) để thu được các ion triiodua (I_3^-) nhằm khôi phục khả năng khắc ăn mòn, nghĩa là, tái chế dung dịch khắc ăn mòn.

Tuy nhiên, với phương pháp theo tài liệu sáng chế 1, mật độ dòng điện sẽ thay đổi theo thời gian xử lý, vì thế nảy sinh các vấn đề nhất định. Ở phía catot, độ pH sẽ tăng do hiện tượng điện phân nước liên quan tới sự gia tăng mật độ dòng điện và, một mặt, khả năng khắc ăn mòn vì thế sẽ suy giảm; và ở phía anot, mặt khác, độ pH sẽ giảm do sự phân huỷ điện phân của nước liên quan tới sự gia tăng mật độ dòng điện, và khả năng khắc ăn mòn vì thế sẽ trở nên quá mức. Hơn nữa, ở phía anot, iot (I_2) trở thành kết tủa trên điện cực, nồng độ của các ion iodua (I^-) trong dung dịch vì thế suy giảm, và khó có thể tái chế dung dịch khắc ăn mòn theo cách ổn định và hiệu quả.

Các giải pháp kỹ thuật đã biết

Tài liệu sáng chế 1: công bố đơn sáng chế Nhật Bản số H3-202484; và

Tài liệu sáng chế 2: Patent Nhật Bản số 5669995.

Như đã mô tả trên đây, việc thực hiện điện phân theo cách ổn định và hiệu quả gặp khó khăn do thay đổi của các điều kiện điện phân khi thu hồi Au từ dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng chứa Au và tái chế dung dịch khắc ăn mòn. Trong khi đó, tài liệu sáng chế 2 mô tả kỹ thuật cho phép gia tăng hiệu suất thu hồi của Au và khôi phục khả năng của dung dịch khắc ăn mòn bằng cách duy trì điện thế catot và điện thế anot trong khi điện phân trong phạm vi nhất định. Tuy nhiên, phương pháp theo tài liệu sáng chế 2 có các vấn đề sau. Ví dụ, cần phải thực hiện điều khiển phức tạp để giới hạn chính xác độ pH của dung dịch trong phạm vi $\pm 0,5$ trước và sau khi xử lý, và mất nhiều thời gian để xử lý vì điện thế catot ở mức thấp, cụ thể là lớn hơn hoặc bằng $-0,7$ V.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, sáng chế được đề xuất để giải quyết các vấn đề như nêu trên, và mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp thu hồi Au (vàng) từ dung dịch

khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng chứa Au và đồng thời tái chế dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot; và cụ thể hơn, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp tái chế dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng theo cách ổn định và hiệu quả mà không cần kiểm soát chính xác độ pH.

Để đạt được mục đích như nêu trên, dựa trên những nghiên cứu nghiêm cần, tác giả sáng chế đã thấy rằng có thể ngăn chặn hiện tượng điện phân nước và kết tủa của iot mà không cần điều chỉnh chính xác độ pH bằng cách điều chỉnh phù hợp mật độ dòng điện của catot và mật độ dòng điện của anot; và nhờ đó thu hồi Au, và đồng thời tái chế dung dịch khắc ăn mòn theo cách ổn định và hiệu quả. Tác giả sáng chế đề xuất các khía cạnh kỹ thuật sau đây dựa trên các phát hiện này.

Theo khía cạnh chính, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi bằng điện phân Au từ dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng chứa Au và đồng thời tái chế dung dịch khắc ăn mòn, trong đó phương pháp này có các công đoạn: thiết lập điện thế catot từ -0,75 V tới -0,95V (điện cực chuẩn: Ag/AgCl), và thiết lập tỷ số của mật độ dòng điện của anot so với mật độ dòng điện của catot nằm trong khoảng từ lớn hơn 3 tới 50.

Hiệu quả của sáng chế

Theo các phương án theo sáng chế, có thể thu hồi bằng điện phân Au từ dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng chứa Au; và theo phương pháp tái chế dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng, có thể ngăn chặn hiện tượng điện phân nước và kết tủa của iot bằng cách điều chỉnh phù hợp mật độ dòng điện của catot và anot. Phương pháp này tạo ra hiệu quả có lợi để thu hồi Au và đồng thời tái chế dung dịch khắc ăn mòn theo cách ổn định và hiệu quả.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện quy trình phản ứng của dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng chứa Au;

Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện dòng xử lý của dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng chứa Au; và

Fig.3 là ảnh chụp thể hiện Ví dụ so sánh 1, trong đó thể hiện kết tủa của iot trên anot sau khi điện phân.

Mô tả chi tiết sáng chế

Fig.1 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện quy trình xử lý (quy trình phản ứng) của dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng chứa Au theo sáng chế. Như được thể hiện trên Fig.1, dung dịch điện phân được tách vào buồng anot và buồng catot nhờ một màng, nghĩa là màng trao đổi cation, và dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot chứa Au (dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng chứa Au) được cấp tới buồng catot, và dung dịch khắc ăn mòn sau khi thu hồi Au trong đó iot đã được khử (từ I_3^- thành I^-) được cấp (được di chuyển) tới buồng anot. Sau đó, Au được thu hồi trong buồng catot và dung dịch khắc ăn mòn được tái chế trong buồng anot.

Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện dòng xử lý của dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng chứa Au. Như được thể hiện trên Fig.2, dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng chứa Au cấp tới buồng catot được thu hồi bằng cách tạo kết tủa Au trên catot dựa trên việc xử lý điện phân. Trong khi đó, dung dịch khắc ăn mòn đã qua sử dụng sau khi thu hồi Au trong đó iot đã được khử (từ I_3^- thành I^-) được cấp (được di chuyển) tới buồng anot, và dung dịch khắc ăn mòn được xử lý để có thể tái sử dụng bằng cách oxy hóa dung dịch khắc ăn mòn thành các ion triiodua (I_3^-), có khả năng khắc ăn mòn, dựa trên quy trình xử lý điện phân.

Trong khi đó, khi mật độ dòng điện tăng trong quá trình xử lý điện phân, có vấn đề là hiện tượng điện phân nước xảy ra và làm cho độ pH tăng ở phía catot, vì thế làm cho khả năng khắc ăn mòn của dung dịch khắc ăn mòn tái chế bị suy giảm. Ngoài ra, trong buồng anot, có vấn đề là độ pH sẽ giảm và làm cho khả năng khắc ăn mòn của dung dịch khắc ăn mòn tái chế được trở nên quá mức. Hơn nữa, trong buồng anot, có vấn đề là iot trở thành bị kết tủa trên điện

cực theo độ pH thấp, điều này khiến cho nồng độ của các ion iodua trong dung dịch khắc ăn mòn tái chế được giảm dần.

Tác giả sáng chế thu được kiến thức là các phản ứng phụ nêu trên như điện phân nước và kết tủa của iod có thể được ngăn chặn theo cách hữu hiệu bằng cách kiểm soát mật độ dòng điện ở phía catot nhờ điện thế của catot và kiểm soát mật độ dòng điện ở phía anot bằng tỷ số mật độ dòng điện của anot và catot. Ở đây, không cần phải kiểm soát chặt chẽ độ pH như theo các công nghệ thông thường. Dựa trên các phát hiện này, phương pháp theo sáng chế có các công đoạn: thiết lập điện thế catot từ -0,75 V tới -0,95V (điện cực chuẩn: Ag/AgCl), và thiết lập tỷ số của mật độ dòng điện của anot so với mật độ dòng điện của catot nằm trong khoảng từ lớn hơn 3 tới 50.

Theo sáng chế, tốt hơn là, điện thế của catot được thiết lập lớn hơn hoặc bằng -0,95 V và nhỏ hơn hoặc bằng -0,75 V (điện cực chuẩn: Ag/AgCl). Khi điện thế của catot vượt quá -0,75 V, thời gian xử lý điện phân sẽ tăng và hiệu quả sản xuất sẽ giảm. Trong khi đó, khi điện thế của catot nhỏ hơn -0,95 V, phản ứng điện phân nước sẽ trở thành đáng kể ở phía catot. Cần lưu ý rằng, để làm phương pháp kiểm soát điện thế catot, đã biết phương pháp đo không đổi hiệu điện thế giữa điện cực chuẩn và catot, và phản ánh kết quả điện áp đầu ra của bộ chỉnh lưu dựa trên điều khiển hồi tiếp.

Ngoài ra, tỷ số của mật độ dòng điện của anot so với mật độ dòng điện của catot tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 tới 50 (nhưng loại trừ 3). Khi tỷ số này nằm ngoài khoảng nêu trên, có vấn đề là phản ứng điện phân nước sẽ xảy ra do sự gia tăng mật độ dòng điện, vì thế khiến cho khả năng khắc ăn mòn của dung dịch khắc ăn mòn tái chế được trở nên quá mức theo sự suy giảm độ pH, và còn có vấn đề là iod bị kết tủa trên anot. Cần lưu ý rằng tỷ số mật độ dòng điện có thể được điều chỉnh, như sẽ được mô tả sau đây, nhờ tỷ số diện tích của các điện cực tương ứng, nghĩa là bằng tỷ số của các diện tích được ngâm trong dung dịch điện phân.

Tốt hơn là, độ pH của buồng catot và buồng anot ngay trước khi xử lý điện phân được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 4 tới 6. Khi độ pH ngay trước khi xử lý điện phân nằm ngoài khoảng từ 4 tới 6, khả năng tái chế của dung dịch khắc ăn mòn sẽ suy giảm hoặc trở nên quá mức. Bằng cách thiết lập độ pH ngay trước khi điện phân nằm trong khoảng nêu trên, việc thu hồi Au và đồng thời tái chế dung dịch khắc ăn mòn có thể được thực hiện theo cách ổn định và hiệu quả. Để ngăn chặn thay đổi của độ pH, độ pH còn có thể điều chỉnh được bằng cách bổ sung một dung dịch axit như axit sulfuric vào buồng catot, hoặc bổ sung một dung dịch kiềm như xút vào buồng anot.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ thực hiện và các Ví dụ so sánh theo sáng chế sẽ được giải thích sau đây. Cần lưu ý rằng các ví dụ thực hiện sau đây chỉ là các ví dụ minh họa, và cần phải hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này, và sáng chế cần được diễn dịch trong phạm vi kỹ thuật được mô tả trong bản mô tả này của sáng chế.

Ví dụ 1

Trong dung dịch điện phân trong đó buồng catot và buồng anot được tách rời bằng một màng trao đổi cation, 500 mL dung dịch khắc ăn mòn chứa Au được cấp tới buồng catot.

Dung dịch khắc ăn mòn chứa Au chứa các thành phần sau:

KI (0,25 mol/L) + I_2 (0,14 mol/L) + Au (0,03 mol/L)

Trong khi đó, 500 mL dung dịch sau khi thu hồi Au (sau khi khử iot) được cấp tới buồng anot.

Dung dịch sau khi thu hồi Au (sau khi khử iot) chứa thành phần sau:

KI (0,25 mol/L)

Ti được sử dụng làm catot (nghĩa là điện cực đối), Ti phủ IrO_2 được sử dụng làm anot (nghĩa là điện cực làm việc), và Ag/AgCl được sử dụng làm điện cực chuẩn. Ở đây, diện tích nhúng của điện cực Ti được thiết lập bằng 20 cm^2 ,

diện tích nhúng của điện cực IrO_2 được thiết lập bằng 62 cm^2 , và tỷ số diện tích (tỷ số mật độ dòng điện) của catot và anot được thiết lập bằng 3,1. Sau đó, điện thế catot được thiết lập bằng $-0,75 \text{ V}$, dung dịch được duy trì ở nhiệt độ 20°C , và việc xử lý điện phân được thực hiện. Việc điện phân được kết thúc ở thời điểm mà giá trị dòng điện suy giảm thấp hơn 5 mA .

Bằng cách thực hiện việc xử lý điện phân như nêu trên, hiệu suất thu hồi của Au trong buồng catot là 95,9%. Thay đổi của độ pH trước và sau khi điện phân được kiểm tra; và độ pH là 5,16 trước khi điện phân và độ pH là 4,95 sau khi điện phân trong buồng anot, và độ pH là 5,61 trước khi điện phân và độ pH là 4,88 sau khi điện phân trong buồng catot, và có thể ngăn chặn hiện tượng điện phân nước. Tiếp đó, khả năng khắc ăn mòn của dung dịch khắc ăn mòn sau khi tái chế được kiểm tra: 12,22 g Au được hòa tan (nồng độ Au là 5,82 g/L) trong dung dịch khắc ăn mòn có thể tích chất lỏng là 2,10 L. Có thể khẳng định rằng dung dịch khắc ăn mòn tái chế được có thể tái sử dụng làm dung dịch khắc ăn mòn Au.

Ví dụ 2

Diện tích nhúng của điện cực Ti được thiết lập bằng 2 cm^2 , diện tích nhúng của điện cực IrO_2 được thiết lập bằng 100 cm^2 , tỷ số diện tích (tỷ số mật độ dòng điện) của catot và anot được thiết lập bằng 50, và xử lý điện phân được thực hiện ở các điều kiện giống như Ví dụ 1.

Bằng cách thực hiện việc xử lý điện phân như nêu trên, hiệu suất thu hồi của Au trong buồng catot là 96,3%. Thay đổi của độ pH trước và sau khi điện phân được kiểm tra; và độ pH là 5,01 trước khi điện phân và độ pH là 4,98 sau khi điện phân trong buồng anot, và độ pH là 5,11 trước khi điện phân và độ pH là 5,13 sau khi điện phân trong buồng catot, và có thể ngăn chặn hiện tượng điện phân nước. Tiếp đó, khả năng khắc ăn mòn của dung dịch khắc ăn mòn sau khi tái chế được kiểm tra: 12,31 g Au được hòa tan (nồng độ Au là 5,73 g/L) trong dung dịch khắc ăn mòn có thể tích chất lỏng là 2,15 L. Có thể khẳng định

rằng dung dịch khắc ăn mòn tái chế được có thể tái sử dụng làm dung dịch khắc ăn mòn Au.

Ví dụ 3

Điện thế catot được thiết lập bằng $-0,95\text{ V}$, và quy trình xử lý điện phân được thực hiện ở các điều kiện giống như Ví dụ 1.

Bằng cách thực hiện việc xử lý điện phân như nêu trên, hiệu suất thu hồi của Au trong buồng catot là 96,1%. Thay đổi của độ pH trước và sau khi điện phân được kiểm tra; và độ pH là 4,99 trước khi điện phân và độ pH là 4,31 sau khi điện phân trong buồng anot, và độ pH là 4,99 trước khi điện phân và độ pH là 5,88 sau khi điện phân trong buồng catot, và có thể ngăn chặn hiện tượng điện phân nước. Tiếp đó, khả năng khắc ăn mòn của dung dịch khắc ăn mòn sau khi tái chế được kiểm tra; 11,99 g Au được hòa tan (nồng độ Au là 5,76 g/L) trong dung dịch khắc ăn mòn có thể tích chất lỏng là 2,08 L. Có thể khẳng định rằng dung dịch khắc ăn mòn tái chế được có thể tái sử dụng làm dung dịch khắc ăn mòn Au.

Ví dụ so sánh 1

Diện tích nhúng của điện cực Ti được thiết lập bằng 40 cm^2 , diện tích nhúng của điện cực IrO_2 được thiết lập bằng 80 cm^2 , tỷ số diện tích của điện tích làm ướt của anot so với diện tích làm ướt của catot được thiết lập bằng 2, và quy trình xử lý điện phân được thực hiện ở các điều kiện giống như Ví dụ 1.

Thay đổi của độ pH trước và sau khi điện phân được kiểm tra, và độ pH là 4,55 trước khi điện phân và độ pH là 1,71 sau khi điện phân trong buồng anot, và độ pH là 5,14 trước khi điện phân và độ pH là 1,69 sau khi điện phân trong buồng catot, và độ pH được tăng do hiện tượng điện phân nước. Ngoài ra, các ion hydro cũng di chuyển tới buồng catot, và độ pH được tăng tương tự. Hơn nữa, như được thể hiện trên Fig.3, iot được kết tủa trên anot sau khi điện phân.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Phương pháp thu hồi Au từ dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng chứa Au và đồng thời tái chế dung dịch khắc ăn mòn dựa trên phương pháp xử lý điện phân màng có thể được tiến hành theo cách ổn định và hiệu quả theo các phương án theo sáng chế. Phương pháp theo sáng chế còn có ưu điểm là làm giảm đáng kể thời gian cần thiết để điện phân và cải thiện hiệu quả sản xuất. Phương pháp theo sáng chế là hữu dụng để tái chế các vật liệu trong lĩnh vực thiết bị điện tử, linh kiện điện tử, đế mạch và các phần tử bán dẫn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi vàng bằng điện phân từ dung dịch khắc ăn mòn dựa trên iot đã qua sử dụng chứa Au và đồng thời tái chế dung dịch khắc ăn mòn, trong đó phương pháp này bao gồm các công đoạn:

thiết lập điện thế catot nằm trong khoảng từ -0,75 V tới -0,95 V (điện cực chuẩn: Ag/AgCl), và

thiết lập tỷ số của mật độ dòng điện của anot so với mật độ dòng điện của catot nằm trong khoảng từ lớn hơn 3 tới 50.

Fig.1

Màng trao đổi cation

Buồng catot
(thu hồi Au)

Buồng anot
(tái chế I_3^-)

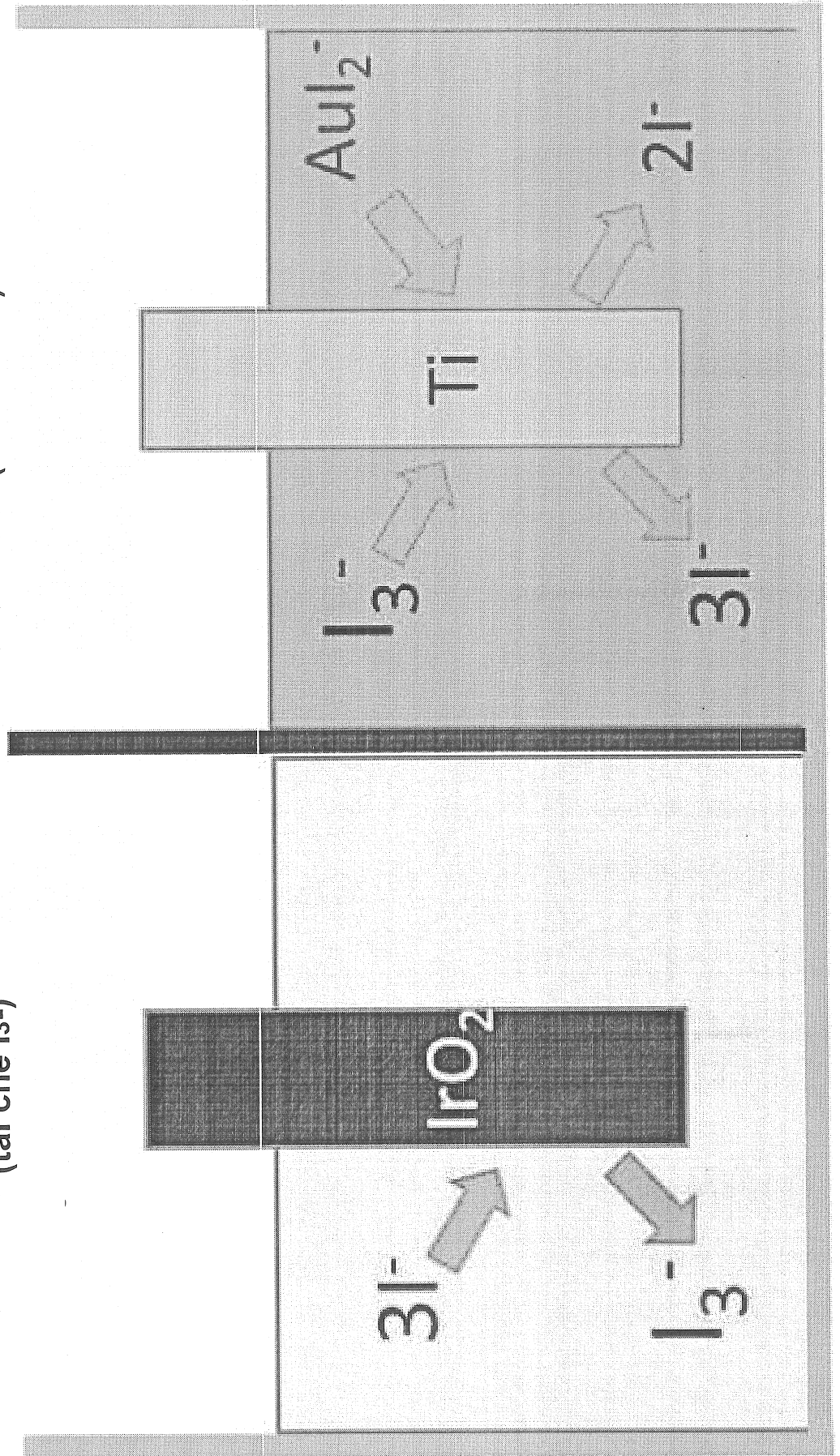


Fig.2

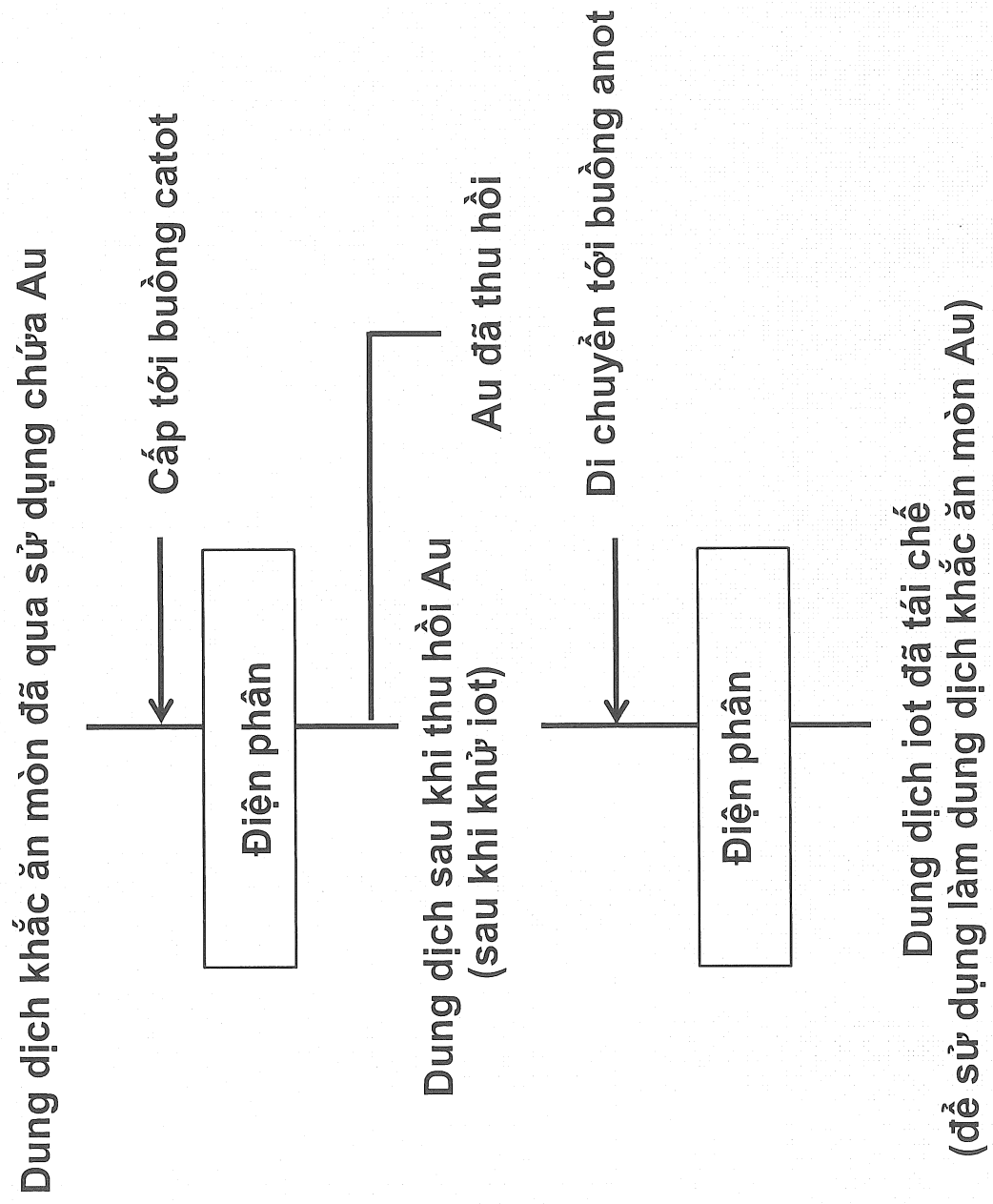


Fig.3

Vẽ ngoài của anot sau khi điện phân

Kết tủa của iot

