

# PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÁCH PVC VÀ PET ỨNG DỤNG TRONG TÁI CHẾ NHỰA BẰNG TUYỂN NỔI BỌT KHÍ SAU KHÍ HYDRAT HÓA BỀ MẶT BẰNG VẬT LIỆU CaO ĐIỀU CHẾ TỪ VỎ TRỨNG GÀ

NGUYỄN THỊ THANH TRÚC\*, NGUYỄN THỊ LAN BÌNH, LÊ HÙNG ANH, LÊ THỊ THANH THẢO, HỒ THỊ KIM NGÂN

*Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh*

*\* Tác giả liên hệ: nguyenthithanhtruc\_ymt@iuh.edu.vn*

*DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstiuh.v59i05.4600>*

**Tóm tắt.** Polyvinyl chloride (PVC) là loại nhựa chiếm tỷ trọng lớn trong rác thải nhựa và thường ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường khi tái chế nhiệt do sự hình thành các hợp chất chứa chloride độc hại. Do vậy, thường PVC được phân tách khỏi hỗn hợp và có phương pháp tái chế riêng phù hợp. Tuy nhiên việc tách PVC thường rất khó khăn nhất là hỗn hợp với polyethylene terephthalate (PET) vì chúng có tỷ trọng tương đương và bề mặt kỵ nước giống nhau. Nghiên cứu này tiến hành tách PVC và PET bằng phương pháp tuyển nổi sau quá trình tiền xử lý bề mặt của hai loại nhựa bằng vật liệu CaO điều chế từ vỏ trứng gà. Quá trình xử lý với CaO làm cho bề mặt nhựa PVC chuyển từ kỵ nước sang ưa nước và chìm dưới đáy cột tuyển nổi, trong khi PET vẫn giữ nguyên tính chất kỵ nước nên nổi trên cột tuyển nổi. Kết quả cho thấy 100 % PVC và PET được tách hoàn toàn tại các điều kiện tối ưu gồm: tỷ lệ (CaO: nhựa) là (1:2), pH = 3 - 4, thể tích MIBC 0,2 ml, trong điều kiện không khuấy và 10 phút tuyển nổi với tốc độ khí 2,5 :L/phút. Đây là phương pháp hứa hẹn để cải thiện chất lượng tái chế nhựa thông qua việc tách PVC khỏi hỗn hợp.

**Từ khóa.** CaO từ vỏ trứng gà, phân tách, tuyển nổi, polyvinyl choride (PVC), polyethylene terephthalate (PET).

## 1. GIỚI THIỆU

Ô nhiễm do rác thải nhựa là một trong những vấn đề trở ngại và rất cần được quan tâm hiện nay. Nhựa được sử dụng phổ biến trong sản xuất và đời sống bởi nhiều ưu điểm như giá thành rẻ, độ bền cao và trọng lượng nhẹ. Sự gia tăng về nhu cầu sử dụng nhựa làm gia tăng đồng thời số lượng và chủng loại nhựa. Chính vì vậy, việc quản lý và xử lý nhựa gặp nhiều khó khăn. Trong bước chuyển đổi sang nền kinh tế tuần hoàn, tái chế đã trở thành một trong những giải pháp làm giảm thiểu tối ưu lượng rác thải và tận dụng triệt để nguồn vật liệu, nhất là đối với ngành nhựa. Ví dụ, đối với chất thải bao bì nhựa (một phần trong lĩnh vực chất thải nhựa ưu tiên của Châu Âu) được xác định mục tiêu tỷ lệ tái chế ít nhất 55% sẽ đạt được vào năm 2030 [1].

Công nghệ của quá trình tái chế nhựa hiện nay khá phức tạp, chi phí cao nhưng hiệu suất không cao và khó khăn trong quá trình kiểm soát. Nguyên nhân là do các quá trình tái chế được thực hiện trên hỗn hợp nhựa thải hoặc nhựa có lẫn nhiều loại khác nhau. Bên cạnh đó, một số hợp chất nguy hại trong nhựa thải cũng gây ảnh hưởng đến quá trình tái chế. Polyvinyl chloride (PVC) là một loại nhựa được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống [2]. Theo thống kê năm 2019, mỗi năm khoảng 2,5 triệu tấn nhựa PVC thải ra tại Châu Âu và trung bình khối lượng phát sinh của loại chất thải nhựa này là 5kg trên đầu người [3]. Nhờ thành phần clo, các sản phẩm nhựa PVC có thể chống cháy nên thường được sử dụng trong các thiết bị điện, điện tử hoặc để bọc dây cáp và dây điện. Trong quá trình tái chế bằng nhiệt hóa, clo trong thành phần PVC không những gây ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm mà còn dễ dàng hình thành các chất ô nhiễm nguy hại phát tán ra môi trường như: hydrochloric axit, chlorofluocarbon, polycyclic hóa dibenzofuran [4], [5]. Do vậy, việc phân loại các chất thải nhựa là cần thiết trước khi áp dụng các phương pháp tái chế. Bên cạnh đó, việc phân loại này giúp nâng cao chất lượng và giá trị của các sản phẩm tái chế. Mặt khác, các loại nhựa có chứa chất nguy hại như PVC được loại bỏ và có biện pháp tái chế phù hợp, nhằm giảm thiểu các nguy cơ về ô nhiễm môi trường [6].

Tuyển nổi là một trong những phương pháp phân tách nhựa đang được quan tâm hiện nay với chi phí thấp, độ chính xác và hiệu quả cao so với các phương pháp khác. Các điều kiện vận hành tuyển nổi (khuấy trộn, nhiệt độ, thời gian sục khí hoặc là tốc độ dòng khí) có thể sử dụng để tăng hoặc giảm tính chất bề mặt nhựa

(tính ưa nước hoặc kỵ nước). Sau quá trình nổi, các polymer kỵ nước sẽ nổi trên cột tuyển nổi trong khi các polymer ưa nước ở dưới đáy của cột tuyển nổi do khác biệt về sự bám dính bọt khí xung quanh nhựa [7], [8]. Tuy nhiên, công nghệ này muốn đạt hiệu quả cao cần có quá trình xử lý bề mặt của nhựa.

Xử lý bề mặt là một cách khả thi để có đủ sức chống lại sự tấn công của môi trường, bao gồm các chất oxy hóa, mà không làm hỏng tính chất cơ học cần thiết của chất nền. Một số phương pháp xử lý bề mặt làm ướt qua hấp phụ như: oxy hóa, kiểm soát sức căng bề mặt chất lỏng. Nhiều kỹ thuật xử lý bề mặt cũng đã được sử dụng để tạo ra các bề mặt ưa nước, tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tách nhựa bằng kỹ thuật tuyển nổi bọt kết hợp với xử lý plasma, thuốc thử hóa học, điều chỉnh ozon, xử lý sôi và xử lý ngọn lửa, sử dụng lò vi sóng, xử lý nhiệt nhẹ [7], [8]. Khó khăn trong tuyển nổi bọt khí là phải xác định chất xử lý bề mặt cùng với một số điều kiện như nồng độ thuốc thử, pH, thời gian xử lý và kích thước hạt.

Vì vật liệu CaO được nghiên cứu và sử dụng trong nhiều lĩnh vực. Hiện nay, nguồn CaO từ tự nhiên chiếm ưu thế hơn so với các nguồn từ hóa chất hoặc quặng mỏ. Hạt nano CaO từ canxi nitrate (CaO/CaN) và vỏ ốc (CaO/SS) được tổng hợp thành công và được sử dụng làm chất xúc tác các hoạt động và ổn định trong sản xuất dầu diesel sinh học [9]. Trong vỏ trứng, thành phần canxi ( $\text{CaCO}_3$ ) chiếm 90%, do vậy khả năng sản xuất vi vật liệu CaO từ vỏ trứng cũng được đánh giá cao [10]–[12]. Trong lĩnh vực xử lý bề mặt hỗ trợ cho tuyển nổi phân tách nhựa, Mallampati và cộng sự đã chứng minh khả năng tạo bề mặt ưa nước của một số hạt nano có thành phần CaO như nanometallic Ca/CaO và Fe/Ca/CaO. Các vật liệu này làm tăng cường tính ưa nước trên bề mặt PVC và một số loại nhựa nhằm tách chúng khỏi hỗn hợp chất thải nhựa bằng tuyển nổi [13], [14]. Như vậy, khả năng xử lý bề mặt chất thải nhựa của vi vật liệu CaO điều chế từ vỏ trứng được dự đoán rất khả quan, thúc đẩy quá trình phân loại, cụ thể là phân tách PVC từ hỗn hợp PVC và PET bằng phương pháp tuyển nổi bọt khí.

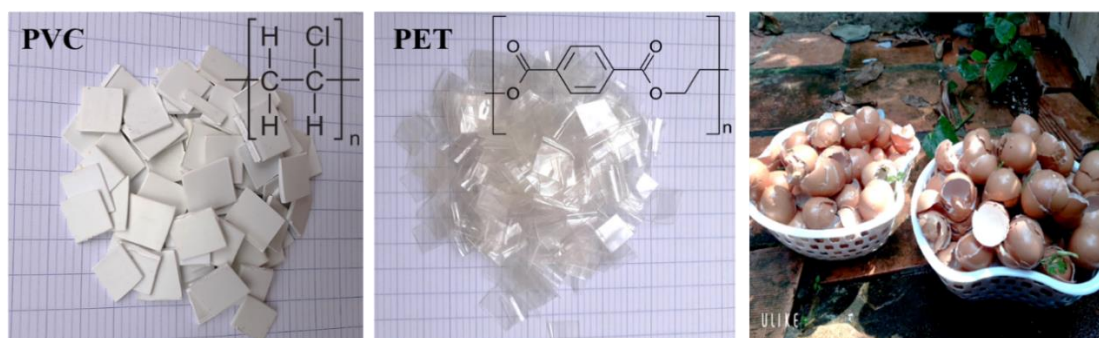
## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1 Vật liệu

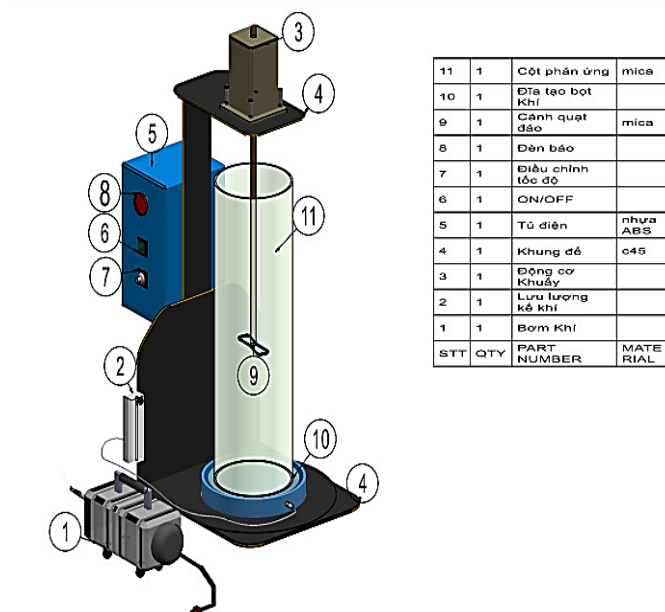
Trong nghiên cứu này, các mẫu nhựa PVC, PET được thu thập tại nhiều cửa hàng phế liệu trên địa bàn Quận Gò Vấp, TP. Hồ Chí Minh. Sau khi thu gom, các mẫu được làm sạch bằng nước máy, để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và cắt thành kích thước đồng đều ( $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ ) bằng kìm inox. Hai loại nhựa được sử dụng cho nghiên cứu này có màu sắc khác nhau để dễ dàng phân loại thủ công khi mỗi thí nghiệm kết thúc. Vỏ trứng gà sau khi thu gom, rửa sạch và để khô ở nhiệt độ phòng, dùng để điều chế vi vật liệu CaO. **Hình 1** thể hiện các mẫu nhựa thải và vỏ trứng sau khi được thu gom, phân loại và đồng nhất về kích thước.

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (hãng Xilong, Trung Quốc) dùng điều chế vi vật liệu CaO đối chiếu, NaOH và HCl (hãng Xilong, Trung Quốc) dùng điều chỉnh pH. Chất tạo bọt được dùng trong thí nghiệm là Methyl Isobutyl Carbino hay MIBC ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ , hãng Fisher Acros Organics, Mỹ).

Hệ thống tuyển nổi được thiết kế có ống trụ mica (ống cao 350 mm đường kính ngoài 90 mm) gọi là cột tuyển nổi. Một máy bơm không khí (nhãn hiệu RESUN, Trung Quốc) để cung cấp khí cho hệ thống. Tốc độ dòng khí được điều khiển bằng lưu lượng kế khí nối giữa bơm và cột phản ứng. Không khí đi vào cột phản ứng thông qua một tấm khuếch tán nằm ở dưới đáy của cột nhằm tạo bọt khí. Máy khuấy tự động trên cao được sử dụng để trộn các mẫu khi cung cấp không khí. Hình 2 là mô hình tuyển nổi bọt khí để tách PVC ra khỏi hỗn hợp PVC và PET.



Hình 1. Mẫu nhựa PVC, PET và vỏ trứng gà sử dụng điều chế vi vật liệu CaO.



Hình 2. Hệ thống tuyển nổi bọt khí dùng phân tách PVC và PET

## 2.2 Điều chế vi vật liệu CaO từ vỏ trứng gà

Vỏ trứng được thu gom, rửa sạch bằng nước cất và sấy khô dưới ánh nắng mặt trời trong 48 giờ. Sau đó nghiền nát vỏ trứng bằng phương pháp vật lý (sử dụng cối và chày) và nung bằng lò nung 900°C trong 1 giờ. Tiếp theo, cho mẫu qua máy xay nhuyễn trong thời gian 5 phút. Cuối cùng, mẫu được sấy ở nhiệt độ 105°C trong 1 giờ [12], [15]. Sản phẩm vi vật liệu CaO được hình thành sử dụng để xử lý bề mặt nhựa.

## 2.3 Điều chế vi vật liệu CaO từ hoá chất

Cho NaOH 1M vào cốc chứa  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.5M ở 80°C với tốc độ khuấy là 1200 vòng/phút cho tới khi kết tủa  $\text{Ca(OH)}_2$  được tạo ra [16]. Phản ứng dừng lại ở pH khoảng 11-12. Lọc và nung  $\text{Ca(OH)}_2$  ở 650°C trong 1 giờ. Sau đó, mẫu được sấy ở nhiệt độ 105°C trong 1 giờ. Mẫu vật liệu CaO từ hoá chất này được sử dụng để xử lý bề mặt nhựa như mẫu vật liệu CaO từ vỏ trứng.

## 2.4 Xử lý bề mặt nhựa bằng vi vật liệu CaO và thí nghiệm tuyển nổi phân tách PVC và PET

Hòa 1 lít nước với 5g CaO điều chế từ vỏ trứng, sau đó cho mẫu nhựa PVC và PET vào và đun trên máy khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ phòng (28 – 32°C) trong 30 phút. Sau xử lý mẫu, tuyển nổi để xác định hiệu suất phân tách bằng hệ thống tuyển nổi. Điều chỉnh pH bằng HCl 1M hoặc NaOH 1M, và thay đổi nồng độ chất tạo bọt trong quá trình thực hiện.

Thí nghiệm tuyển nổi phân tách PVC và PET được thực hiện bằng thiết bị tuyển nổi (Hình 2). Cho 1000 mL nước vào trong cột tuyển nổi. Các điều kiện khảo sát được thay đổi bao gồm: tỷ lệ CaO: nhựa tối ưu với 5g CaO và 5, 10, 20, 30 và 40 mẫu nhựa từng loại tương ứng với tỷ lệ là 1:1; 1:2; 1:4; 1:6 và 1:8. Đánh giá điều kiện tối ưu của tuyển nổi dựa trên các thí nghiệm tìm tỷ lệ CaO: mẫu tối ưu trên, lần lượt các điều kiện tuyển nổi được xem xét bao gồm: pH (3 - 4, 6 - 7, 10 - 11, và 11 - 12); Thể tích chất tạo bọt (MIBC):  $V_{\text{MIBC}} = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$  ml; Điều kiện khuấy / không khuấy; và thời gian tuyển nổi: 2, 5, 7, 10, 12 phút và cố định tốc độ dòng khí 2,5 L/phút. Mỗi thí nghiệm được thực hiện 3 lần, kết quả là giá trị trung bình của 3 lần thí nghiệm tại mỗi điều kiện đánh giá.

## 2.5 Hiệu suất phân tách PVC và PET

Hiệu suất phân tách thể hiện bằng độ thu hồi và độ tinh khiết của PVC và PET sau mỗi thí nghiệm tuyển nổi, được tính theo công thức (1) - (4). Kết quả là trung bình cộng của kết quả lặp thí nghiệm ba lần. Kết quả tính toán bằng phần mềm Excel 2016.

$$R_{\text{pi nổi}} = \frac{Pi_{\text{nổi}}}{\sum Pi} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{Pi\text{ chìm}} = \frac{P_{i\text{ chìm}}}{\sum P_i} \times 100\% \quad (2)$$

$$P_{Pi\text{ nổi}} = \frac{P_{i\text{ nổi}}}{\sum P_{i\text{ nổi}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$P_{Pi\text{ chìm}} = \frac{P_{i\text{ chìm}}}{\sum P_{i\text{ chìm}}} \times 100\% \quad (4)$$

trong đó:

$R_{nổi}$ ,  $P_{nổi}$ : Lần lượt là độ thu hồi và độ tinh khiết mẫu nhựa nổi trên bề mặt cột hệ thống tuyển nổi.

$R_{chìm}$ ,  $P_{chìm}$ : Lần lượt là độ thu hồi và độ tinh khiết mẫu nhựa chìm ở đáy cột hệ thống tuyển nổi.

$P_i$ : Là các thành phần nhựa thải PVC, PET.

## 2.6 Phương pháp kiểm tra đặc tính bề mặt

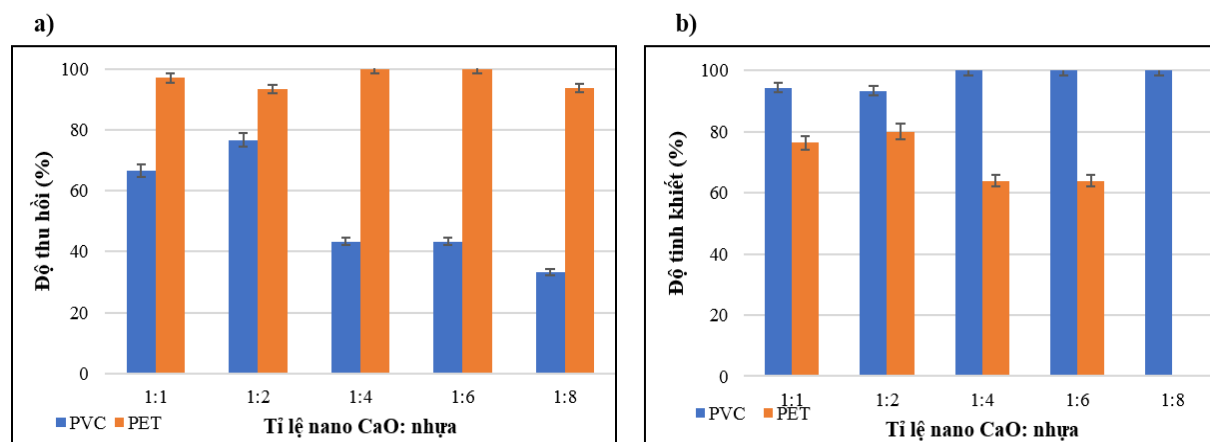
Thiết bị đo phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR-4600 typeA, JASCO – Nhật Bản) sử dụng nhằm xác định những thay đổi về các nhóm chức năng bề mặt nhựa trước và sau xử lý trong khoảng phổ từ 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Độ nhám bề mặt cũng ảnh hưởng đến độ bám của bột khí [14], do đó, hình thái bề mặt nhựa được xem xét bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi TM4000Plus, Nhật Bản). Thiết bị này cũng dùng để chụp bề mặt vi vật liệu CaO điều chế từ vỏ trứng. Để kiểm tra hàm lượng Ca trên bề mặt nhựa, thiết bị phân tích huỳnh quang dựa trên cơ sở đo tia X được sử dụng (EDX-7000, Shimadzu – Nhật Bản).

## 3. KẾT QUẢ

### 3.1 Khảo sát tỷ lệ CaO: nhựa

Thí nghiệm được khảo sát theo các tỷ lệ CaO: nhựa là 1:1; 1:2; 1:4; 1:6 và 1:8 trong điều kiện tuyển nổi gồm: pH = 6 - 7, thể tích MIBC là 0,2 ml, trạng thái không khuấy và thời gian tuyển nổi là 10 phút. Ảnh hưởng tỉ lệ CaO: nhựa đến hiệu suất phân tách PVC được thể hiện trong **Hình 3**.

Ở tỷ lệ 1:1 tương ứng, sau thời gian sục khí, PVC chìm xuống dưới cột tuyển nổi với độ thu hồi PVC đạt 97 %, độ tinh khiết đạt 94 % (tính theo công thức (2) và (4)). Trong khi đó, PET nổi trên cột tuyển nổi và đạt độ thu hồi và tinh khiết lần lượt là 67 % và 76 % (theo công thức (1) và (3)). Với tỷ lệ 1:2, hiệu suất phân tách PVC và PET đạt 76,7 % độ thu hồi và 93,3 % độ tinh khiết đối với PVC (chìm) và 93,3 % độ thu hồi và 80,1 % độ tinh khiết đối với PET (nổi). Tuy nhiên, độ thu hồi của PVC tăng lên và đạt tối đa là 100 %, khi tỷ lệ CaO: nhựa 1:4 và 1:6 nhưng độ tinh khiết lại khá thấp 63,9 % và có xu hướng giảm dần khi tăng tỷ lệ CaO: nhựa. Ngược lại, độ thu hồi của PET giảm đi khi tăng tỷ lệ nhựa lần lượt là 1:4, 1:6 và 1:8 với 43, 43 và 33 %. Có thể thấy, việc tăng lượng mẫu nhựa làm cho lượng vi vật liệu CaO sử dụng không đủ để thúc đẩy xử lý bề mặt tất cả các mẫu. Do đó, các bong bóng khí tương tác giảm đi trên bề mặt nhựa của PVC làm cho PVC dễ chìm hơn so với PET. Do đó, tỉ lệ CaO: nhựa là (1:2) là tỉ lệ tối ưu được chọn để thực hiện chuỗi các thí nghiệm sau.

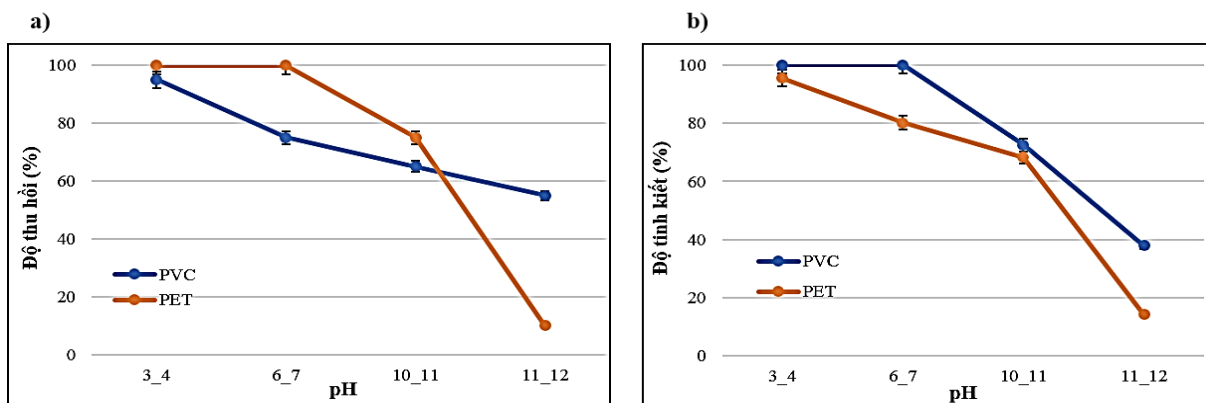


Hình 3. Độ thu hồi (a) và tinh khiết (b) của PVC (chìm) và PET (nổi) ở các tỷ lệ CaO: mẫu khác nhau

### 3.2 Khảo sát khoảng pH tối ưu

Hiệu suất phân loại PVC và PET chịu ảnh hưởng bởi điều kiện pH trong quá trình tuyển nổi được thể hiện trong **Hình 4**. Thí nghiệm được khảo sát qua các khoảng pH khác nhau: 3 - 4; 6 - 7; 10 - 11 và 11 - 12. Điều kiện thực hiện bao gồm: tỷ lệ CaO: nhựa là 1:2,  $V_{\text{MIBC}}$  0,2 ml, trạng thái không khuấy và thời gian tuyển nổi 10 phút.

Tại pH 3 - 4, tỷ lệ thu hồi và độ tinh khiết của PVC (chìm) lần lượt là 95,0 % và 100 %. Khoảng pH 6 - 7; 10 - 11 và 11 - 12 tỷ lệ độ thu hồi và tinh khiết của PVC có xu hướng giảm dần lần lượt 75 và 100 %; 65 và 72,5 %; và 55 và 38 %. Độ thu hồi của PET (nổi) giảm từ 100 % ở pH 3 - 4 và 6 - 7, còn 75 và 10 % ở pH 10 - 11 và 11 - 12. Do đó, độ tinh khiết của PET cũng giảm từ 95,5 % ở pH 3 - 4 còn 80,1 % pH 10 - 11 và 14,3 % ở pH 11 - 12. Do đó, tại pH 3 - 4 làm khoảng pH tối ưu cho các thí nghiệm tiếp theo.



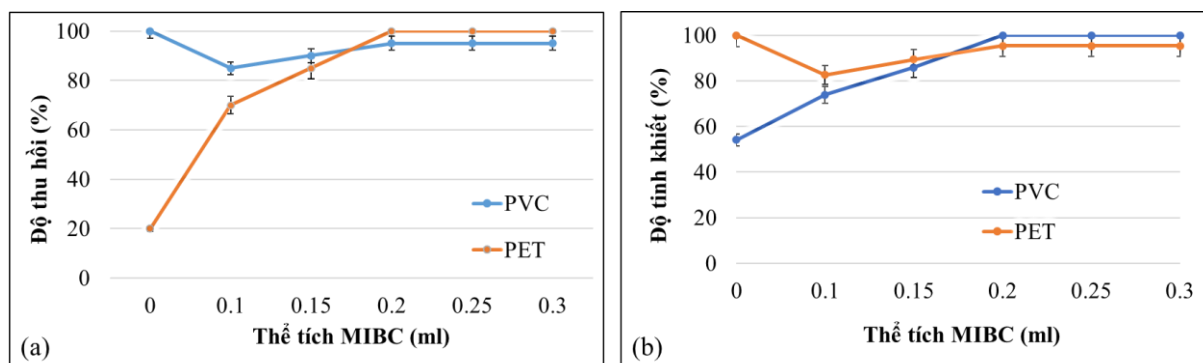
Hình 4. Độ thu hồi (a) và tinh khiết (b) của PVC (chìm) và PET (nổi) ở các pH khác nhau

### 3.3 Khảo sát lượng MIBC tối ưu

Nồng độ chất tuyển nổi ảnh hưởng đến hiệu suất phân loại PVC và PET được thể hiện trong **Hình 5**. Các điều kiện thực hiện thí nghiệm bao gồm: tỷ lệ vi vật liệu CaO: nhựa là (1:2) trong điều kiện tuyển nổi: pH = 3 - 4, trạng thái không khuấy và thời gian tuyển nổi 10 phút. Thí nghiệm được khảo sát qua các khoảng thể tích MIBC khác nhau: 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 ml.

Kết quả cho thấy, khả năng phân tách PVC từ hỗn hợp nhựa PVC và PET bằng tuyển nổi rất thấp khi không có sự hỗ trợ của MIBC. Nguyên nhân là do bong bóng khí có kích thước to và dễ vỡ trong điều kiện vắng mặt MIBC, nên bóng khí chỉ duy trì trong thời gian ngắn trên bề mặt nhựa. Sau khi kết thúc quá trình sục khí, các bong bóng khí không tương tác được với bề mặt nhựa làm cho chúng không nổi trong cột phản ứng được. Ngược lại, việc bổ sung MIBC giúp duy trì sự tương tác và bám dính lên bề mặt nhựa, từ đó tăng cao cho việc thu hồi PVC. Các bong bóng khí đồng đều và ổn định là cần thiết cho tương tác với các bề mặt nhựa và quá trình phân tách chuyển động sử dụng công nghệ tuyển nổi. Khi tăng lượng MIBC, tỷ lệ thu hồi và tinh khiết của PVC có xu hướng thay đổi. Nhìn chung, sự tương tác bọt khí và bề mặt hạt bị ảnh hưởng bởi thể tích chất hoạt động bề mặt và thủy động lực học của môi trường tuyển nổi. Tại thể tích MIBC 0.2 ml thì tỷ lệ độ thu hồi và độ tinh khiết PVC lần lượt là 95,0 % và 100 %. Độ thu hồi và tinh khiết là tương đương khi tăng thêm lượng bổ sung MIBC. Do đó, thể tích tối ưu của MIBC được chọn là 0.2 ml.





Hình 5. Độ thu hồi (a) và tinh khiết (b) của PVC (chìm) và PET (nổi) ở các thể tích MIBC khác nhau

### 3.4 Khảo sát điều kiện khuấy/không khuấy

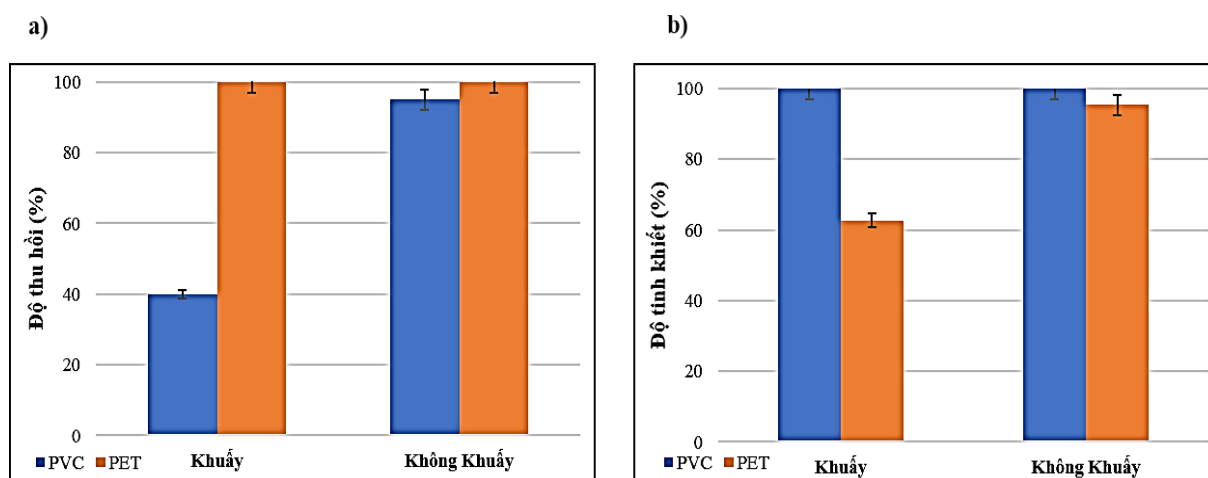
Hình 6 cho thấy ảnh hưởng của điều kiện khuấy và không khuấy trong quá trình tuyển nổi được thực hiện dựa trên điều kiện tỷ lệ (CaO: nhựa) tối ưu là (1:2). Hệ thống tuyển nổi được tiến hành ở nhiệt độ thường, pH = 3 - 4, thể tích MIBC là 0,2 ml và thời gian tuyển nổi là 10 phút.

Hiệu suất phân tách của PVC đạt độ thu hồi 95,0 % và độ tinh khiết 100 % ở trạng thái không khuấy. Ở trạng khuấy, độ thu hồi PVC có xu hướng giảm, từ 95,0 % giảm còn 40,0 % và độ tinh khiết vẫn bằng 100 %. Khi có khuấy, các bóng khí bị lực khuấy tác động bởi 2 cách: thứ nhất, bóng khí bị đánh rời khỏi bề mặt nhựa, chúng không bám được trên bề mặt của mẫu và thứ hai, các bóng khí bị phá vỡ do lực khuấy, dẫn đến khó khăn trong việc phân tách PVC từ hỗn hợp. Do đó, ở trạng thái không khuấy đã được chọn là điều kiện để tách PVC khỏi hỗn hợp PVC và PET ở các thí nghiệm tiếp theo.

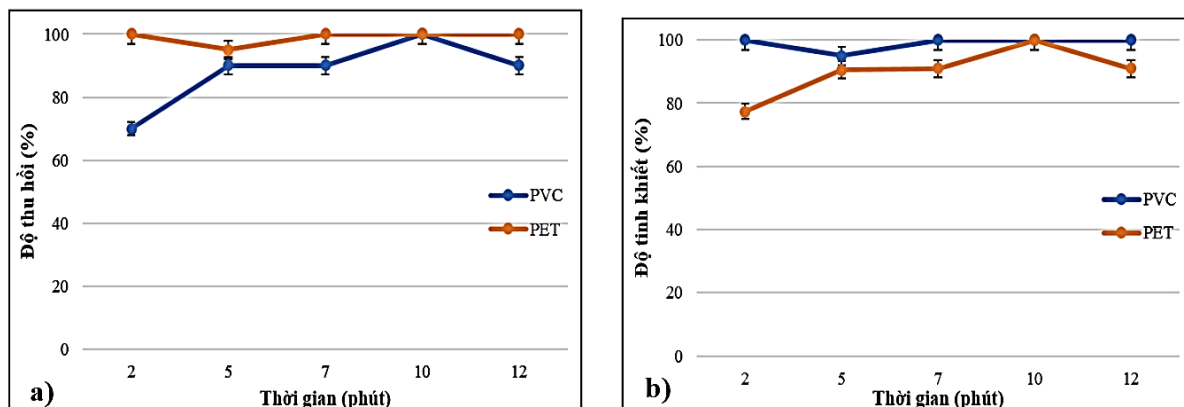
### 3.5 Khảo sát thời gian tuyển nổi tối ưu

Hình 7 cho thấy ảnh hưởng của thời gian trong quá trình tuyển nổi được thực hiện dựa trên điều kiện tỷ lệ (CaO: nhựa) tối ưu là (1:2). Điều kiện hệ thống tuyển nổi được tiến hành ở nhiệt độ thường, pH = 3 - 4, thể tích MIBC là 0,2 ml và trạng thái không khuấy. Thí nghiệm được khảo sát qua các khoảng thời gian 2; 5; 7; 10 và 12 phút.

PVC đạt độ thu hồi và tinh khiết tối đa 100 % sau 10 phút thực hiện sục khí cũng thời gian tối ưu nhất khi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian tuyển nổi. Dưới 10 phút, hiệu suất phân tách có xu hướng tăng dần nhưng chưa ổn định. Sau thời gian 10 phút, độ thu hồi PVC có xu hướng giảm dần, độ thu hồi từ 100 % giảm còn 90,0 % (độ tinh khiết vẫn bằng 100 %). Do đó, ở thời gian 10 phút đã được chọn là thời gian tối ưu để tách PVC hiệu quả khỏi hỗn hợp PVC và PET.



Hình 6. Độ thu hồi (a) và tinh khiết (b) của PVC (chìm) và PET (nổi) ở điều kiện khuấy hoặc không khuấy.



Hình 7. Độ thu hồi (a) và tinh khiết (b) của PVC (chìm) và PET (nổi) ở các thời gian khác nhau

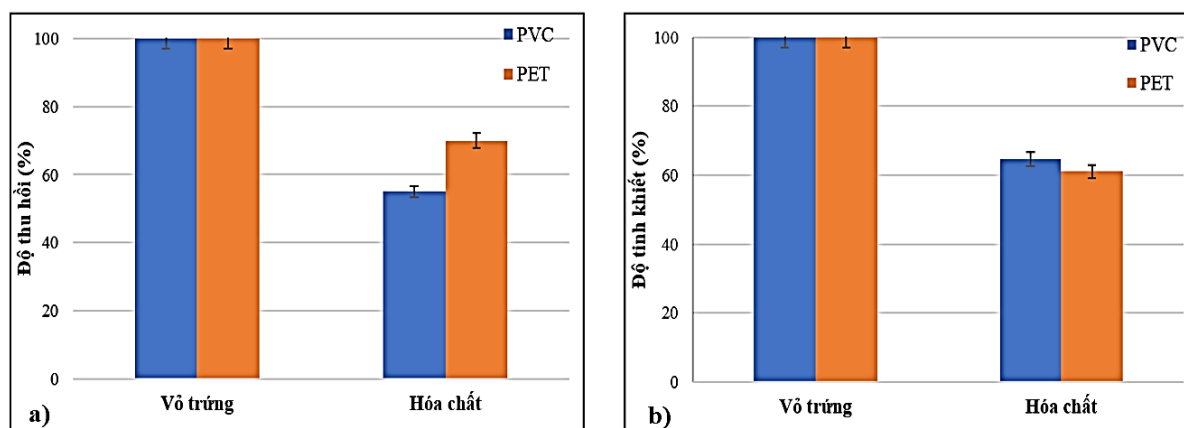
### 3.6 So sánh với CaO điều chế từ hóa chất

So sánh hiệu quả xử lý bề mặt với vi vật liệu CaO điều chế từ nguồn  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  thương mại, thì vi vật liệu CaO từ vỏ trứng gà cho thấy khả năng xử lý bề mặt nhựa tối ưu hơn (**Hình 8**) với tỷ lệ thu hồi và tinh khiết của PVC cao hơn. Trong cùng tỷ lệ ( $\text{CaO}$ : mẫu) là (1:2), điều kiện tuyển nổi pH = 3 - 4, thể tích MIBC là 0,2 ml, trạng thái không khuấy và thời gian tuyển nổi là 10 phút.

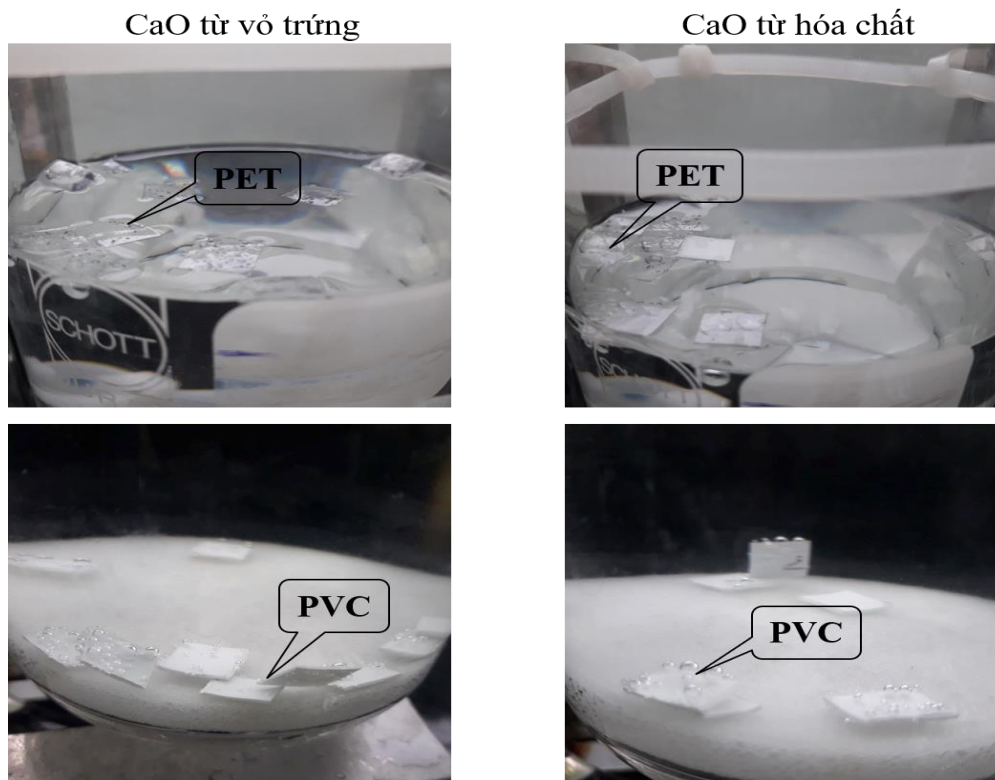
Độ thu hồi của PVC là 100 % ứng với vi vật liệu CaO từ vỏ trứng, còn 55,0 % ứng với vi vật liệu CaO từ hóa chất thương mại. Độ tinh khiết PVC xử lý CaO từ hóa chất cũng thấp hơn (64,6 %) so với PVC xử lý bằng CaO từ vỏ trứng (100 %). Nguyên nhân có thể do khác biệt giữa điều kiện nhiệt độ nung ( $650^\circ\text{C}$  với CaO hóa chất và  $900^\circ\text{C}$  với CaO từ vỏ trứng) có thể ảnh hưởng đến thành phần hóa học của vật liệu khác nhau. Điều này dẫn đến hiệu quả dùng vi vật liệu CaO vỏ trứng có khả năng xử lý bề mặt PVC tối ưu trong việc tách PVC từ hỗn hợp PVC và PET so với vật liệu CaO từ hóa chất. Đây là một lợi ích lớn đối với nền kinh tế hiện nay, ngoài giảm gánh nặng về môi trường mà còn tiết kiệm chi phí bằng cách tái sử dụng sản phẩm vỏ trứng thải trong việc tách PVC từ hỗn hợp với vốn đầu tư và chi phí vận hành thấp. **Hình 9** thể hiện kết quả phân tách PVC (chìm) và PET (nổi) khi khảo sát vi vật liệu CaO từ các nguồn khác nhau.

### 3.7 Hiệu quả xử lý vi vật liệu CaO từ vỏ trứng lên bề mặt PVC

Các mẫu nhựa PVC, PET đều có tỷ trọng nặng hơn nước nên chúng dễ dàng chìm trong cột tuyển nổi chứa nước. Khi sục khí, tất cả các mẫu nhựa dễ dàng tiếp xúc với bọt khí và bọt khí bám đều trên các bề mặt. Do đó, các mẫu nhựa dễ dàng nổi lên trên mặt nước trong cột tuyển nổi do các bề mặt nhựa có tính chất kỵ nước tự nhiên [17].



Hình 8. Độ thu hồi (a) và tinh khiết (b) của PVC (chìm) và PET (nổi) khi khảo sát vi vật liệu CaO khác nhau.

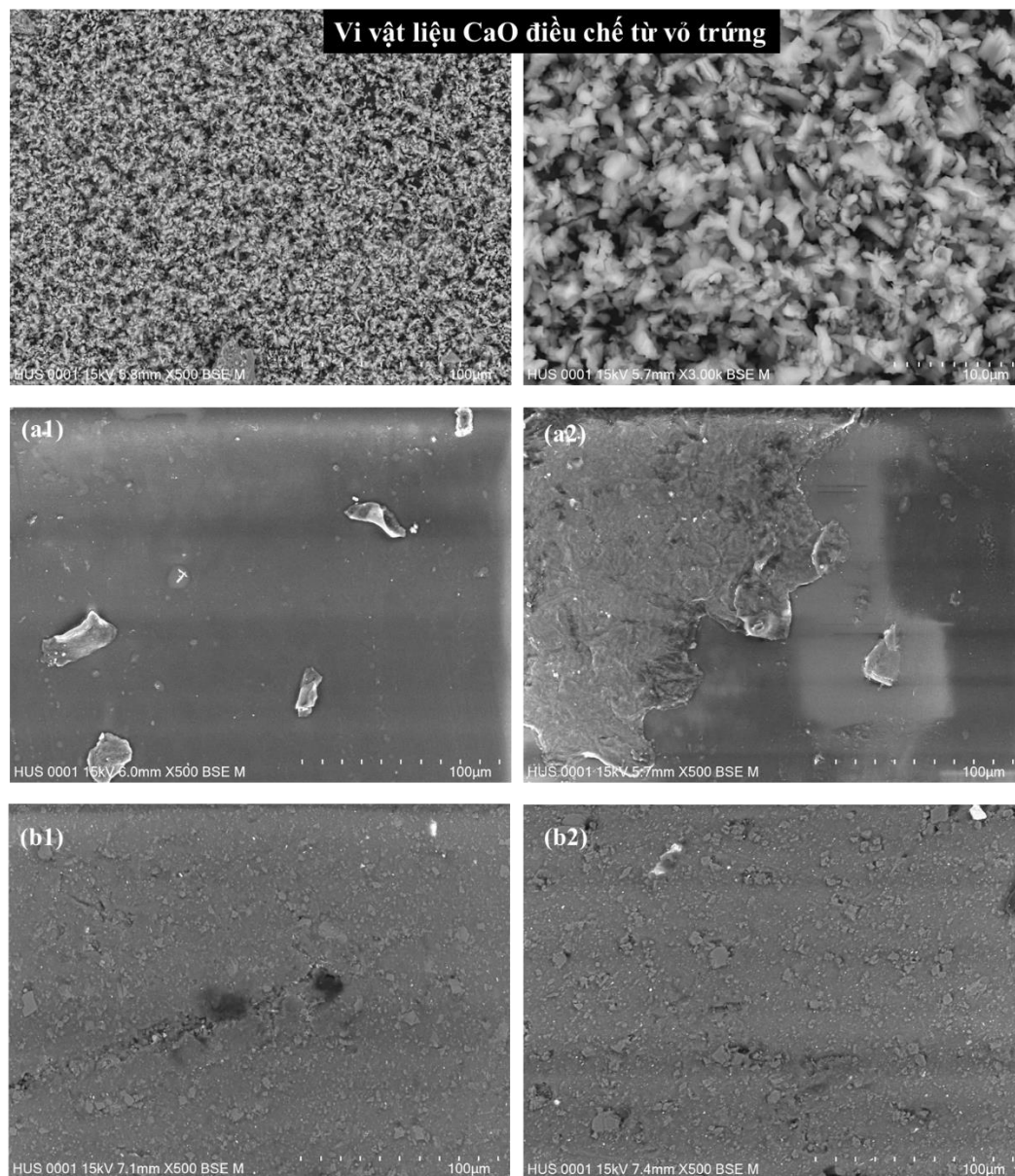


Hình 9. Kết quả của quá trình tuyển nổi của PVC và PET khi sử dụng vi vật liệu CaO khác nhau.

Hình 10 mô tả ảnh chụp SEM vi vật liệu CaO từ vỏ trứng. Kích thước hạt tối đa của vật liệu đạt xấp xỉ  $1\mu\text{m}$ . So với nghiên cứu của S.R. Mallampati (2015) [13] sử dụng hạt nano Ca/CaO để xử lý bề mặt nhựa (cỡ hạt xấp xỉ  $263\text{nm}$ ), vi vật liệu CaO từ vỏ trứng có kích thước lớn hơn rất nhiều ( $1\text{-}2\mu\text{m}$ ). Tuy nhiên, sau quá trình xử lý bằng vi vật liệu CaO từ vỏ trứng, bề mặt PET (**Hình 10b1 và b2**) hầu như không thay đổi nhưng bề mặt PVC lại khác biệt so với bề mặt chưa được xử lý. Các thay đổi trên bề mặt về hình thái và độ nhám của PVC làm tăng cường độ thấm nước bề mặt (**Hình 10 a1 và a2**) [18], [19]. Do đó, chúng làm giảm sự tương tác của bọt khí đối với bề mặt của PVC trong khi bề mặt PET vẫn không bị biến đổi. Kết quả, PVC dễ dàng chìm xuống đáy cột trong quá trình tuyển nổi và bị tách khỏi PET giữ trạng thái nổi trên cột tuyển nổi.

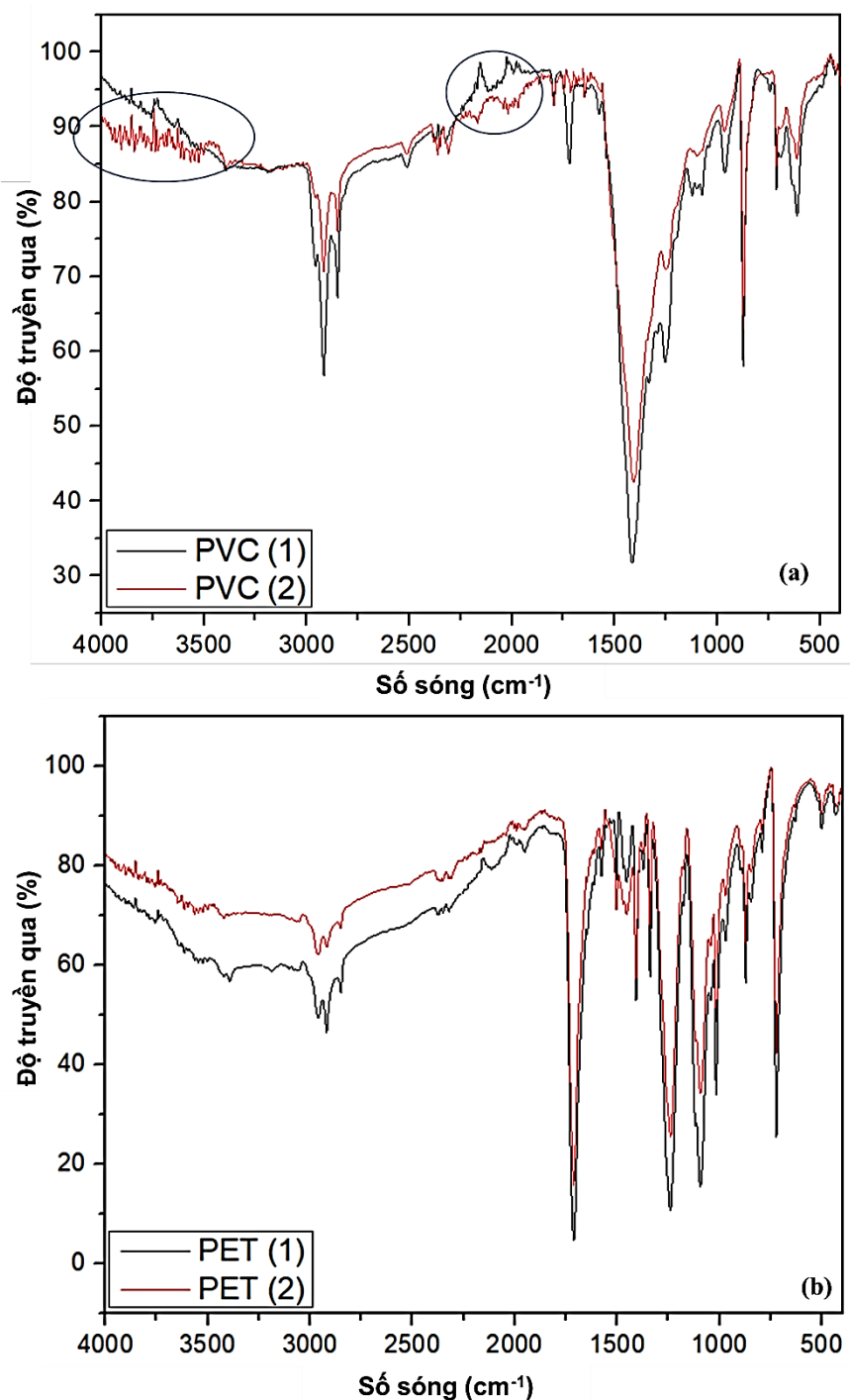
Phổ FTIR của PVC trước và sau xử lý (**Hình 11a**) đặc trưng bởi các đỉnh  $610\text{ cm}^{-1}$  cho dao động của nhóm C-Cl và  $710\text{ cm}^{-1}$  cho dao động giãn nhóm C-C. Ở vùng phụ cận, các đỉnh  $1417$ ,  $1250$  và  $966\text{ cm}^{-1}$  biểu thị cho dao động biến dạng của nhóm  $\text{CH}_2$ . Bên cạnh đó, các phổ CH của  $\text{CHCl}$  biểu thị ở các đỉnh  $2957$ ,  $2917$  và  $2848\text{ cm}^{-1}$  và một số phổ của các thành phần phụ gia ( $1720$ ,  $1625\text{ cm}^{-1}$ ) [17], [20]. Tuy nhiên, bề mặt nhựa sau xử lý bằng vi vật liệu CaO xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng của các nhóm OH tự do trong dải phổ  $3500 - 3900\text{ cm}^{-1}$  và  $\text{C}\equiv\text{C}$  ở  $2100 - 2250\text{ cm}^{-1}$ . Các nhóm chức năng làm tăng cường đặc tính ưa nước của bề mặt PVC [20], [21].





Hình 10. Ảnh SEM bề mặt của PVC (a) và PET (b) lần lượt trước (a1 và b1) và sau xử lý (a2 và b2) bằng vi vật liệu CaO từ vỏ trứng.

Các dải phổ đặc trưng của PET mô tả ở **Hình 11b**, bao gồm  $972$ ,  $872$  và  $845\text{ cm}^{-1}$  thể hiện phổ của các vòng thơm 1,2,4,5;  $\text{C}=\text{O}$  dao động hoá trị tại  $1712\text{ cm}^{-1}$  và sự kéo giãn biến dạng nhóm  $\text{C}-\text{O}$  của nhóm  $\text{OH}$  xuất hiện ở  $1453\text{ cm}^{-1}$ . Đỉnh ở  $1094$  và  $1045\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với nhóm metylene và liên kết ester  $\text{C}-\text{O}$  dao động. Đỉnh  $1240$  và  $1117\text{ cm}^{-1}$  thể hiện nhóm terephthalate ( $\text{OOC}_6\text{H}_4-\text{COO}$ ). Thuộc tính phổ cho nhóm  $\text{C}-\text{H}$  ở  $2969$ ,  $2919$  và  $2850\text{ cm}^{-1}$  của PET [22], [23]. Sau quá trình xử lý bề mặt, nhìn chung PET không có sự thay đổi nào đáng kể ngoại trừ việc suy giảm tương đối độ hấp thụ phổ.

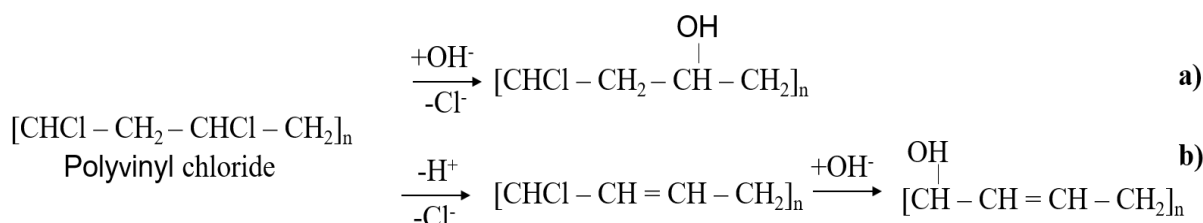


Hình 11. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của PVC (a) và PET (b) lần lượt trước(1) và sau (2) xử lý bề mặt bằng vi vật liệu CaO từ vỏ trứng

Quá trình phân tách PVC và PET có thể được giải thích bằng các cơ chế sau mô tả ở **Hình 12**. Cơ chế phản ứng oxy hóa xảy ra đáng kể trên bề mặt PVC khi tương tác với vi vật liệu CaO thúc đẩy các quá trình khử và thay thế các nguyên tử clo bằng các gốc hydroxyl (a) nên giúp tăng tính thấm ướt bởi các nhóm chức ưa nước (OH) trên bề mặt PVC. Tuy nhiên, cơ chế này có thể không xảy ra do việc hydrat hoá bề mặt PVC bằng nhóm dung dịch kiềm mạnh khó xảy ra, như J. Drelich và cộng sự (1996) đã công bố với việc sử dụng NaOH [24]. Cơ chế (b) khá tương đồng với nghiên cứu của S.R Mallampati và cộng sự [13] về việc loại bỏ anion Cl<sup>-</sup> (hay HCl phân tử). Ở dải phổ 3500 - 3900 cm<sup>-1</sup> có sự tăng nhẹ cường độ, tuy nhiên không rõ các peak của nhóm chức OH. Mặc khác, trong kết quả FTIR, chỉ thấy sự thay đổi nhẹ của dải phổ nhóm chức

C≡C mà không thấy sự xuất hiện của nhóm C=C rõ ràng. Như vậy, quá trình xử lý bằng vi vật liệu CaO không làm thay đổi cấu trúc và bản chất của các nhựa.

Bảng 1 mô tả định lượng Ca và Cl của PVC và PET trước và sau khi xử lý. Hàm lượng Ca trên bề mặt PET thay đổi rất ít sau khi xử lý bằng vi vật liệu CaO từ vỏ trứng. Ngược lại, sự gia tăng hàm lượng Ca và suy giảm đáng kể lượng Cl đối với PVC. Hàm lượng Cl cao thể hiện tính kỵ nước của bề mặt PVC. Tuy nhiên, sau quá trình xử lý bằng vi vật liệu CaO, quá trình khử Cl và bẫy HCl bị khử để tạo thành Ca(OH)Cl, tương đồng với các kết quả của S.R Mallampati và cộng sự [13]. Tuy nhiên, việc bẫy HCl bởi CaO hay Ca(OH)<sub>2</sub> với H nằm ở chung gốc C với nguyên tử Cl có thể xảy ra và tạo thành liên kết ba C≡C. Mặt khác, bề mặt PVC cũng được tăng cường đặc tính ưa nước do bao phủ bởi hàm lượng vi vật liệu CaO (Hình 10). Điều này giải thích cho kết quả EDX về hàm lượng Ca tăng sau quá trình xử lý bề mặt bằng vi vật liệu CaO (Bảng 1). Đồng nghĩa với việc thay đổi ở bề mặt vật lý ảnh hưởng lớn trong việc hydrat hoá bề mặt nhựa PVC [6] hơn là thay đổi các nhóm chức năng ưa nước khi so sánh sự khác biệt bề mặt trước và sau khi xử lý với vi vật liệu CaO cũng như so với nhựa PET.

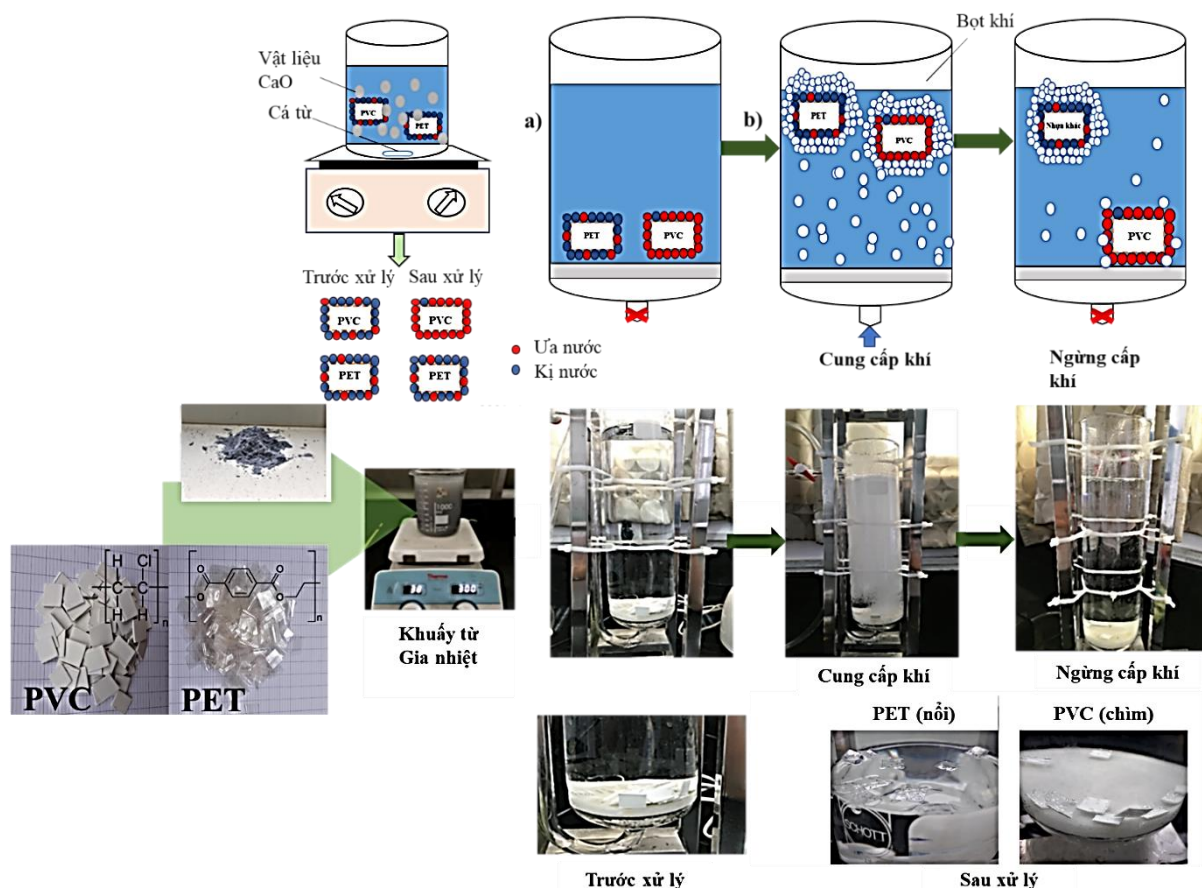


Hình 12. Cơ chế hydrat hóa bề mặt PVC khi sử dụng vi vật liệu CaO từ vỏ trứng.

Bảng 1. Kết quả định lượng nồng độ Ca và Cl ở PVC và Ca ở PET sau khi xử lý bằng vi vật liệu CaO từ vỏ trứng

NHỰA	TRƯỚC XỬ LÝ		SAU XỬ LÝ	
	Ca (ppm)	Cl (ppm)	Ca (ppm)	Cl (ppm)
PVC	267128.0	607047.8	322141.6	432923.3
PET	15932.83	-	16620.49	-

Như vậy, việc xử lý bề mặt kết hợp tuyển nổi có thể làm tăng độ thấm nước của bề mặt nhựa PVC so với PET, nhờ đó tạo điều kiện cho việc tách PVC ra khỏi hỗn hợp PVC/PET. Mục tiêu của nghiên cứu này là phát triển một phương pháp thân thiện với môi trường, tái sử dụng nguồn chất thải là vỏ trứng, để tách chất thải nhựa PVC trong hỗn hợp. So sánh với nghiên cứu S.R Mallampati và cộng sự [13] với việc sử dụng nano CaO thì vi vật liệu CaO từ vỏ trứng gà cũng mang lại hiệu quả không kém mà còn tận dụng được nguồn thải từ vỏ trứng gà. Xử lý bề mặt các mẫu PVC và PET theo sau là sự phân tách chọn lọc được phát triển và thử nghiệm theo quy mô phòng thí nghiệm. **Hình 13** trình bày sơ đồ và cơ chế của quá trình hydrat hóa bề mặt PVC với vi vật liệu CaO từ vỏ trứng (a) và tuyển nổi bọt khí thực hiện tiếp theo để tách PVC từ hỗn hợp nhựa thải PVC và PET (b).



Hình 133. Trình bày sơ đồ và cơ chế của xử lý chọn lọc bề mặt của PVC với vi vật liệu CaO (a) và tuyển nổi bọt tiếp theo tách PVC từ hỗn hợp nhựa thải (b).

#### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu trình bày phương pháp phân tách PVC từ hỗn hợp chất thải nhựa bao gồm PVC và PET bằng tuyển nổi bọt khí sau quá trình xử lý bề mặt bằng vi vật liệu CaO từ vỏ trứng gà. Kết quả cho thấy nhựa PVC với 100 % độ thu hồi và 100% độ tinh khiết được tách khỏi hỗn hợp nhựa PVC và PET với điều kiện: tỷ lệ (CaO: nhựa) là (1:2), pH = 3 - 4, thể tích MIBC 0,2 ml, trong điều kiện không khuấy và 10 phút tuyển nổi với tốc độ khí 2,5 l/phút. Trong điều kiện này cho thấy hiệu quả sử dụng vi vật liệu CaO từ vỏ trứng gà cao hơn CaO từ hoá chất thương phẩm. Quá trình tách PVC thành công khỏi hỗn hợp làm tăng lợi ích cho tái chế nhờ gia tăng chất lượng sản phẩm tái chế do sản phẩm có độ tinh khiết cao. Bên cạnh đó, sử dụng phương pháp tái chế thích hợp với PVC hoặc tái chế có kiểm soát khả năng phân huỷ, nhằm hạn chế hình thành các hợp chất nguy hại cho môi trường và sức khỏe con người, là rất cần thiết.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được sự tài trợ kinh phí từ trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh trong đề tài nghiên cứu khoa học cấp trường 2020, số 32/HĐ-ĐHCN. Tác giả xin được cảm ơn Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh, Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi trường đã tạo điều kiện để đề tài được hoàn thành.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] European Commission, Directive (EU) 2018/852 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste, *Off. J. Eur. Union*, vol. 2018, no. November 2018, pp. 141–154, 2018.
- [2] F. F. Tang, H. S. Xu, and Z. X. Xu, Model calibration and uncertainty analysis for runoff in the Chao River Basin using sequential uncertainty fitting, *Procedia Environ. Sci.*, 2012.

- [3] A. Frâne, J. Miliute-Plepiene, A. M. Almasi, and A.-K. Westöö, *PVC waste treatment in the Nordic countries*, no. February. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 2019.
- [4] M. S. Reddy, K. Kurose, T. Okuda, W. Nishijima, and M. Okada, Separation of polyvinyl chloride (PVC) from automobile shredder residue (ASR) by froth flotation with ozonation, *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 3, pp. 1051–1055, 2007.
- [5] M. Ikhlayel, Environmental impacts and benefits of state-of-the-art technologies for E-waste management, *Waste Manag.*, vol. 68, pp. 458–474, 2017.
- [6] N. T. Thanh Truc and B. Lee, Sustainable and Selective Separation of PVC and ABS from a WEEE Plastic Mixture Using Microwave and/or Mild-Heat Treatment with Froth Flotation, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 19, pp. 10580–10587, Oct. 2016.
- [7] G. Dodbiba, J. Sadaki, A. Shibayama, and T. Fujita, Sorting techniques for plastics recycling, *Chinese J. Process Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 186–191, 2006.
- [8] J. Guo *et al.*, Research on Flotation Technique of Separating PET from Plastic Packaging Wastes, *Procedia Environ. Sci.*, vol. 31, pp. 178–184, 2016.
- [9] S. P. Chaurasia, A. K. Dalai, J. Gupta, and M. Agarwal, Preparation and characterisation of Cao nanoparticle for biodiesel production from mixture of edible and non-edible oils, *Int. J. Renew. Energy Technol.*, vol. 9, no. 1/2, p. 50, 2018.
- [10] Y. Azis, M. Adrian, C. D. Alfarisi, Khairat, and R. M. Sri, Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles from egg shells by sol-gel method, in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 345, no. 1.
- [11] E. Mosaddegh and A. Hassankhani, Preparation and characterization of nano-CaO based on eggshell waste: Novel and green catalytic approach to highly efficient synthesis of pyrano[4,3-b]pyrans, *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 3, pp. 351–356, 2014.
- [12] A. Chinthakuntla *et al.*, *Calcium Oxide Nano Particles Synthesized From Chicken Egg Shells by Physical Method*. 2014.
- [13] S. R. Mallampati, J. H. Heo, and M. H. Park, Hybrid selective surface hydrophilization and froth flotation separation of hazardous chlorinated plastics from E-waste with novel nanoscale metallic calcium composite, *J. Hazard. Mater.*, vol. 306, pp. 13–23, 2016.
- [14] S. R. Mallampati, B. H. Lee, Y. Mitoma, and C. Simion, Selective sequential separation of ABS/HIPS and PVC from automobile and electronic waste shredder residue by hybrid nano-Fe/Ca/CaO assisted ozonisation process, *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 428–438, 2017.
- [15] N. A. Hatim and Z. M. Ahmad, A Novel Method for Conversion of Eggshell Hydroxyapatite Particles to Nano-size Using Microwave Irradiation, *Int. J. Enhanc. Res. Sci. Technol. Eng.*, vol. 2, no. 11, pp. 71–76, 2013.
- [16] Z. Mirghiasi, F. Bakhtiari, E. Darezereshki, and E. Esmaeilzadeh, Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)<sub>2</sub> by direct thermal decomposition method, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 1, pp. 113–117, 2014.
- [17] N. T. Thanh Truc, C.-H. H. Lee, B.-K. K. Lee, and S. R. Mallampati, Development of hydrophobicity and selective separation of hazardous chlorinated plastics by mild heat treatment after PAC coating and froth flotation, *J. Hazard. Mater.*, vol. 321, pp. 193–202, Jan. 2017.
- [18] N. T. Thanh Truc and B. K. Lee, Sustainable and Selective Separation of PVC and ABS from a WEEE Plastic Mixture Using Microwave and/or Mild-Heat Treatment with Froth Flotation, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 19, pp. 10580–10587, 2016.
- [19] N. T. Thanh Truc and B. K. Lee, Combining ZnO/microwave treatment for changing wettability of WEEE styrene plastics (ABS and HIPS) and their selective separation by froth flotation, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 420, pp. 746–752, 2017.
- [20] Sigmaaldrich.com, IR Spectrum Table & Chart, 2021. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/VN/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>. [Accessed: 09-Jun-2021].
- [21] S. Ramesh, K. H. Leen, K. Kumutha, and A. K. Arof, FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 66, no. 4–5, pp. 1237–1242, 2007.
- [22] A. P. dos S. Pereira, M. H. P. da Silva, É. P. Lima Júnior, A. dos S. Paula, and F. J. Tommasini, Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste, *Mater. Res.*, vol. 20, no. suppl 2, pp. 411–420, Oct. 2017.
- [23] N. T. Thanh Truc, H. A. Le, D. T. Nguyen, and T. D. Pham, Novel method for sustainable and selective separation of PVC and PET by the homogeneous dissociation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using ultrasonication, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 21, no. 5, pp. 1085–1094, 2019.
- [24] J. Drelich, T. Payne, J. H. Kim, J. D. Miller, R. Kobler, and S. Christiansen, Selective froth flotation of PVC from PVC/PET mixtures for the plastics recycling industry, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 9, pp. 1378–1386, 1998.



**STUDY ON PVC AND PET SEPARATION IN RECYCLING APPLICATION USING  
FROTH FLOTATION AFTER HYDROPHILICATION BY CaO MATERIAL  
SYNTHESIZED FROM CHICKEN EGGSHELLS**

NGUYEN THI THANH TRUC\*, NGUYEN THI LAN BINH, LE HUNG ANH, LE THI THANH  
THAO, HO THI KIM NGAN

*Institute of Environmental Science, Engineering and Management, Industrial University of  
Ho Chi Minh City*

*\*Corresponding: nguyenthithanhtruc\_vmt@iuh.edu.vn*

**Abstract.** Polyvinyl chloride (PVC) accounts for a large proportion of plastic waste and often has a serious impact on the environment due to the formation of toxic chloride-containing compounds during heat recycling. Therefore, PVC needs to be separated from the mixture and has a suitable recycling method. However, PVC separation is difficult, especially, on a mixture with polyethylene terephthalate (PET) because of their similar density and hydrophobic surface. This study shows the method of separating PVC and PET by froth flotation combined with the surface pretreatment process by CaO material synthesized from the chicken eggshell. After treatment, the PVC surface tends to be more hydrophilic and sink in the flotation column, while PET floats on the flotation column. 100% PVC and PET are completely separated under optimal conditions. This is a promising method to improve the quality of plastic recycling by separating PVC from the mixture.

**Keywords.** Chicken eggshell CaO material, froth flotation, separation, polyvinyl chloride (PVC), polyethylene terephthalate (PET).

*Ngày gửi bài: 10/06/2021*

*Ngày chấp nhận đăng: 21/04/2022*