



ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN PHẢN ỨNG VÀ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH KIỀM TRONG QUÁ TRÌNH TÁI CHẾ NHỰA PET BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

Văn Phạm Đan Thủy¹, Nguyễn Thanh Việt¹, Trương Hà Phương Ân¹ và Đoàn Thị Ngọc Dung¹

¹ Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 02/10/2014

Ngày chấp nhận: 29/12/2014

Title:

Effects of reaction time and concentration of alkaline solution on recycling process of PET waste by chemical treatment

Từ khóa:

Polyethylene terephthalate (PET), quá trình tái chế, xử lý hóa học

Keywords:

Chemical treatment, polyethylene terephthalate (PET), recycling process

ABSTRACT

This study presents the preliminary lab scale results of chemical treatment process of waste polyethylene terephthalate (PET) bottles by using sodium hydroxide. Some important parameters such as operating temperature and immersing time and concentration of sodium hydroxide solution were studied. Operating temperature and immersing time were achieved at 75°C and in 30 minutes, respectively. The ash content of the sample was determined at 800°C. The remaining of inorganic impurities after treating in alkali solution was very low and acceptable. The inorganic content separated from the PET waste increased with increasing amount of alkaline concentration. This investigation showed that an environmentally friendly method to recycle PET could be simply established.

TÓM TẮT

Nghiên cứu này trình bày kết quả sơ bộ của quá trình xử lý hoá học polyethylene terephthalate (PET) bởi kiềm trong phạm vi phòng thí nghiệm. Các thông số quan trọng như nhiệt độ, thời gian và nồng độ kiềm lần lượt được khảo sát. Nhiệt độ và thời gian tối ưu của phản ứng đạt được ở 75°C và 30 phút. Hàm lượng tro của mẫu được xác định khi nung ở nhiệt độ 800°C. Kết quả cho thấy, tạp chất vô cơ còn lại trong mẫu sau quá trình xử lý là rất thấp và có thể chấp nhận. Hàm lượng tạp chất vô cơ loại ra tỉ lệ thuận với nồng độ kiềm. Qua đó, có thể thấy phương pháp tái chế PET có thể thực hiện được một cách đơn giản và không ảnh hưởng đến môi trường.

1 GIỚI THIỆU

Từ khi được tổng hợp và đưa vào sản xuất quy mô công nghiệp vào năm 1940, sản lượng nhựa polyethylene terephthalate (PET) được sản xuất và tiêu thụ mỗi năm đều tăng, đồng thời chất thải PET cũng tăng lên đáng kể (Li et al., 2010). Theo thống kê của Euromonitor International, năm 2011 có khoảng 446 tỉ chai PET được sử dụng trên toàn thế giới, tăng 30% so với năm 2006. Ba phần tư trong số đó được sử dụng trong ngành công nghiệp nước giải khát. Đến năm 2015, Euromonitor International dự tính thị trường đóng gói đồ uống

toàn cầu sẽ tiêu thụ khoảng 1,31 nghìn tỉ chai, do đó tái chế chai PET là vấn đề cấp thiết không chỉ vì yếu tố kinh tế mà còn vì yếu tố môi trường. Ở Việt Nam, mỗi năm khoảng 2 tỉ chai PET được sản xuất và tiêu thụ, nếu tái chế chúng sẽ tiết kiệm được khoảng 36 tỷ đồng/năm cho vấn đề xử lý rác thải nhựa.

Với những ưu điểm về tính chất hoá lý như độ bền cao, khối lượng nhẹ, ngoại quan đẹp, chống thấm khí tốt, trơn, giá thành thấp, PET ngày càng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Cụ thể, hầu hết các chai nước giải khát đều được làm từ

nhựa PET. Tuy nhiên, bề mặt có nhiều lỗ rỗng, xốp tạo điều kiện cho vi khuẩn và mùi tích tụ rất khó rửa sạch là nhược điểm của PET, do đó các nhà khoa học khuyến cáo không nên dùng chai nhựa PET đã qua sử dụng. Thay vào đó, việc tái chế cần được quan tâm.

Nhằm tận dụng nguồn PET thải thay thế cho nguồn tài nguyên hoá thạch đang ngày càng cạn kiệt và góp phần bảo vệ môi trường, nhiều công trình nghiên cứu về tái chế PET đã và đang được thực hiện (Vijaykumar et al, 2010; Semiha, Cüneyt, 2014; Fonseca et al., 2010; Võ Thị Hai, Hoàng Ngọc Cường, 2008). Trên thế giới, PET tái chế được ứng dụng trong sản xuất xơ sợi, màng mỏng,

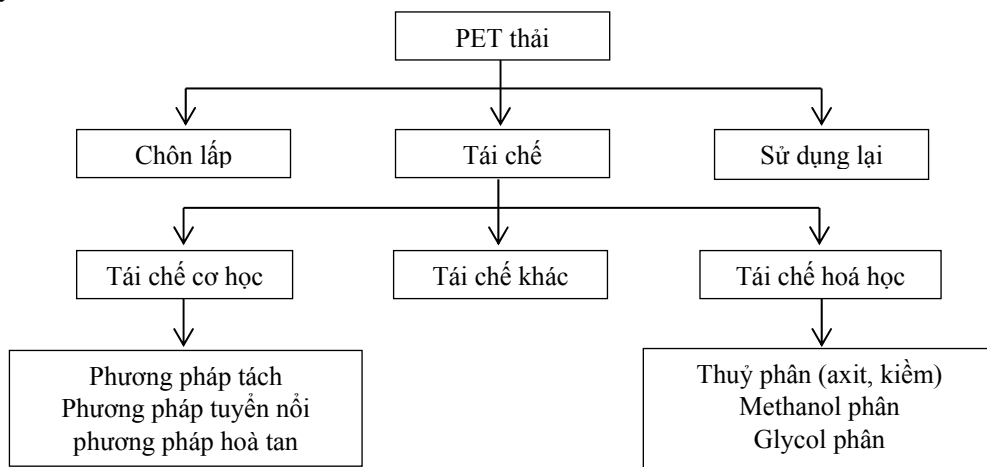
dây, nhựa kỹ thuật và một số lĩnh vực khác. Các ứng dụng của sản lượng PET tái chế (R-PET) được trình bày trong Bảng 1. Tuy nhiên, ở nước ta vấn đề xử lý PET thải hầu như chưa được quan tâm trong khi nguy cơ từ rác thải này đã và đang tăng rất nhanh. Hiện nay, việc thu gom, phân loại, xử lý PET thải ở nước ta diễn ra một cách tự phát, vì lợi ích kinh tế là chính. Bên cạnh đó, tại các cơ sở tái chế đã có dấu hiệu về sự ô nhiễm đất, nước và không khí ảnh hưởng đến môi trường sống của cộng đồng. Trước thực trạng đó, nếu không chủ động tìm ra biện pháp xử lý, tái chế PET thải phù hợp thì chúng thực sự trở thành một mối lo ngại lớn đối với nước ta.

Bảng 1: Các ứng dụng của R-PET (đơn vị triệu pounds) (NAPCOR, 2013)

Các loại sản phẩm	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
1. Sợi	422	383	391	344	381	398	512
2. Tấm hoặc màng mỏng	74	128	153	159	195	202	307
3. Dây	132	144	137	114	127	120	136
4. Nhựa kỹ thuật	9	11	7	10	9	-	-
5. Chai chứa thực phẩm và nước giải khát	139	136	141	203	216	242	276
6. Chai không tiếp xúc thực phẩm	49	60	55	65	58	57	50
7. Ứng dụng khác	30	38	31	42	16	21	31
Tổng cộng	855	900	915	937	1002	1040	1312

Hiện nay, có nhiều phương pháp khác nhau để xử lý PET thải như chôn lấp, tái sử dụng lại hoặc tái chế. Do hầu hết nhựa PET không thể tự phân huỷ sinh học, khi xử lý bằng cách đốt hoặc chôn lấp sẽ gây ô nhiễm môi trường, thoái hoá đất, phát sinh các khí độc hại gây ảnh hưởng đến sức khoẻ con người. Do đó, tái chế PET là phương pháp khả thi nhất cho việc xử lý PET thải. Đặc biệt, đây còn là nguồn nguyên liệu đầu vào giá rẻ cho một số ngành sản xuất khác. Hình 1.1 trình bày các phương pháp xử lý PET thải phổ biến nhất hiện nay.

Có hai phương pháp tái chế PET chính là phương pháp cơ học và phương pháp hoá học. Với phương pháp cơ học, chỉ đơn thuần là thu gom, rửa sạch, băm nhỏ, sấy khô, tái gia công. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là hạt nhựa tái chế có chất lượng thấp, không xác định được thành phần và hàm lượng tạp chất nên PET sau tái chế có độ nhớt rất thấp. Do đó, tái chế hoá học đang ngày càng trở nên hiệu quả để xử lý PET thải. Hơn nữa, đây còn là phương pháp mở ra hướng mới hơn cho việc sử dụng rác thải từ nhựa PET.



Hình 1: Sơ đồ khối quá trình thu hồi và tái chế nhựa PET thải (Dutta, Soni, 2013)

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Nguyên liệu và hóa chất

Vật liệu sử dụng trong nghiên cứu này là nhựa PET từ chai nước giải khát. Sau đó, PET được phân tách nắp, nhãn và cắt nhỏ với kích thước khoảng 8-10 mm.

Sodium hydroxide (NaOH) (Xilong Chemical Co., Ltd, made in china 96%), với một lượng nhất định được pha loãng trong nước cất để sử dụng trong nghiên cứu này. Dung dịch AgNO₃ 0,1 N cũng được sử dụng trong nghiên cứu này.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

Xử lý với dung dịch kiềm nóng

Ban đầu, PET thải được xử lý với dung dịch kiềm ở nhiệt độ 75°C với nồng độ kiềm và thời gian khảo sát tương ứng. Tiếp theo, PET được rửa nhiều lần bằng nước để loại toàn bộ kiềm còn bám trên bề mặt của mảnh nhựa. Quá trình rửa kết thúc khi dung dịch nước rửa có pH = 7. Mẫu được làm khô ở nhiệt độ phòng. Cuối cùng, cân để xác định hàm lượng tạp chất bị loại ra sau quá trình xử lý. Mỗi thí nghiệm đều thực hiện 3 lần để lấy giá trị trung bình.

Xác định hàm lượng tro của mẫu PET trước và sau quá trình xử lý kiềm

Cân 1 g mẫu PET thải cho vào cốc nung đã biết

trước khối lượng. Chuyển cốc vào đốt trong lò nung ở nhiệt độ 800°C trong 2 giờ, đến khi mẫu bị tro hóa hoàn toàn, có màu trắng xám. Làm nguội cốc trong bình hút ẩm khoảng 1 giờ và đem cân. Lặp lại thí nghiệm cho các mẫu PET được xử lý ở các nồng độ kiềm khác nhau. Mỗi thí nghiệm đều được thực hiện 3 lần để kiểm tra độ lặp lại của phản ứng. Khi đó, hàm lượng tro (% tro) của mẫu được xác định theo công thức:

$$\% \text{tro} = \frac{m_2(g) - m_0(g)}{m_1(g) - m_0(g)} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Trong đó: m₀ (g): khối lượng cốc

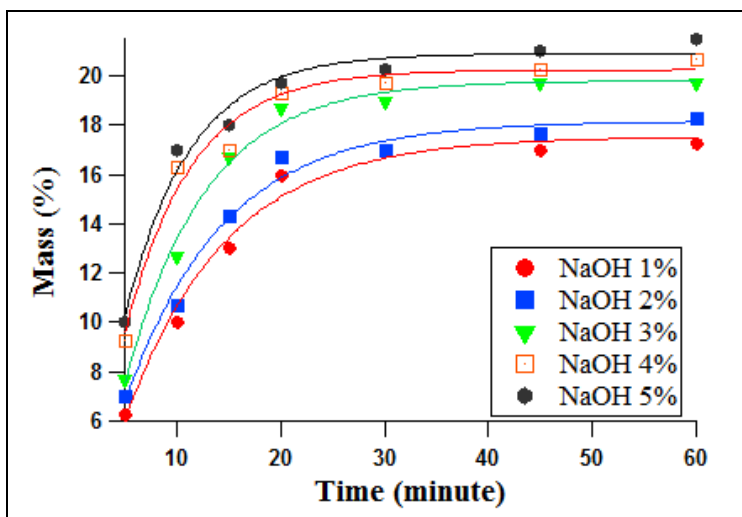
m₁ (g): khối lượng cốc và mẫu

m₂ (g): khối lượng cốc và mẫu sau khi nung

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Xử lý PET với dung dịch kiềm nóng

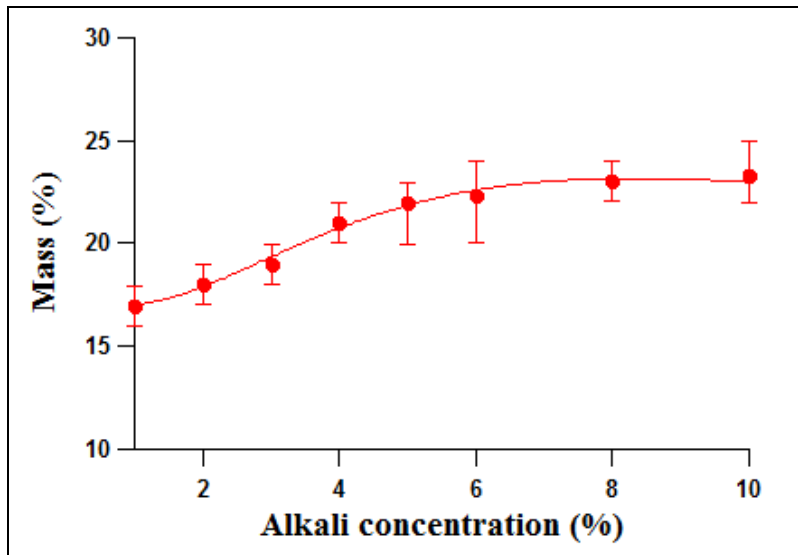
Kết quả Hình 2 cho thấy lượng tạp chất bị loại tăng dần khi nồng độ kiềm và thời gian ngâm tăng. Trong 30 phút đầu tiên, lượng tạp chất bị loại tăng nhanh; từ 30 đến 60 phút, lượng tạp chất loại ra giảm và dần ổn định. Phản ứng tách, loại tạp chất chỉ xảy ra trong 30 phút đầu tiên. Sau quá trình xử lý kiềm, ngoài keo dán thì một lượng đáng kể tạp chất vô cơ cũng bị loại. Kết quả tách loại tạp chất vô cơ được trình bày ở phần tiếp theo. Cả hai yếu tố nồng độ kiềm và thời gian đều ảnh hưởng đến quá trình loại tạp chất từ PET thải.



Hình 2: Ảnh hưởng của thời gian và nồng độ kiềm lên khối lượng tạp chất loại ra từ PET

Thực nghiệm đã chứng minh rằng, lượng tạp

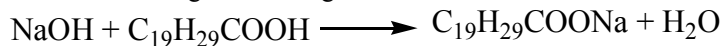
chất loại ra tỷ lệ thuận với nồng độ kiềm, kết quả được trình bày ở Hình 3.



Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ kiềm đến lượng tạp chất loại ra

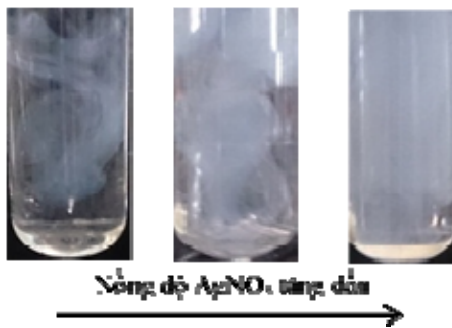
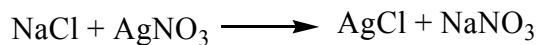
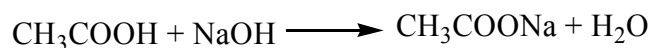
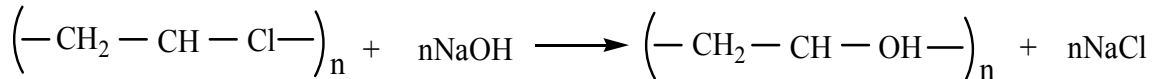
Tạp chất bị loại sau quá trình xử lý kiềm bao gồm keo dán nhãn, PVC và chất độn vô cơ. Phần lớn keo dán nhãn chai PET thường chứa axit abietic, các axit này tan vô hạn trong môi trường

kiềm, vì vậy khi ngâm trong dung dịch kiềm keo này dễ phân rã và tách ra khỏi bề mặt PET (Trần Vĩnh Diệu và Trần Trung Lê, 2006).



Kết quả kiểm tra tạp chất của dung dịch kiềm sau quá trình xử lý PET thải trong Hình 4. Kết quả trắng thu được chứng minh sự hiện diện của PVC

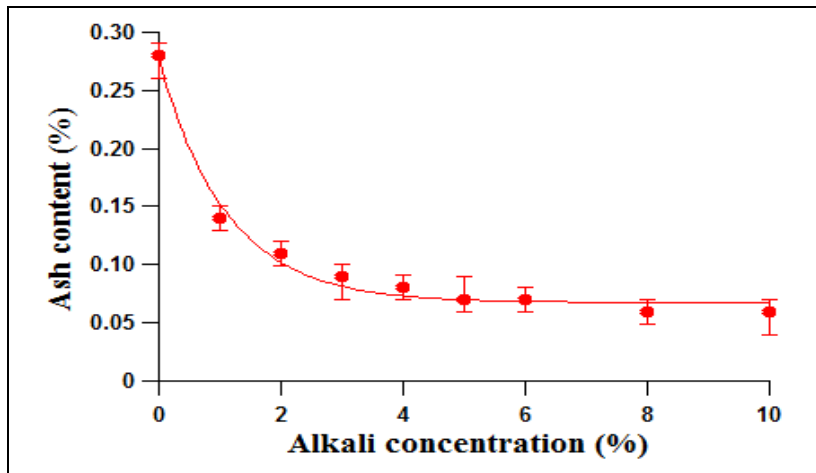
trong tạp chất bị loại. Ở nhiệt độ 60 - 70°C PVC tác dụng với NaOH theo phương trình phản ứng:



Hình 4: Kết tủa trắng của AgCl

3.2 Kết quả xác định hàm lượng tro của PET thải và PET sau khi xử lý

Bằng phương pháp nung mẫu khảo sát ở 800 °C trong 2 giờ, hàm lượng tro được xác định.



Hình 5: Nồng độ kiềm ảnh hưởng đến quá trình loại tạp chất vô cơ từ PET thải

Kết quả thí nghiệm Hình 5 cho thấy, sau khi nung PET ở nhiệt độ 800 °C thì khối lượng tro còn lại ít, cụ thể khi xử lý PET thải với 10 % kiềm thì lượng tạp chất còn lại trung bình khoảng 0.06 % trọng lượng của PET.

PET thải chưa xử lý kiềm có hàm lượng tro cao và có sự khác biệt nhiều giữa các mẫu được xử lý với các nồng độ kiềm khác nhau. Có thể thấy, bao bì nhựa PET được sản xuất chứa nhiều loại chất độn, hóa chất phụ gia. Hàm lượng tro thu được chính là hàm lượng các hợp chất này. Từ biểu đồ Hình 5 cho thấy, hàm lượng tro còn lại trong mẫu giảm khi tăng nồng độ kiềm, điều đó cho thấy nồng độ kiềm có ảnh hưởng đến quá trình tách loại tạp chất.

Sau quá trình xử lý kiềm với các nồng độ % khác nhau thì hiệu suất của quá trình tách loại tro được tính theo công thức (2). Đồ thị Hình 6 cho

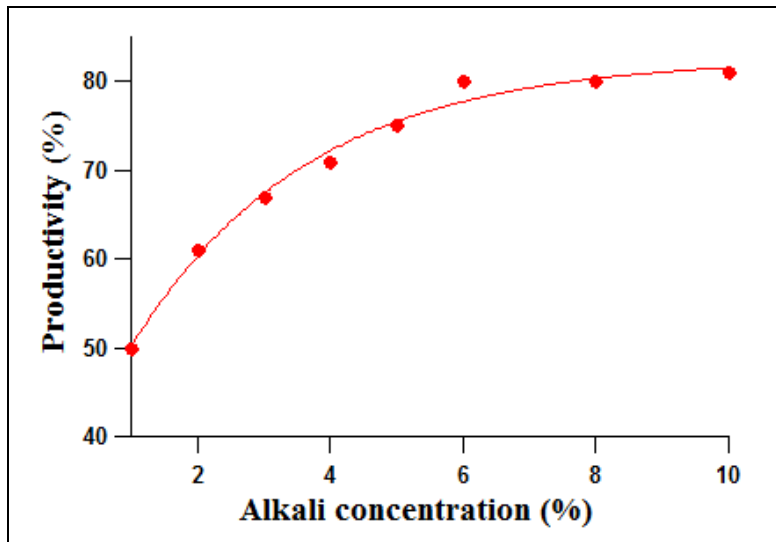
thấy, khi tăng nồng độ kiềm từ 1-10 % thì hiệu suất của quá trình tách loại tro cũng tăng. Hiệu suất của quá trình loại tạp chất vô cơ tỉ lệ thuận với nồng độ kiềm, khi tăng nồng độ kiềm thì lượng tạp chất vô cơ còn lại trong mẫu là khá thấp. Điều này chứng tỏ ngoài khả năng tách loại keo dán, PVC, quá trình xử lý với dung dịch kiềm còn có khả năng tách loại các chất độn vô cơ.

Hiệu suất (P) của quá trình tách loại tro được xác định theo công thức:

$$P = \frac{m_0(g) - m_1(g)}{m_0(g)} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó: m_0 (g): khối lượng tro của mẫu không xử lý

m_1 (g): khối lượng tro của các mẫu xử lý với các nồng độ kiềm tương ứng



Hình 6: Hiệu suất của quá trình tách loại tro

4 KẾT LUẬN

Cả hai yếu tố thời gian phản ứng và nồng độ kiềm đều ảnh hưởng đến quá trình loại tạp chất từ PET thải. Thực nghiệm cho thấy, hàm lượng tạp chất được tách ra từ PET thải tăng khi tăng thời gian phản ứng và nồng độ kiềm. Kết quả khảo sát hàm lượng tro của mẫu cho thấy một lượng đáng kể tạp chất vô cơ bị loại sau quá trình xử lý kiềm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Akçaözog̃lu Semiha , Ulu Cüneyt, 2014. Recycling of waste PET granules as aggregate in alkali-activated blas furnace slag/metakaolin blends. *Construction and Building Materials* 58: 31–37.
2. Krishna Dutta, R. K. Soni, 2013. A Review on Synthesis of Value Added Products from Polyethylene Terephthalate (PET) Waste. *Polymer Science, Ser. B, Vol. 55, Nos. 7–8, pp. 430–452.*
3. Napcor, 2013. Report on Postconsumer PET Container Recycling Activity in 2012. http://www.napcor.com/PET/pet_reports.htm l, assessed on 30/7/2014.
4. R. López Fonseca, I. Duque Ingunza, B. deRivas, S. Arnaiz, J.I. Gutiérrez Ortiz, 2010. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polymer Degradation and Stability, Volume 95, Issue 6, Pages 1022-1028.*
5. Shen Li , Ernst Worrell, K. Patel Martin , 2010. Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling. *Resources, Conservation and Recycling, Volume 55, Issue 1, Pages 34-52.*
6. Sinha Vijaykumar , R. Patel Mayank , V. Patel Jigar, 2010. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *J Polym Environ* 18:8–25.
7. Trần Vĩnh Diệu, Trần Trung Lê, 2006. Môi trường trong gia công chất dẻo và composít. Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội.
8. Võ Thị Hai, Hoàng Ngọc Cường, 2008. Phản ứng cắt mạch poly(ethylen terephthalat) (PET) từ vỏ chai bằng dietylen glycol (DEG), *Science & Technology Development, Vol 11, No.06.*