

CHUYỂN HÓA BỘT MỰC IN PHẾ THẢI THÀNH KIM LOẠI SẮT

Với tốc độ tăng trưởng và phát triển mạnh của công nghệ kỹ thuật, rác thải điện tử đang dần trở thành một trong những nguồn ô nhiễm nghiêm trọng trên thế giới. Trong đó, các hộp mực in đã qua sử dụng hoàn toàn có thể đe dọa đến môi trường bởi quá trình rửa trôi các chất độc trong bột mực khi chúng được chôn lấp ở các bãi rác. Gần đây, nhóm nghiên cứu của GS Veena Sahajwalla thuộc Trung tâm Nghiên cứu Năng lượng bền vững (Đại học New South Wales, Úc) đã đề nghị một quy trình xử lý nhiệt đối với bột mực in phế thải ở 1.550°C nhằm chuyển hóa oxit sắt trong bột mực thành kim loại sắt. Với ưu điểm tiết kiệm nhiên liệu, nguyên liệu và không sinh ra chất độc hữu cơ, đây hứa hẹn sẽ là giải pháp cho vấn đề ô nhiễm môi trường do bột mực in trong tương lai.

Nguy cơ ô nhiễm môi trường từ bột mực in phế thải

Cùng với sự phát triển của công nghệ, rác thải điện tử [thuật ngữ được sử dụng rộng rãi để mô tả tất cả các thiết bị điện và điện tử, bao gồm các bộ phận của chúng (hình 1), bị thải bỏ và không được tái sử dụng] đang dần trở thành một trong những nguồn ô nhiễm môi trường mới với tốc độ tăng trưởng nhanh nhất thế giới (4-5%/năm) [1]. Thống kê cho thấy 47,8 triệu tấn rác thải điện tử đã được thải ra trên thế giới trong năm 2017. Úc là một trong những nước tạo ra rác thải điện tử nhiều nhất, với hơn 20 kg rác thải trên mỗi người dân [1, 2]. Chính sự bùng nổ về rác thải này đã khiến Chính phủ Úc phải ban hành Đề án quốc gia về tái chế tivi và máy tính vào năm 2011 nhằm quản lý



Hình 1. Rác thải điện tử - nguồn ô nhiễm mới của thế giới.

rác thải điện tử, trong đó đặt mục tiêu tái chế 80% máy tính, tivi cùng các sản phẩm liên quan vào năm 2021-2022. Nhờ vậy, 35% của tổng số 121,8 triệu tấn máy tính và tivi khi hết vòng đời sử dụng đã được tái chế thành công trong giai đoạn 2014-2015 [3].

Tuy nhiên, đề án này lại bỏ qua một sản phẩm rác thải đặc thù ít người chú ý, đó là các hộp mực in phế thải (hình 2), trong đó vẫn còn chứa nhiều bột mực in dư, chưa sử dụng hết (chiếm khoảng 8% khối lượng [4]). Người ta ước tính có khoảng 1,1 tỷ hộp mực in được bán ra mỗi năm, trong đó có hơn 500 triệu hộp kết thúc vòng đời tại các bãi rác chôn lấp trên toàn thế giới [5]. Điều này tạo ra nguy cơ rất lớn đối với môi trường do quá trình chôn lấp sẽ tạo điều kiện cho các chất độc bên trong bột mực in bị rửa trôi theo mưa vào đất hoặc các tầng nước ngầm, cũng như tạo ra các loại khí gây hiệu ứng nhà kính như CH_4 và CO_2 , đồng thời làm thất thoát nguồn nguyên liệu có giá trị như kim loại và nhựa. Hơn nữa, cặn bột mực in còn có khả năng bắt lửa tốt, với kích thước nhỏ, các hạt bột này có thể dễ dàng gây nổ

khi tiếp xúc với không khí nóng. Do đó, với khối lượng lớn về mực in đang được tiêu thụ trên thế giới hiện nay, bột mực in phế thải đã trở thành một thách thức mới đối với các nhà khoa học môi trường.



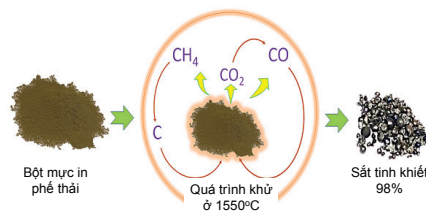
Hình 2. Các hộp mực in đã qua sử dụng.

Xử lý bột mực in phế thải

Trong bối cảnh đó, một vài nghiên cứu trên thế giới đã được tiến hành nhằm chuyển hóa bột mực in phế thải thành các sản phẩm có ích. Yordanova và các cộng sự đã sử dụng bột mực phế thải như một chất làm đầy và tạo màu cho cao su tổng hợp [6]. Ruan và cộng sự cũng đề nghị sử dụng nhiều hệ thống công nghệ thân thiện với môi trường nhằm

tách bột mực in ra khỏi các hộp mực đã qua sử dụng, đồng thời sử dụng hệ hóa hơi và ngưng tụ trong chân không để chuyển hóa bột mực in thành dầu, khí tổng hợp, nano- Fe_3O_4 và nano- SiO_2 [7, 8]. Trong một nghiên cứu khác, Li và cộng sự đã chế tạo thành công vật liệu anode trong pin Li ion thông qua quá trình xử lý nhiệt đối với bột mực phế thải [9]. Loại bột này còn được sử dụng làm phụ gia trong nhựa đường TonerPave, sản phẩm của một công ty ở Úc chuyên dùng trong xây dựng đường xá. Tuy nhiên, bất chấp những nỗ lực trên, hàm lượng bột mực in phế thải bị chôn lấp không qua xử lý vẫn tiếp tục gia tăng, đòi hỏi các nhà khoa học phải tiếp tục tìm kiếm những giải pháp xử lý mới hiệu quả hơn.

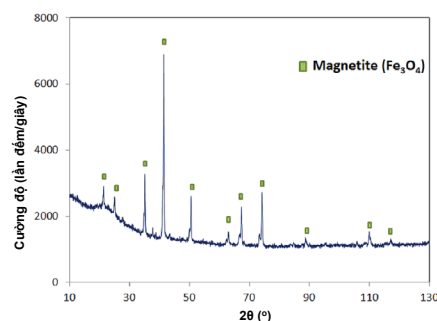
Gần đây, nhóm nghiên cứu của GS Veena Sahajwalla thuộc Trung tâm Nghiên cứu năng lượng bền vững (Đại học New South Wales, Úc) đã đề nghị một quy trình xử lý nhiệt mới (hình 3), sử dụng hàm lượng carbon trong các hộp mực phế thải làm chất khử để chuyển hóa bột mực in thành sắt tinh khiết (98%) [10]. Quy trình này được nhóm nghiên cứu xây dựng dựa trên việc sử dụng nhiệt độ lên đến 1.550°C , vốn là khoảng nhiệt độ thường được sử dụng trong các ngành công nghiệp luyện thép ($1.500-1.600^\circ\text{C}$). Chính vì vậy, việc ứng dụng quy trình này trong các nhà máy luyện thép cho phép giảm chi phí năng lượng đầu vào một cách đáng kể. Ngoài ra, nhiệt độ cao trong quá trình xử lý còn giúp loại bỏ các chất khí độc hại có thể được sinh ra, chẳng hạn như dioxin. Tuy nhiên, những ưu điểm trên chỉ thực sự phát huy tác dụng nếu bột mực phế thải chứa lượng sắt thật sự đủ lớn.



Hình 3. Quy trình xử lý nhiệt để chuyển hóa bột mực in thành sắt tinh khiết.

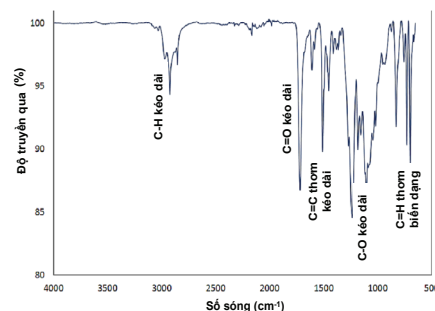
Phân tích bột mực in phế thải

Giai đoạn quan trọng đầu tiên trong nghiên cứu của GS Veena Sahajwalla là tiến hành phân tích các mẫu bột mực phế thải. Đầu tiên, mẫu bột mực in được đem đun trong áp suất thấp để loại bỏ thành phần bay hơi giàu carbon. Phần tro còn lại (chiếm 41,5% khối lượng) được đem đi phân tích bằng phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF). Kết quả XRF cho thấy hàm lượng lớn của sắt oxit tồn tại trong mẫu tro (chiếm 82,4% khối lượng khi quy về Fe_2O_3), khoảng 11% Mn_3O_4 , phần còn lại là oxit của các kim loại khác. Tuy nhiên, giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, hình 4) gần như chỉ thể hiện các peak ứng với pha magnetite, chứng tỏ sắt chủ yếu tồn tại dưới dạng Fe_3O_4 . Vùng peak rộng trong khoảng từ $18-27^\circ$ trùng với 2 peak có cường độ cao của Fe_3O_4 rất có thể đặc trưng cho thành phần vô định hình (nhựa) trong mẫu bột mực in.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tro thu từ bột mực in.

Để có thể khảo sát rõ hơn thành phần nhựa của bột mực in, mẫu bột được đem phân tích phổ hồng ngoại ATR-FTIR. Kỹ thuật này cho phép nhóm nghiên cứu định danh các nhóm chức khác nhau trên bề mặt vật liệu, từ đó suy đoán ra dạng polymer tồn tại trong mẫu (hình 5). Cụ thể, peak ở 2.900 cm^{-1} có thể thuộc về dao động của liên kết C-H từ các nhóm CH_2 của axit béo. Các peak định vị ở 2.960 , 1.720 , 1.452 và 1.184 cm^{-1} chứng minh sự hiện diện của thành phần poly(methyl methacrylate) (PMMA). Ngoài ra, sự xuất hiện của các peak ở 1.509 và 830 cm^{-1} cho thấy khả năng tồn tại của các polymer dạng bisphenol A, chẳng hạn như polyester trong mẫu [11]. Dựa vào các kết quả này, nhóm nghiên cứu dự đoán thành phần polymer trong mẫu bột mực phế thải chủ yếu chứa copolymer dạng PMMA kết hợp với polyester bisphenol A. Theo đó, các thành phần polymer này khi được xử lý nhiệt hoàn toàn có thể trở thành nguồn nguyên liệu để tổng hợp các chất khử chứa carbon, sử dụng nhằm khử oxit sắt thành sắt tinh khiết.

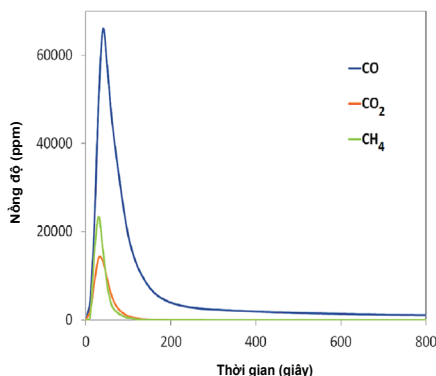


Hình 5. Phổ ATR-FTIR của mẫu bột mực in trước khi xử lý nhiệt.

Tổng hợp kim loại sắt từ bột mực phế thải

Ở giai đoạn tiếp theo, mẫu bột mực (0,6 g) được cho vào trong 1

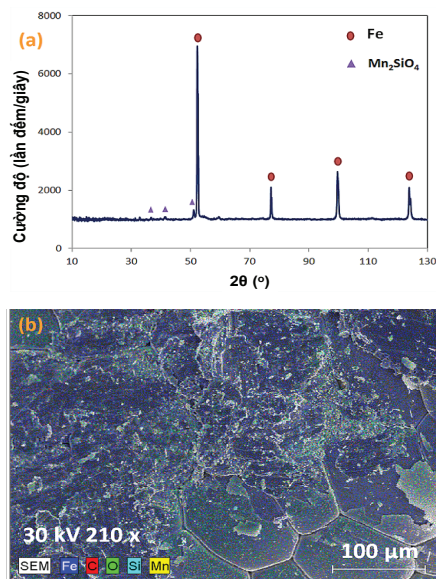
ống xy lanh, nén với áp suất 30 bar ở nhiệt độ 185°C trong vòng 32 phút để ép thành các viên nhỏ có đường kính 20 mm và bề dày 3 mm. Sau đó, viên ép được chuyển vào trong lò nung ống đã gia nhiệt sẵn ở 1.550°C trong khí quyển Ar (1 l/phút), giữ trong vòng 15 phút. Trong suốt quá trình xử lý nhiệt, các thành phần polymer trong bột mực dần bị phân hủy, tạo thành CO, CO₂ và CH₄. Hàm lượng các khí này được theo dõi thông qua hệ thống phổ hồng ngoại trực tuyến và được trình bày trong hình 6. CO là khí được sinh ra có hàm lượng lớn nhất, theo sau là CH₄. Những khí này đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình khử Fe₃O₄ [12]. Cụ thể, ở 1.550°C, CH₄ sẽ tự phân hủy thành C và H₂. Khi đó, CO, C và H₂ sẽ đồng thời khử Fe₃O₄ về FeO và cuối cùng hình thành nên Fe nóng chảy. Các giọt sắt nóng chảy trong chén nung được thu hồi, để nguội và tiến hành phân tích sản phẩm lần lượt bằng XRD và ảnh kính hiển vi điện tử quét ghép nối phổ tán xạ tia X (SEM-EDX).



Hình 6. Hàm lượng khí được sinh ra trong quá trình xử lý nhiệt bột mực ở 1.550°C.

Hình 7A thể hiện giản đồ XRD của sản phẩm sau khi xử lý nhiệt với các peak đặc trưng của kim

loại sắt tại 52,2, 77,2, 99,5 và 123,8°. Không có peak của FeO và Fe₃O₄ hiện diện, chứng tỏ quá trình khử Fe₃O₄ về Fe đã diễn ra hoàn toàn. Ngoài ra, kết quả SEM-EDX (hình 7B) cũng cho thấy Fe là thành phần chính trong mẫu sản phẩm, hiện diện khắp mẫu với hàm lượng đạt 98%.



Hình 7. (A) Giản đồ XRD và (B) ảnh SEM-EDX của sản phẩm kim loại sắt sau quá trình xử lý nhiệt bột mực in phế thải.

Như vậy bằng quy trình xử lý nhiệt đơn giản, GS Veena Sahajwalla và các cộng sự đã chuyển hóa thành công bột mực in phế thải thành kim loại sắt có giá trị trên thị trường. Nhờ tận dụng tốt lượng chất polymer có sẵn trong bột, quy trình chuyển hóa này không cần bất cứ nguồn carbon bổ sung để khử oxit sắt. Đồng thời với nhiệt độ 1.550°C trùng với nhiệt độ trong công nghiệp luyện sắt, quy trình này vừa đảm bảo tiết kiệm chi phí nhiên liệu, vừa không sinh ra các sản phẩm hữu cơ độc hại. Chính vì vậy, đây hoàn toàn có thể trở

thành giải pháp khả thi để giải quyết bài toán xử lý bột mực in phế thải trong tương lai gần.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C.P. Baldé, F. Wang, R. Kuehr, J. Huisman (2015), *The global e-waste monitor*, United Nations University Institute for the Advanced Study of Sustainability (UNU-IAS): Bonn, Germany.
- [2] R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schnellmann, H. Boni (2005), "Global perspectives on e-waste", *Environ. Impact Assess. Rev.*, **25**(5), pp.436-458.
- [3] Australian Government, Department of the environment, *National Television and Computer Recycling Scheme Outcomes 2014-2015 (10/2016)*.
- [4] J. Ruan, J. Li, Z. Xu (2011), "An environmental friendly recovery production line of waste toner cartridges", *J. Hazard. Mater.*, **185**(2), pp.696-702.
- [5] H. Koseki (2014), "Study and countermeasure of hazard of dust explosion of various toner cartridges", *Procedia Eng.*, **84**, pp.273-279.
- [6] D. Yordanova, S. Angelova, I. Dombalov (2014), "Utilisation options for waste toner powder", *J. Environ. Sci.*, **3**, pp.140-144..
- [7] J. Ruan, Z. Xu (2011), "A new model of repulsive force in eddy current separation for recovering waste toner cartridges", *J. Hazard. Mater.*, **192**(1), pp.307-313.
- [8] J. Ruan, L. Dong, J. Huang, Z. Huang, K. Huang, H. Dong, T. Zhang, R. Qiu (2017), "Vacuum-gasification-condensation of waste toner to produce industrial chemicals and nanomaterials", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**(6), pp.4923-4929.
- [9] Y. Li, J. Mao, H. Xie, J. Li (2017), "Heat-treatment recycling of waste toner and its applications in lithium ion batteries". *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, doi: <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0599-z>.
- [10] V. Gaikwad, U. Kumar, F. Pahlevani, A. Piadasa, V. Sahajwalla (2017), "Thermal transformation of waste toner powder into a value-added ferrous resource", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**(12), pp.11543-11550, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02875.
- [11] G. Mitchell, F. France, A. Nordon, P.L. Tang, L.T. Gibson (2013), "Assessment of historical polymers using attenuated total reflectance Fourier transform infra-red spectroscopy with principal component analysis", *Heritage Sci.*, **1**(1), p.28.
- [12] R. Dhunna, R. Khanna, I. Mansuri, V. Sahajwalla (2014), "Recycling waste bakelite as an alternative carbon resource for ironmaking applications", *ISIJ Int.*, **54**(3), pp.613-619.