

CHƯƠNG 3

ỨNG DỤNG TUYỂN NỔI TRONG CÁC LĨNH VỰC NGOÀI KHOÁNG SẢN

3.1. Tuyển nổi xử lý nước thải

3.1.1 Mở đầu

Nước trong quá trình sản xuất trong công nghiệp mỏ, luyện kim, và dầu khí thoát ra ngoài môi trường và mang theo nhiều tác nhân gây ô nhiễm môi trường. Đó là các hạt rắn mịn, hóa chất, ion kim loại, chất hữu cơ. Những chất này hoặc làm cho nước không thể tái sử dụng trong quá trình sản xuất, gây ô nhiễm môi trường và đôi khi làm mất mát các thành phần có giá trị. Các nguồn nhiễm bẩn nước có thể thấy tại các mỏ, các nhà máy tuyển, hồ thải, các nhà máy chế biến và tại bờ biển.

Trong nhiều trường hợp, do có khối lượng lớn và thành phần hóa học phức tạp nên các nước thải này không được xử lý một cách kinh tế cho dù chúng chứa nhiều thành phần có giá trị. Hơn nữa khi trong nước có các chất lỏng hữu cơ thì quá trình phân tách dầu/nước lại trở nên khó khăn đặc biệt khi dầu được nhũ hóa thành các hạt nhỏ và các nhũ tương này được ổn định bởi các hóa chất. Các công nghệ xử lý nước thải được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực:

- xử lý nước công nghệ và tuần hoàn nước
- tách và thu hồi các ion kim loại nặng và quý
- kiểm soát quá trình thải xianua và asen, thu hồi hoặc phân hủy
- tách và thu hồi tràn dầu
- xử lý nước axit chứa nhiều các chất kim loại nặng cùng sulfat sắt
- tách các loại nhựa phế thải
- kiểm soát các chất phóng xạ và khử độc đất

Các quá trình xử lý nước thải thông thường

Các quá trình xử lý thông thường đối với chất thải lỏng chứa các ion kim loại là quá trình kết tủa-tạo kết hạt (kết tụ/kết bông)-lắng đọng dưới dạng hydroxit hoặc các muối không tan. Tuy nhiên phương pháp này có nhiều hạn chế, cụ thể như:

- quá trình tạo thành các hydroxit kim loại không hiệu quả trong các nước thải chứa kim loại nồng độ loãng
- các kết tủa hydroxit có xu thế tái hòa tan theo phản ứng $M(OH)_n + mOH^- = M(OH)^{-(n+m)}$
- độ pH kết tủa của các kim loại khác nhau là khác nhau. Ví dụ pH kết tủa hydroxit đồng là 9,5 trong khi đối với hydroxit cadmi là 11
- quá trình kết tủa kim loại là không hoàn toàn nếu như có các chất tạo phức.
- khối lượng nước thải quá lớn và loãng
- quá trình lọc khó khăn do độ mịn của chất kết tủa
- theo động học và quy mô thì xử lý nước thải bằng kết tụ và lắng đọng khoảng 2-3m³/s là khó khăn và không kinh tế. Điều này là vấn đề thách thức ngành khai thác mỏ hiện nay.

Quá trình tuyển nổi trong xử lý nước thải

Công nghệ tuyển nổi xuất hiện đầu tiên trong ngành tuyển khoáng và được áp dụng từ lâu để phân tách các khoáng vật (phân tách rắn/rắn). Gần đây người ta áp dụng tuyển nổi thoát khí từ dung dịch để xử lý nước thải. Ngoài ra tuyển nổi được áp dụng trong các lĩnh vực không truyền thống như:

- phân tích hóa
- tách các protein
- xử lý các dung dịch thải ngành rửa ảnh

- khử mùi
- tách và tái chế nhựa
- thu hoạch tảo
- khử mực in trong tái chế giấy
- tách và thu hoạch vi khuẩn
- tách các chất nhuộm, hạt giống, mủ cao su, tạp chất trong đường
- làm sạch các nước ép trái cây.

Sự khác biệt chính giữa công nghệ tuyển nổi truyền thống để tuyển quặng và tuyển nổi xử lý nước thải là:

- Cách thức tạo ra bọt khí nhằm tạo ra các vi bọt khí, bọt khí kích thước trung bình hoặc bọt khí to. Ngày nay quan điểm được chấp nhận là tuyển nổi thông thường các khoáng vật mịn và thô cần bóng khí có kích thước trung bình và lớn (300-1500 μ m). Và cho đến nay các thiết bị tuyển nổi thông thường cũng không tạo ra đủ số lượng các bóng khí nhỏ hơn 600 μ m. Lĩnh vực áp dụng chủ yếu tuyển nổi bóng khí có kích thước nhỏ (<100 μ m) là trong phân tách rắn lỏng và lỏng/lỏng. Như vậy sự khác biệt cơ bản giữa tuyển nổi khoáng vật và tuyển nổi xử lý môi trường là khi áp dụng các chất rắn kích thước cực nhỏ (thậm chí hạt keo) thì các bóng khí nhỏ là cần thiết.
- vì các chất được nổi dưới dạng tổ hợp chứa không phải dạng phân tán nên cần tránh khuấy mạnh có thể phá vỡ các tổ hợp không bền này. Điều này quan trọng để đảm bảo độ trong của nước thải và vấn đề này không gặp trong tuyển nổi khoáng vật.
- hàm lượng chất rắn trong bùn loãng hoặc không. Các bóng khí có khả năng mang giới hạn. Những vi bóng khí không thể làm nổi các hạt thô và nặng.

- khác biệt dạng phân tách pha: rắn/rắn/ lỏng trong tuyển nổi khoáng vật và rắn/lỏng, rắn/lỏng1/lỏng2 hoặc lỏng/lỏng trong xử lý nước thải.
- trong tuyển nổi khoáng vật cần tạo ra bọt khí ổn định trên toàn bộ mặt thoáng của thiết bị trong khi tuyển nổi xử lý nước không nhất thiết phải có bọt bền.

Các sự khác biệt khác được liệt kê trong bảng 3.1. Công nghệ tuyển nổi được đưa vào các sơ đồ xử lý nước thải theo nhiều cách sau đây:

- Như một quá trình đơn lẻ (chính hoặc phụ trợ) để tách các chất nhiễm bẩn không tách được bởi các cách khác. Nước được xử lý có thể tái sử dụng.
- Tách các chất rắn trong các bể lắng cô đặc tinh quặng hay đuôi thải
- Như là quá trình phụ trợ trong các hồ ô xi hóa sinh học hoặc quá trình cô đặc bùn trong xử lý nước
- Như là quá trình tách các chất hữu cơ, hóa chất dư bao gồm cả dầu mỡ từ nước.
- Như là quá trình tách rắn/lỏng trong công nghệ trung hòa nước thải axit bằng vôi
- Như là quá trình xử lý chính trước khi tiếp theo trong các hồ ô xi hóa sinh học để giảm quá trình tiêu kỵ khí
- Như là một quá trình đơn lẻ để làm đặc bùn sinh học.

Nhiều ưu điểm của quá trình về được mô tả tiềm năng kỹ thuật và kinh tế:

- Độ chọn lọc cao để thu hồi các chất có giá trị (Au,Pt, Pd..)
- Hiệu quả cao để tách các chất bẩn: tốc độ cao, thời gian lưu bùn thấp (nghĩa là các bể có kích thước nhỏ hơn, không gian ít hơn, tiết kiệm chi

phí xây dựng), bùn thu hồi đặc hơn so với lắng động trọng lực hay gạn nước

- Chi phí vận hành thấp khi sử dụng tuyển nổi
- Tinh quặng tuyển nổi đặc hơn.

Bảng 3.2 trình bày các thiết bị tuyển nổi được thương mại hóa để xử lý nước thải.

Bảng 3.1 Sự khác biệt giữa tuyển nổi trong tuyển khoáng và tuyển nổi trong xử lý nước thải

Thông số	Tuyển nổi khoáng vật	Xử lý nước và nước thải
Hàm lượng rắn cấp liệu (w/w)	25-40	<4 (DAF) 10-30 (tuyển nổi phun/cột)
Kích thước hạt được nổi (μm)	10-150	1-59 (không kết bông) 1-5mm (hạt kết bông khí)
Kích thước bóng khí (μm)	600-2000	30-100 (DAF) 100-600 (tuyển nổi phun/cột)
Tốc độ nổi bóng khí m.h^{-1}	250-800	0,7-30 (DAF) 30-1000 (tuyển nổi phun/cột)
Số lượng bóng khí (cm^{-3})	9×10^3 - 2×10^2	6×10^8 - 2×10^6 (DAF) 2×10^6 - 9×10^3 (tuyển nổi phun/cột)
Bề mặt bóng khí ($\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$)	100-30	4000-600 (DAF) 600-100 (tuyển nổi phun/cột)
Hàm lượng khí (%)	15-25	8-14 (DAF) 20-40 (tuyển nổi phun/cột)

Bảng 3.2: Ví dụ về các thiết bị tuyển nổi được thương mại hóa để xử lý nước thải

Công ty cung cấp	Dạng và đặc tính ngắn	Lĩnh vực áp dụng
Sionex	DAF	Xử lý nước thải để tách các chất rắn hữu cơ lơ lửng, dầu hòa tan, tảo, 5-7 μ m hợp tử, các chất hữu cơ bay hơi, axit humic, làm trong nước
Canada Process Technologies	Ngăn tách dầu dạng thẳng đứng VOSCell dùng khí tự nhiên làm môi trường phân tách	Tách dầu và mỡ khỏi nước bằng cách sử dụng khí tự nhiên làm môi trường phân tách
Canada Process Technologies	Cột IAF	Tuyển nổi cột để thu hồi chất hữu cơ để giảm hóa chất hữu cơ và dầu hòa trong dung dịch trước khi điện phân
WesTech	Hệ tuyển nổi không khí và khí nito hòa tan (DNF)	Xử lý nước thải
OR-Tec	HF IAF-sử dụng hệ tạo khí có cánh chắn để tạo ra các bọt khí rất nhỏ	Tuyển nổi dầu mỡ, chất rắn lơ lửng từ các dòng thải công nghiệp, đô thị và thức ăn
Hydroxyl Industrial Systems	Cơ chế tuyển nổi dương (PFM); tuyển nổi khí	Tuyển nổi khí hòa tan đối với chất rắn, mỡ

	hòa tan; Các vi bóng khí được tích điện	
Aeromax Systems	ZEPHYR IAF-sử dụng các bóng khí rất nhỏ	Tuyển nổi dầu, mỡ và chất rắn
Thermodyne Corporation	Ultra-Float ADAF-thiết bị DAF dòng chảy nút	Xử lý nước thải công nghiệp và thực phẩm
PURAC Engineering	Hệ lọc-DAF công suất lớn	Nước uống, làm đặc bùn sinh học, nước thải nhà máy kem, nhà máy giấy
Baker-Huges Process	ISF- tuyển nổi khí ga, đập khí và gạn bột	Tách dầu/nước. Quá trình tuyển nổi thiết bị đóng kín
ZPM	BAF-BAF sục khí, BAF hút khí, BAF chân không, BAF tuyển nổi điện	Xử lý dầu mỏ, kim loại nặng, nước thải chế biến thực phẩm, giặt là, nước thức ăn gia súc bị nhiễm bẩn
Engineering Specialties	Tuyển nổi tách dầu/nước dưới nước	Xử lý nước xa bờ, nước xử lý xả thẳng xuống biển
Hydrocal	CAF	Xử lý nước thải chế biến thực phẩm, giặt là
Aquaflot	FF- tuyển nổi các bông kết khí	Rửa ô tô, tách dầu, chất rắn, chất hoạt tính bề mặt

3.1.2. Các thiết bị và công nghệ tuyển nổi xử lý nước thải thông dụng

Tuyển nổi điện (EF)

Bản chất là tạo các vi bọt khí điện phân dung dịch loãng có tính dẫn điện để tạo các vi bọt khí giữa hai điện cực. Cho đến nay được áp dụng công nghiệp để tách các hệ keo nhẹ như là các nhũ tương dầu, các ion, chất màu, mực in và sợi giấy khỏi nước. Ưu điểm là độ trong của nước sau xử lý và khuyết điểm là năng suất thấp, thải khí H_2 , chi phí điện cực và bảo dưỡng cao, tạo ra bùn thể tích lớn. Một hệ thống tuyển nổi/kết tụ điện phân (ECF) được báo cáo sử dụng các điện cực nhôm đảo chiều. Ở thiết bị này, các ion nhôm được tách ra từ các anot, tạo ra kết tụ và các bóng khí hydro được tạo thành ở các catot làm tuyển nổi các bông kết. Nước đi qua thùng phản ứng và được xử lý kép bởi quá trình kết tụ/kết bông. Các thí nghiệm cho thấy thiết bị ECF cho kết quả tốt hơn quá trình kết tụ sulfat nhôm thông thường khi xử lý nước có màu, với lượng carbon hòa tan (DOC) được khử cao hơn 20% với cùng một chi phí Al.

Tuyển nổi khí phân tán (IAF)

Các bọt khí được tạo ra bằng cách kết hợp khuấy cơ học tốc độ cao với hệ phun khí. Công nghệ này sử dụng lực ly tâm. Khí được đưa vào từ đỉnh và trộn đều với khí sau khi đi qua một cơ cấu phân tán ngoài bánh khuấy tạo thành các bóng khí kích cỡ 700-1500 μm . Phương pháp này được sử dụng để tách nước/dầu.

Tuyển nổi khí hòa tan (cao áp) (DAF)

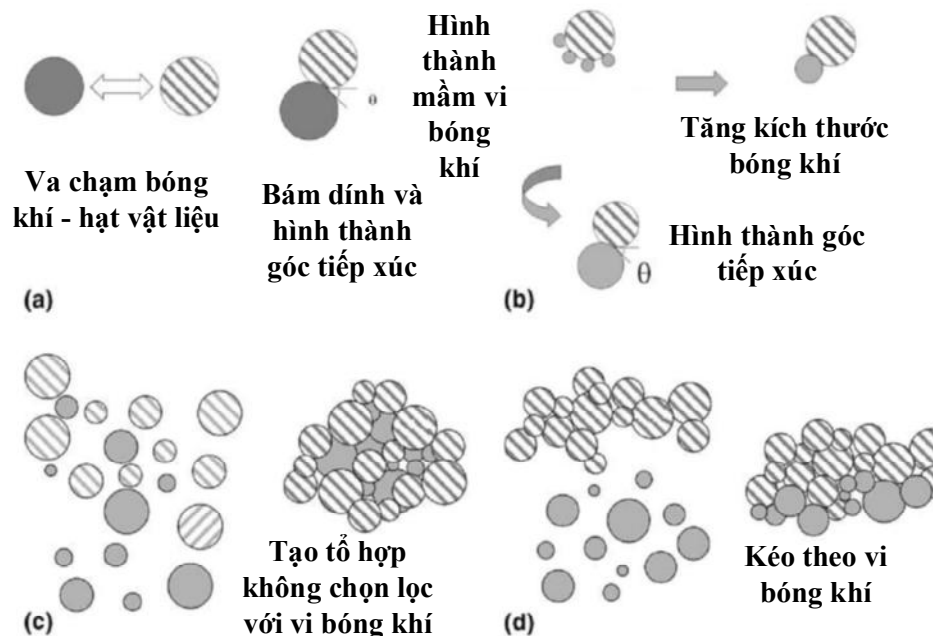
Các bọt khí được tạo thành bằng cách giảm áp suất nước bão hòa khí trước đó ở áp suất cao hơn áp suất khí quyển. Nước bão hòa khí mạnh được bơm cưỡng bức qua một van kim hay tấm lưới đặc biệt và tạo ra một chùm bóng khí có kích cỡ 30-100 μm . DAF là một phương pháp phân tách có từ đầu thế kỷ 20 được sử dụng trong nhiều lĩnh vực:

- thu hồi và làm trong nước thải

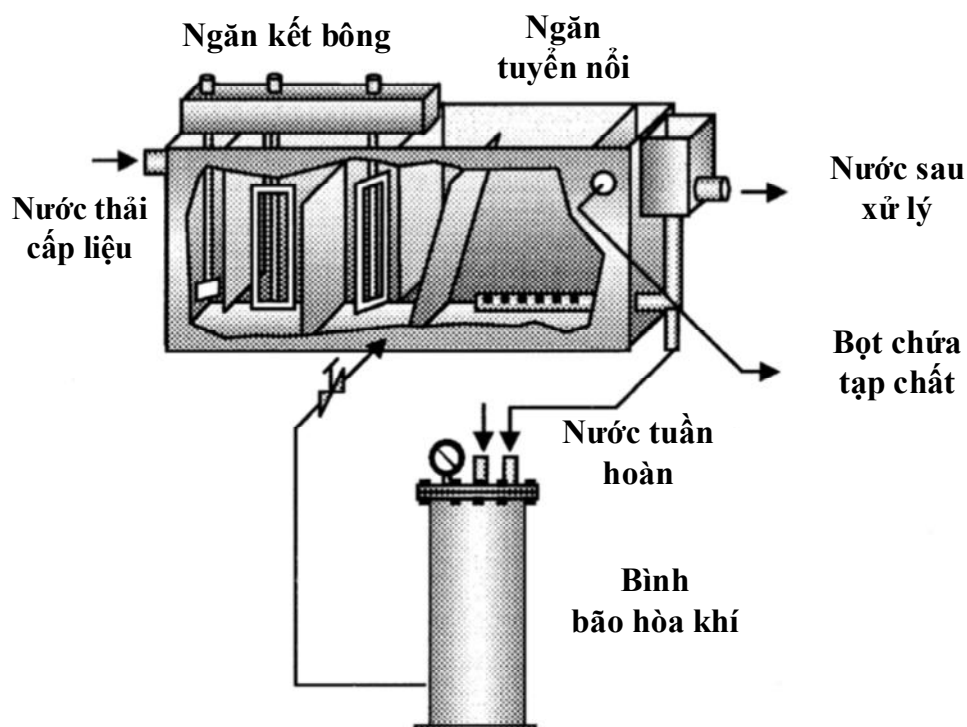
- tách chất rắn trong các nhà máy sản xuất nước uống
- tách và làm đặc bùn sinh học
- tách khử các ion
- xử lý bùn khoáng siêu mịn
- tách các chất rắn hữu cơ, dầu hòa tan và các hóa chất hữu cơ độc hòa tan.
- tách các tảo, các hợp tử 5-7 μ m, xử lý axit humic, ..

Quá trình DAF cho đến nay là quá trình tuyển nổi được áp dụng rộng rãi nhất để xử lý nước thải công nghiệp.

Cơ chế tương tác bóng khí – hạt vật liệu có sự khác biệt cơ bản so với tuyển nổi thông thường. Trong quá trình tuyển nổi DAF, có một lượng khí nhất định không tách ra thành bóng khí ở vòi phun cấp liệu ngăn tuyển nổi, mà chúng còn lại ở dạng hòa tan trong dung dịch. tuy nhiên chúng lại thoát ra dưới dạng các mầm nhỏ trên bề mặt hạt vật liệu. Cơ chế này độc lập với tính kỵ nước bề mặt của vật liệu và cho phép tuyển nổi cả những hạt ưa nước. Hơn nữa diễn ra các hiện tượng kẹp và kéo theo các bóng khí mịn trong các tổ hợp bóng khí –hạt vật liệu làm cho quá trình tuyển nổi diễn ra dễ dàng hơn. Điều này giải thích sự thật là trong quá trình tuyển nổi DAF có thể không có thuốc bề mặt nhưng vẫn có một lớp nổi bề mặt dày và nước thải xử lý bằng DAF là rất trong. Tuy nhiên yếu điểm của DAF là tốc độ nổi của các bọt khí là rất chậm và tải trọng thủy lực thấp điều này giới hạn khả năng áp dụng DAF.



Hình 3.1: Một số cơ chế tương tác hạt vật liệu-bóng khí trong DAF



Hình 3.2: Ngăn máy tuyển nổi DAF thông thường với bình bão hòa khí tuần hoàn nước

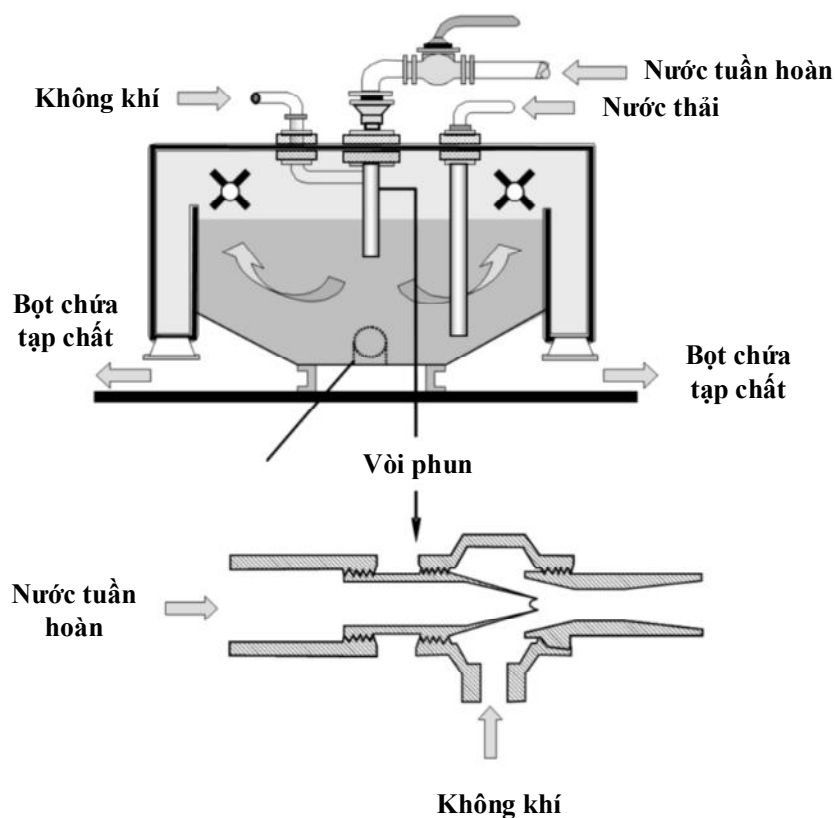
3.1.3. Một số thiết bị mới trong tuyển nổi xử lý môi trường

Tuyển nổi vòi phun (NF)

Trong thiết bị này khí được đưa vào nước cần xử lý bằng các vòi phun khí để tạo ra hệ phân tán hai pha lỏng/khí. Bong bóng khí có kích thước 400-800 μ m. Ưu điểm của hệ thiết bị này so với IAF là:

- chi phí thấp và năng lượng sử dụng chỉ là bơm khuấy trộn và cấp khí
- chi phí bảo dưỡng thấp và tuổi thọ thiết bị cao vì không có cơ cấu chuyển động.

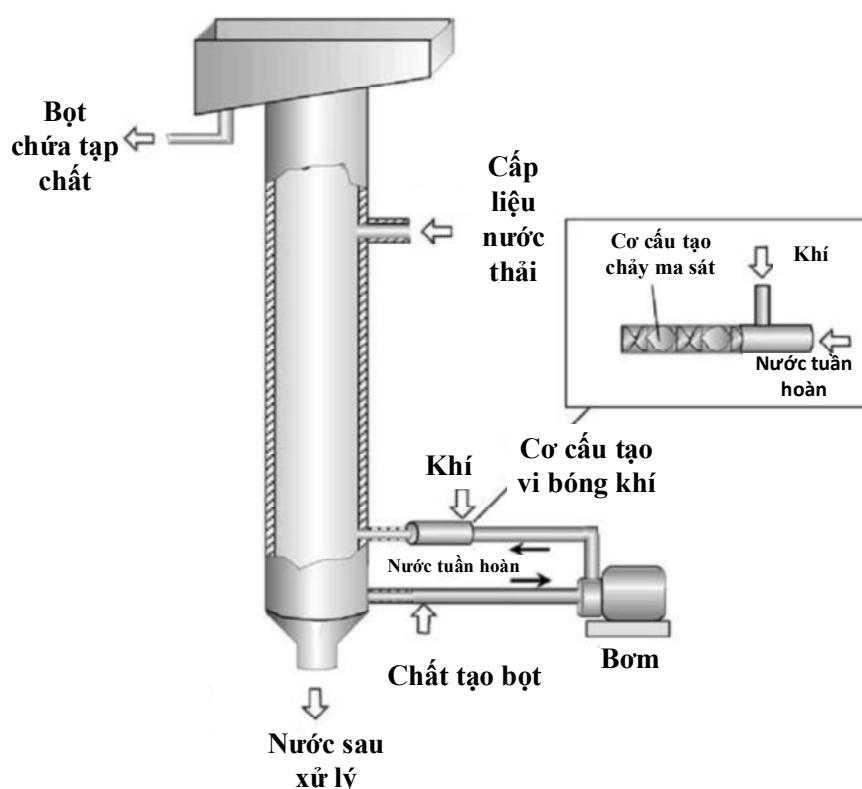
Các tài liệu cho thấy thiết bị này chủ yếu được sử dụng trong ngành công nghiệp hóa dầu để phân tách các nhũ tương dầu/nước cũng như xử lý nước thải chứa dầu.



Hình 3.3: Thiết bị tuyển nổi vòi phun

Tuyển nổi cột

Tuyển nổi cột là thiết bị tuyển nổi mới xuất hiện trong vài chục năm gần đây, tuy nhiên chúng càng ngày càng có nhiều ứng dụng trong tuyển khoáng cũng như các ngành công nghiệp khác nhau. Tiến bộ trong lĩnh vực thiết bị tuyển nổi cột gần đây là sử dụng các bộ tạo khí bên ngoài có hoặc không dùng thuốc tạo bọt, cột với các tấm chắn và cơ cấu hòa nhập các hạt dầu bên trong. Cột Microcel là thiết bị tuyển nổi cột với các vi bóng khí. Tuyển nổi cột được áp dụng phổ biến để tách dầu khỏi nước thải cũng như để thu hồi các ion kim loại nặng có trong dung dịch



Hình 3.4: Thiết bị tuyển nổi cột Microcel

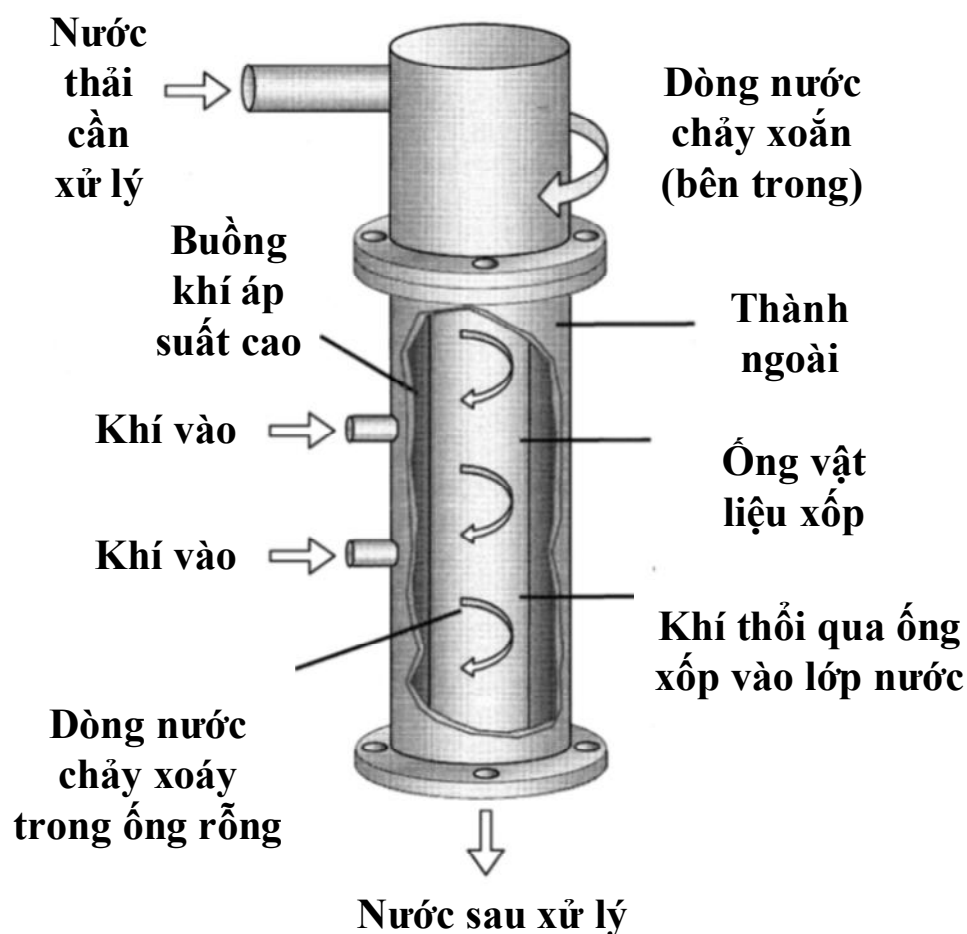
Tuyển nổi ly tâm (CF)

Đây là thiết bị tuyển nổi trong đó tạo ra trường lực ly tâm. Ngăn tiếp xúc hoặc ngăn phân tách có dạng xyclon thủy lực hoặc đơn giản là hình trụ tròn. Bọt khí được tạo ra hoặc bằng hút khí hoặc bằng ép khí và phân tán trong các vòi

phun hoặc ống trộn tĩnh. Bồng khí thường có kích thước trong khoảng 100-1000 μ m.

Xiclon sục khí (ASH) là một thiết bị tuyển nổi điển hình trong trường ly tâm. Bồng khí được tạo ra khi thổi khí qua vật liệu rỗng lắp ở thành xiclon và các bồng khí này bị phân tán xé nhỏ bởi dòng chuyển động chất lỏng xoáy trong xiclon. ASH có nhiều ứng dụng trong tuyển nổi xử lý môi trường hơn là trong tuyển khoáng vì vật liệu rỗng không bị tắc như trường hợp tuyển nổi vật liệu rắn.

Gần đây xuất hiện các hệ thống BAF- tuyển nổi bồng khí tăng cường là một dạng biến thể của ASH. BAF được áp dụng rộng rãi để tách dầu, mỡ, BOD khỏi nước thải.



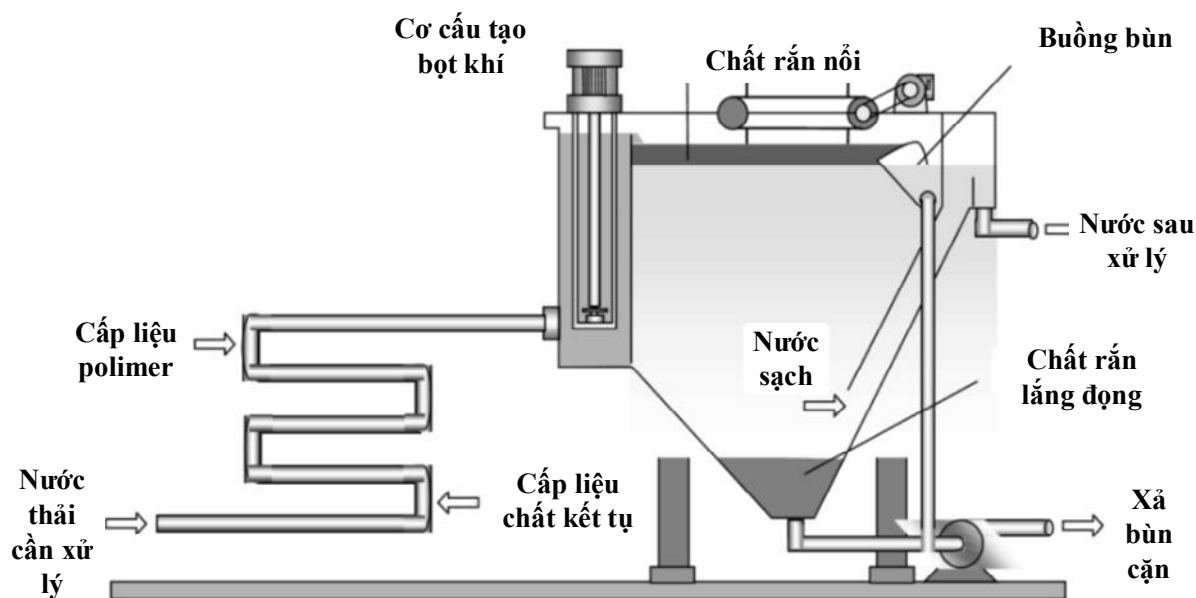
Hình 3.5: Hệ thống BAF

Thiết bị tuyển nổi ống phun

Đây chính là thiết bị tuyển nổi dạng ngăn Jameson được áp dụng rộng rãi để tuyển nổi khoáng vật và tuyển nổi thu hồi dung môi hữu cơ. Ưu điểm của hệ thống này là chi phí thiết bị không cao trong khi năng suất cao, hiệu quả phân tách cao. Hơn nữa do không có cơ cấu chuyển động nên chi phí năng lượng và chi phí bảo hành cũng thấp. Bóng khí tạo ra có kích thước 100-600 μ m.

Thiết bị tuyển nổi xâm thực khí (CAF)

Thiết bị tuyển nổi xâm thực khí sử dụng cơ cấu tạo bọt dạng các đĩa quay hút khí từ khí quyển và phân tán khí vào dung dịch nước thải. Thiết bị này được áp dụng trong ngành công nghiệp thực phẩm (nhất là công nghiệp chế biến sữa), công nghiệp sơn và thuộc da để xử lý nước thải tách chất rắn lơ lửng, dầu, mỡ, BOD và COD..



Hình 3.6: Thiết bị CAF

3.1.4. Một số ứng dụng tuyển nổi trong xử lý nước thải

Tách các ion trong nước

Vấn đề tách các ion ra khỏi nước thải là một vấn đề quan trọng trong kỹ thuật môi trường. Vấn đề này có thể thực hiện bằng công nghệ tuyển nổi. Các phương pháp chính trong công nghệ tuyển nổi khử các ion trong nước thải như sau:

- tuyển nổi vật kết tủa (*precipitate flotation*)
- tuyển nổi dòng bọt khí (*gas aphon flotation*)
- tuyển nổi bọt hấp phụ (*foam flotation*)
- tuyển nổi vật hấp phụ (*adsorbing particulate flotation*)

Tuyển nổi vật kết tủa

Quá trình này bao gồm quá trình kết tủa ion cần phân tách trong nước và sau đó tuyển nổi chúng sử dụng các hóa chất thuốc tuyển. Tùy theo nồng độ ion trong dung dịch mà quá trình kết tủa được tạo ra dưới dạng hydroxit hoặc các muối khác (sulphua, carbonat). Khi cần khử các anion thì phải bổ sung ion kim loại.

Tuyển nổi dòng bọt khí

Dòng bọt khí là hệ phân tán lỏng- khí trong đó kích thước các bọt khí rất nhỏ. Dòng bọt khí tạo ra sử dụng các thiết bị dạng venturi, tuần hoàn dung dịch chứa chất hoạt tính bề mặt đi qua vùng có tốc độ cao và áp suất thấp. Kết quả là tạo ra các bóng khí có kích thước rất nhỏ từ 10-50 μ m và tạo ra bề mặt pha lỏng/khí lớn. Mặc dù có tiềm năng nhưng quá trình này vẫn chưa được áp dụng quy mô công nghiệp.

Tuyển nổi bọt hấp phụ

Quá trình này tương tự như quá trình tuyển nổi ion nhưng sử dụng nhiều hơn chất hoạt tính bề mặt (chất tạo bọt) để tạo ra bọt bền vững. Các vật cần phân tách có thể là vật bất kỳ có khả năng bám dính vào bề mặt pha lỏng/khí (bóng khí

hoặc bọt): ion, phân tử, hạt keo, hạt tinh thể, tế bào... Ở đây bọt khí là vật mang tách các vật bám vào nó kha khỏi dung dịch. Có rất nhiều bài báo về kỹ thuật này.

Tuyển nổi vật hấp phụ

Đây là quá trình tách các ion kim loại bằng cách hấp phụ chúng lên một chất kết tủa làm vật mang. Các vật mang này sau đó được tuyển nổi bằng các thuốc tập hợp thích hợp. Vật mang phổ biến ở đây thường là các hydroxit sắt và nhôm và các thuốc tập hợp thường là oleat natri và lauryl sulphat.

Chẳng hạn người ta sử dụng thiết bị DAF để tách ion molipden khỏi dung dịch sử dụng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ làm vật mang và oleat natri làm thuốc tập hợp.

3.1.5. Tiến bộ trong công nghệ tuyển nổi môi trường

Tuyển nổi Tạo hạt-DAF

Các quá trình kết tủa, kết tụ và kết bông được sử dụng để chuyển các ion hòa tan trong nước thành các hạt keo hoặc hạt kết tủa. Sau đó quá trình keo tụ được áp dụng để làm tăng kích thước hạt; tiếp theo là dùng polimer để tạo thành các hạt kết có kích thước lớn, ổn định và kỵ nước. Quá trình này mô tả được sử dụng để tách các ion Hg, As và Se khỏi nước thải lưu trình xianua vàng. Ở đây sử dụng NaDTM (ditiocarbamat natri) để làm chất tạo kết tủa, LaCl_3 và FeCl_3 làm chất keo tụ và Bufloc làm chất kết bông. Kết quả phân tách bằng DAF sau đó loại trừ được 98% ion kim loại. Hiệu quả quá trình phụ thuộc vào đặc tính của dung dịch, các thông số quá trình tạo hạt và thông số quá trình tuyển nổi DAF. Các giai đoạn của quá trình này như sau:

1. Ion + chất tạo kết tủa = chất kết tủa dạng keo (3-10 μm)
2. Các hạt keo kết tủa + chất kết bông = bông kết (1-3 mm)
3. Bông kết + vi bóng khí (5-150 μm) và bong khí thông thường (200-600 μm) =bọt tuyển nổi chứa ion

Tuyển nổi hạt hấp phụ (APF) (tuyển nổi vật mang hấp phụ)

Điểm cơ bản của quá trình này là khả năng thu các ion hoặc các chất hữu cơ bằng các hạt có khả năng tuyển nổi được. Nói một cách khác đây là quá trình tuyển nổi vật mang mà vật mang là các hạt có khả năng mang các ion hoặc các chất hữu cơ. Điểm mấu chốt là phải chọn được các vật mang có bề mặt lớn, có hoạt tính tương tác cao với các tạp chất trong dung dịch và chúng phải dễ dàng được tuyển nổi. Các hạt vật mang này có thể là hạt khoáng vật, nhựa polimer, than hoạt tính hoặc một vật liệu phụ quá trình sản xuất nào đó. Việc sử dụng các vật liệu sinh học (vi khuẩn) làm vật mang hấp phụ cũng được nghiên cứu.

Chẳng hạn việc tách các ion Cu, Zn và Ni khỏi nước thải đã được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm và quy mô pilot tại Brasil sử dụng chất mang hấp phụ là đá thải tuyển than bằng tuyển nổi DAF. Kết quả đã khử được trên 95% ion kim loại và nước thải đạt yêu cầu môi trường. Một số nghiên cứu trong lĩnh vực này được tổng kết tại bảng 4.

Bảng 3.3: Một số nghiên cứu về APF

Vật mang hấp phụ	Chất cần thu hồi	Báo cáo tham khảo
Đá thải tuyển lắng than	Cu, Ni, Zn	Feris (2001)
Zeolit	Cu, Ni, Zn	Rubio và Teesele (1997)
Zeolit	Hg, As, Se	Teesele (1998)
Pyrit	Cu, As	Zouboulis (1993)
Bùn đỏ	Cu	Zouboulis (1993)
Đô lô mit	Pb	Zouboulis (1993)
Tro bay	Ni	Zouboulis (1993)
Nhựa trao đổi	Cu	Duyvestern và Doyle
Hydroapatit	Cd	Zouboulis (1997)
Than hoạt tính	Thuốc nhuộm (RodamineB)	Feris (1999)
Đá thải tuyển lắng than	Dầu	Santander và Rubio (1998)
Ba rit	Nhũ tương dầu	Santander và Rubio (1998)
Sét (hydrotalc)	Cromat, Cr	Lazaridis (2001)

Tuyển nổi cột để khử ion

Cột tuyển nổi Microcel cải biến cấp bùn từ đỉnh được sử dụng để tuyển nổi hạt kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (kết tủa bằng thay đổi pH) có mang các ion. Thiết bị này sử dụng nước tuần hòa qua xử lý để tạo bọt bằng cách bơm chúng qua ống venturi hoặc van kim, khí được hút vào trộn với nước. Kết quả cho thấy có thể điều chỉnh các thông số như pH môi trường, chi phí thuốc tập hợp oleat cũng như các thông số của cột (lưu lượng khí...). Gần đây Filipov đã nghiên cứu ảnh hưởng tương tác của tốc độ cấp liệu, tốc độ khí và tốc độ nước tuần hoàn tạo bọt đến hiệu quả tuyển nổi kết tủa Mo. Các tác giả kết luận rằng hiệu quả quá trình tuyển nổi kết hạt trong cột tuyển nổi liên quan nhiều đến độ ổn định các bông kết trong điều kiện chảy rối tạo ra do dòng bóng khí chuyển động đi lên.

Tuyển nổi phân tách dầu và các hợp chất hữu cơ

Tuyển nổi các nước thải chứa vật chất hữu cơ như nước tràn dầu, nước thải chứa dầu hoặc các nhũ tương dầu được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau ngoài ngành mỏ và luyện kim hàng chục năm nay. Hầu hết các nghiên cứu phân tách nước/dầu đã đánh giá ảnh hưởng của các thông số như hàm lượng dầu, dạng và nồng độ các chất phá ổn định nhũ tương dầu trong nước, cũng như dạng thiết bị tuyển nổi áp dụng.

Trong công nghiệp mỏ và luyện kim các nước thải chứa dầu thường chứa các hóa chất thuốc tuyển và các dung môi tách chiết, nước bề mặt và nước sản xuất có nhiễm dầu do tràn. Lượng dầu có thể bị phân tán, hoặc nhũ hóa trong dung dịch nước và hàm lượng có thể lên đến 1000 ppm. Đặc biệt khi có hạt dầu nhũ hóa kích thước nhỏ hơn $50\mu\text{m}$ thì các quá trình phân tách pha bình thường như tách pha trọng lực hoặc DAF là rất khó khăn.

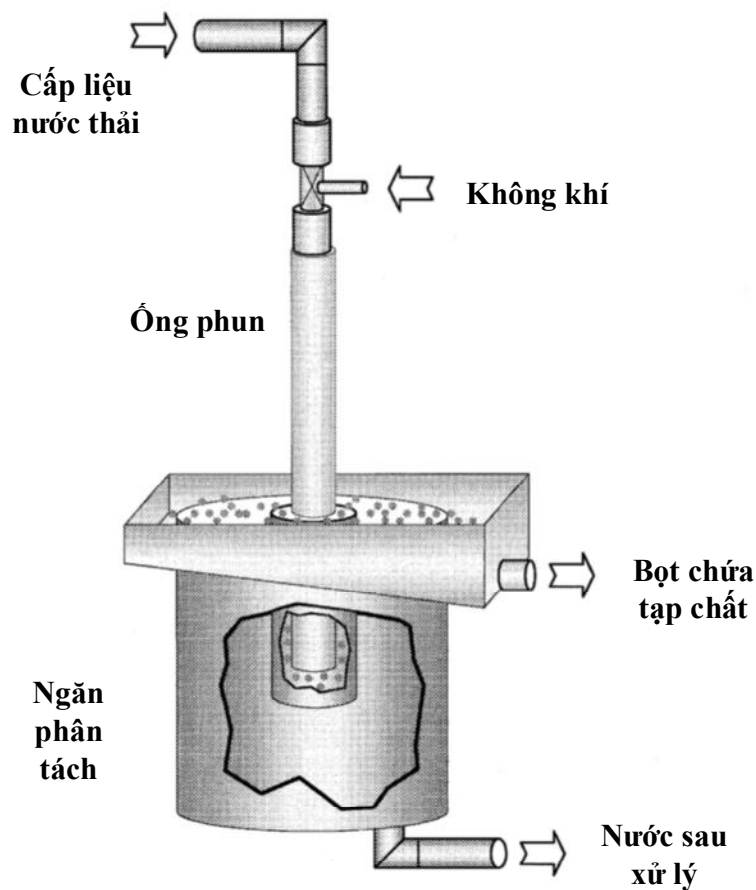
Quá trình phân tách tuyển nổi những hạt dầu mịn kích thước siêu mịn ($2-30\mu\text{m}$) là rất phức tạp vì đòi hỏi các vi bóng khí, điều kiện khí động học yên tĩnh trong ngăn máy cũng như phải có các chất phá nhũ tương trước tuyển nổi. Xác

suất các quá trình va chạm và bám dính rất là nhỏ, nhất là khi xử lý với lưu lượng lớn. Các quá trình IAF và DAF thường được sử dụng để tách các nhũ tương ổn định này. Các quá trình IAF sử dụng các bóng khí kích thước 40-1000 μm trong điều kiện chảy rối. Quá trình có thời gian lưu dung dịch thấp, thường dưới 5 phút. Ngược lại DAF thì sử dụng các bóng khí nhỏ (30-100 μm) và trong điều kiện yên tĩnh. Tuy nhiên do thời gian lưu dung dịch trong máy cao (20-60 phút) nên dạng máy này không hiệu quả khi khối lượng nước xử lý nhiều và ở tốc độ cao.

Các ngăn Jameson, tuyển nổi cột sử dụng CGA và tuyển nổi thông thường được sử dụng trong các nhà máy tách chiết dung dịch. Ở đây quá trình tuyển nổi được sử dụng để xử lý nước thải quá trình tách chiết dung môi-điện phân (SX-EW) để thu hồi lượng dung môi hữu cơ bị lẫn vào dung dịch. Do vậy quá trình tuyển nổi làm giảm mất mát dung môi hữu cơ đồng thời giảm ô nhiễm môi trường vì các dung môi này rất độc hại.

Ngăn máy tuyển nổi ống phun cải biến

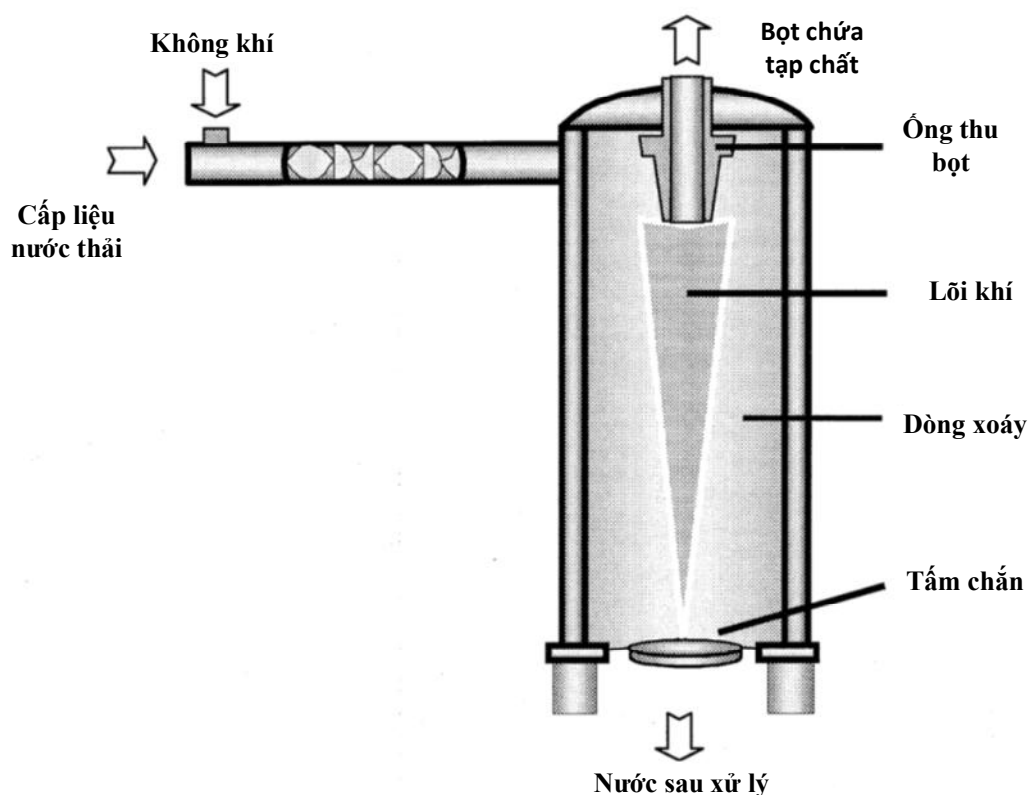
Santander và Rubio đã cải biến ngăn tuyển nổi Jameson nhằm đáp ứng yêu cầu xử lý nước thải để tăng quá trình hòa nhập các giọt dầu và giảm hiện tượng dòng bùn đoạn mạch trong ngăn máy. Dòng bùn sau khi ra khỏi ống phun được đưa vào một ngăn hình trụ để hòa nhập và tạo các tổ hợp liên kết bóng khí-giọt dầu trước khi đi vào ngăn phân tách để tới lớp bọt. Kết quả cho thấy mức thực thu dầu cao hơn cùng hàm lượng dầu trong nước xử lý thấp hơn so với ngăn Jameson thông thường. Chẳng hạn với dung dịch cấp liệu chứa dầu nhũ hóa cao nồng độ đến 630 mg/l thì luôn thu được mức tách dầu > 80% không phụ thuộc vào hàm lượng dầu. Người ta cho rằng đây là dạng ngăn tuyển nổi triển vọng để xử lý nước chứa dầu và dung môi hữu cơ ở mức lưu lượng lớn (>600 m³/ngày).



Hình 3.7: Ngăn tuyển nổi Jameson cải biến cho tuyển nổi môi trường.

Ngăn tuyển nổi ly tâm

Quá trình tuyển nổi phân tách các bông kết –nhũ tương dầu được thực hiện trong ngăn máy tuyển nổi ly tâm tại Brasil. Người ta dự kiến sẽ lắp đặt thiết bị này tại các dàn khoan ngoài khơi để xử lý nước tràn dầu. Ưu điểm của thiết bị này là năng suất cao và hiệu quả phân tách cao.



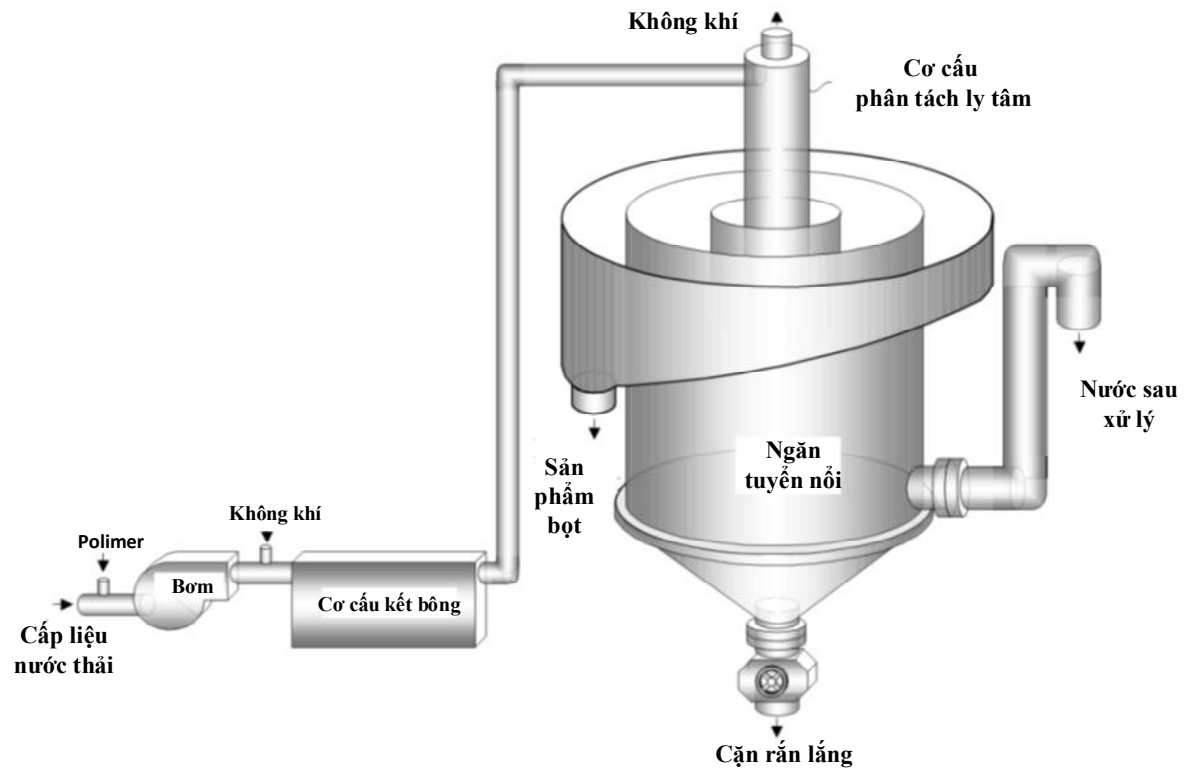
Hình 3.8: Thiết bị tuyển nổi ly tâm xử lý nước

Quá trình tuyển nổi – kết bông (FF)

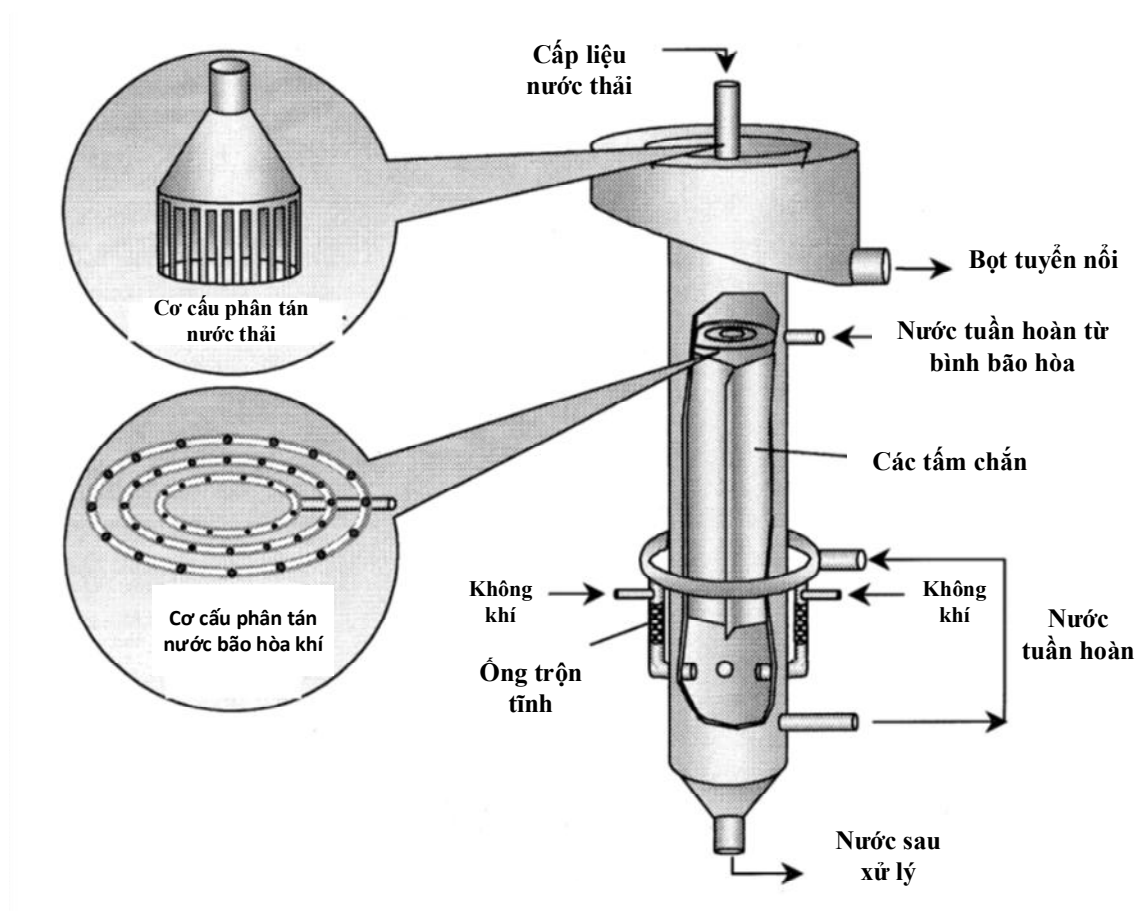
Với một hệ kết bông khí trong môi trường chảy rối đã tạo ra các bông kết khí là các tổ hợp với các bóng khí kẹp giữa. Các bông khí này tạo ra trong môi trường chảy rối có bổ sung chất kết bông polymer, sục khí. Các bông kết này dễ dàng tuyển nổi.

Tuyển nổi cột bóng khí đa cấp

Gần đây Feris đã báo cáo kết quả phân tách các hạt ô xit sắt trong cột tuyển nổi với các bóng khí tạo ra bởi ống trộn tĩnh (static mixer) có kích thước trung bình kết hợp với các vi bóng khí tạo ra trong DAF. Các tác giả gọi thiết bị tuyển nổi cột này là cột tuyển nổi bóng khí đa cấp. Kết quả xử lý nước thải theo báo cáo là tốt hơn việc sử dụng với DAF. Ưu điểm của thiết bị này là cho tỷ lệ bề mặt khí cao, tốc độ tuyển nổi và năng suất cao hơn.



Hình 3.9: Thiết bị tuyển nổi –kết bông FF trong xử lý nước thải



Hình 3.10: Cột tuyển nổi bóng khí đa cấp

3.2 Tuyển nổi ion

3.2.1 Khái niệm và thuật ngữ

Tuyển nổi ion là thuật ngữ đầu tiên được Sebba sử dụng để mô tả quá trình tách các ion ra khỏi dung dịch bằng cách sử dụng các chất hoạt tính bề mặt. Quá trình này lợi dụng hiện tượng các chất hoạt tính bề mặt tập trung vào bề mặt phân tách pha lỏng/khí. Trong dung dịch, các ion mục tiêu kết hợp với các ion chất hoạt tính bề mặt có điện tích trái dấu để tạo thành các phức chất hòa tan hoặc các kết tủa không hòa tan; các sản phẩm này sẽ bám lên các bề mặt bóng khí phân tán và nổi lên bề mặt dung dịch.

Quá trình tuyển nổi ion phân thành hai loại: thứ nhất đó là quá trình *tuyển nổi vi thể (microflotation)*. Các ion được thu hồi hoặc bằng quá trình tuyển nổi sản phẩm tương tác của ion với các chất hoạt tính bề mặt thêm vào dưới dạng các hạt keo hoặc hạt kết tủa, hoặc thông qua quá trình gọi là *tuyển nổi keo hấp thụ (adsorbing colloid flotation)*. Trong quá trình tuyển nổi keo hấp thụ, các ion hòa tan đầu tiên được hấp phụ lên bề mặt các hạt keo nhất định được cấp vào dung dịch, và sau đó được tuyển nổi cùng các hạt keo này. Loại tuyển nổi ion thứ hai là quá trình tuyển nổi các ion hòa tan được hấp phụ trực tiếp lên các bóng khí. Nếu bọt được sử dụng để tách các chất hòa tan (ion, phân tử hay phức chất) nổi lên theo bóng khí thì quá trình được gọi là *phân tách bọt (foam fractionation)*. Trong trường hợp không tạo thành bọt mà các chất hòa tan chỉ được vận chuyển trong dung dịch bằng cách hấp phụ lên bóng khí và tập trung tại bề mặt dung dịch khi bọt vỡ thì quá trình được gọi là *phân tách bóng khí (bubble fractionation)*.

3.2.2 Lựa chọn thuốc tập hợp

Thuốc tập hợp sử dụng trong tuyển nổi ion có điện tích trái dấu với ion được thu hồi có nghĩa là để tuyển nổi cation thì phải sử dụng thuốc tập hợp anion và ngược lại. Các chất hoạt tính bề mặt được sử dụng trong quá trình tuyển nổi ion được liệt kê trong bảng 3.4.

Trong các nhóm phân cực của các thuốc tuyển anion đều có nguyên tử ô xy để nhóm này có thể tương tác với các cation có trong dung dịch, ngoài tương tác tĩnh điện thì có thể tạo ra các liên kết phối trí khác.

Các amin mạch thẳng có thể phân ly trong môi trường axit để tạo thành các ion dẫn xuất amoni có thể tương tác với các anion và do đó có thể sử dụng làm thuốc tuyển. Tuy nhiên các phân tử amin trung tính có thể là các thuốc tập hợp có hiệu quả đối với các ion như đồng và nickel trong môi trường trung tính và axit vì cặp điện tử tự do của nguyên tử nitơ có thể tạo ra các mối liên kết phối trí với các cation.

Bảng 3.4: Các chất hoạt tính bề mặt có thể được sử dụng làm thuốc tập hợp tuyển nổi ion

<i>Thuốc anion:</i>	
R-COO ⁻	alkylcarboxylate,
R-SO ₃ ⁻	alkylsulfonate,
R-OSO ₃ ⁻	alkylsulfate,
R-C ₆ H ₅ -SO ₃ ⁻	alkylbenzene sulfonate,
R-OPO ₃ ⁻²	alkylphosphate,
R-CHSO ₃ -COO ⁻	alkyl- α -sulfonated carboxylate,
<i>Thuốc không ion:</i>	
R-NH ₂	amin mạch thẳng bậc nhất,
<i>Thuốc cation:</i>	
R-NH ₃	muối amoni mạch thẳng bậc nhất,
R ₁ R ₂ NH ₂ ⁺	muối amoni mạch thẳng bậc hai,
R ₁ R ₂ R ₃ NH ⁺	muối amoni mạch thẳng bậc ba,
R ₁ R ₂ R ₃ R ₄ N ⁴	muối amoni mạch thẳng bậc bốn,
R-C ₅ H ₅ N ⁺	muối amoni mạch thẳng piridin,

trong bảng này R- là mạch hydrocarbon thẳng C_nH_{2n+1} với n- trong khoảng 10-16

Nguyên lý lựa chọn thuốc tập hợp cho tuyển nổi ion là khả năng tạo hợp chất hòa tan hoặc không tan với các ion mục tiêu. Để đạt được mục tiêu này thì mạch hydrocarbon của chúng phải đủ dài, ít nhất là có 8 nguyên tử carbon. Đối với các cation mục tiêu có khả năng tạo ra phức chất phân tử lớn thì các thuốc anion mạch carbon ngắn có thể đủ để tuyển nổi. Tuy nhiên đối với các ion kim loại kiềm thổ hóa trị 2 được hydrat hóa thì vẫn cần mạch hydrocarbon mạch dài.

Bảng 3.5 liệt kê các thuốc tập hợp thường được sử dụng và các ion có thể thu hồi bằng các thuốc này.

Bảng 3.5: Các thuốc tập hợp tuyển nổi ion và các ion được thu hồi

Thuốc tập hợp	Ion có thể thu hồi
Alkyl sulfonate	Ni, Co, Cu, Cd, Hg,
Alkylaryl sulfonate	Cu,
Sodium dodecyl benzene sulfonate	Cu,
Hexadecyl polyamine	Cu, Cd,
Alkyl nitroamine	Mo,
Hexadecyl amine	Mo,
Sodium palmitate	Co, Co-ammonium ions,
Sulfated carboxylic acids	Ni, Ni-ammonium ions,
Laurie pyridinium chloride	CoCN complexes,
Disodium dodecyl malonate	Cd, Zn, Ni,
Disodium hexadecyl malonate	Zn, Pb, Ni,
Disodium octadecyl malonate	Zn, Pb, Ni,
ot-thioalkyl acid	Sr, Al, Ba, Mg, Ca, V, etc,
Polyethylamine	Cd, Cr, Mn, Hg,
Potassium laurate	Cu, cuprammonium,
Hexadecyl pyridinium	Fe, Zinc salt complexes,
Didodecyl dimethyl ammonium chloride	Ferrocyanide, ferricyanide
Dodecyl ammonium chloride	Chromate, molybdate, AgCN ions,
O-hydroxybenzene butyl benzenesulfonate	Sr,
Trimethyl hexadecylammonium bromide	Ferricyanide, chromate,
Octyl decylammonium acetate	Cs,
Sodium oleate	Ce, Ru, Zr,
Potassium caprate	Sc, La,
Dihydroxy acid	U,
Quaternary ammonium chloride	U,
Octadecyl quaternary ammonium chloride	In,

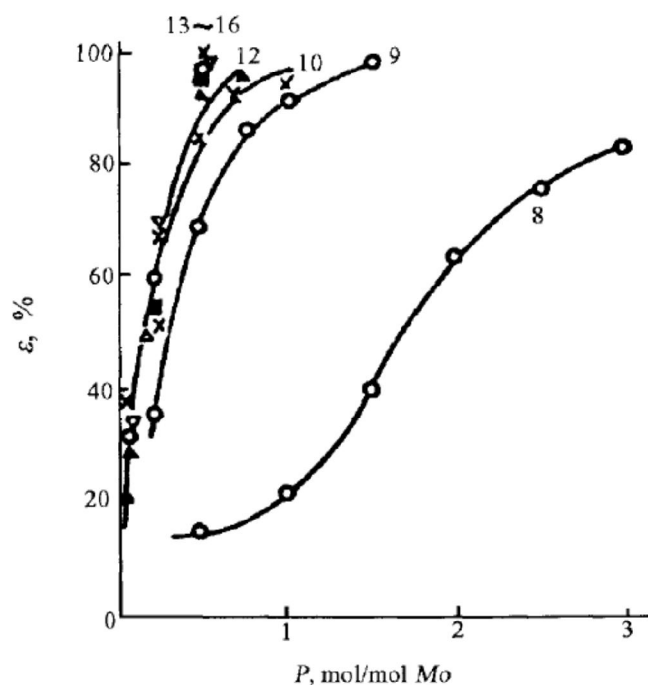
Chi phí thuốc tập hợp cần thiết phụ thuộc vào nồng độ của ion mục tiêu và thường trong khoảng 1-1,5 chi phí theo lý thuyết phản ứng hóa học. Chiều dài mạch carbon cũng có ảnh hưởng: chiều dài mạch carbon càng dài thì chi phí cần thiết càng giảm. Chi phí thuốc tập hợp cần được kiểm soát sao cho không hình thành các mixen vì bề mặt các mixen thường không kỵ nước và không bám lên được bề mặt bóng khí. Chi phí quá mức thuốc tập hợp còn làm mất tính chọn riêng quá trình. Chẳng hạn khi sử dụng methyl xantat thì ion Cu có thể được tách chọn lọc khỏi ion Cd trong nước thải chứa cả hai ion này. Tuy nhiên nếu tăng chi phí methyl xantat thì cả hai ion này đều được tuyển nổi và độ chọn riêng quá trình giảm.

3.2.3 Ảnh hưởng của pH dung dịch

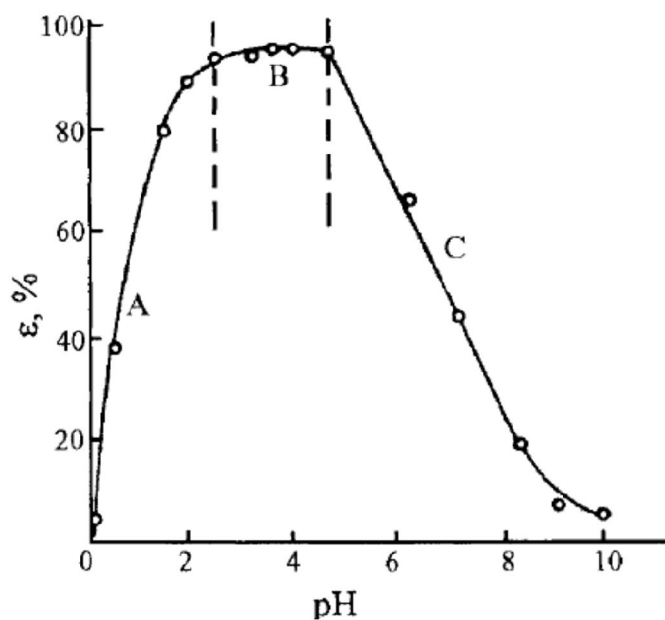
pH dung dịch là một thông số quan trọng có ảnh hưởng đến một loạt các thông số khác của quá trình tuyển nổi ion: mức phân ly của thuốc tập hợp, thành phần và điện tích các ion, dạng và độ hòa tan của tổ hợp ion mục tiêu-thuốc tập hợp, độ bền của bọt và độ chọn riêng của quá trình... Kiểm soát chặt chẽ độ pH quá trình là một yêu cầu để cải thiện hiệu quả quá trình tuyển nổi ion. Các ion mục tiêu thường chỉ sẵn sàng nổi ở những giá trị pH nhất định. Tại hình cho thấy ảnh hưởng của pH dung dịch đến thực thu tuyển nổi ion molipden sử dụng dodecylamine làm thuốc tập hợp. Như ta thấy trên đồ thị, đường cong phụ thuộc thực thu ion – pH gồm ba miền đặc trưng A, B và C. Tại miền B dạng ion trong dung dịch chủ yếu là ion polymolipden có khả năng hình thành với thuốc tập hợp dạng amoni hợp chất kỵ nước không tan và mức thực thu molipden cao nhất ở miền này. Trong dung dịch kiềm thì molipden tồn tại dưới dạng molipdat không có khả năng tạo hợp chất không tan với các thuốc tập hợp cation. Còn trong miền A thì lượng ion molipden không đáng kể. Chính vì vậy tại các miền A và C thì thực thu tuyển nổi ion Mo giảm hẳn.

Từ lập luận trên cho thấy việc phân tách chọn lọc các ion có thể thực hiện thông qua việc điều chỉnh pH dung dịch. Chẳng hạn trong một ví dụ khác ion Fe

có thể được thu hồi ở pH 4,5 để lại ion Cu trong dung dịch, và ion Cu được tách ra từ dung dịch ở pH 6.



Hình 3.11: Thực thu tuyển nổi ion molipden phụ thuộc vào nồng độ thuốc alkylamine



Hình 3.12: Ảnh hưởng của pH dung dịch đến thực thu Mo, hexadecylamine là thuốc tập hợp với chi phí 1mol/mol Mo, nồng độ ion Mo ban đầu $2 \cdot 10^{-3}/l$

3.2.4 Ảnh hưởng của kích thước bóng khí và độ thông khí dung dịch

Trong quá trình tuyển nổi ion thì các đối tượng mục tiêu bám lên bóng khí và tạo lớp phủ với mật độ khoảng 1 lớp đơn. Chính vì vậy bề mặt pha nước/ khí cần thiết là cao hơn nhiều so với tuyển nổi thông thường. Ta tính mức thông khí cần thiết xuất phát từ giả sử rằng đường kính bóng khí là R cm và bóng khí được bao phủ hoàn toàn bởi lớp vật thể mục tiêu đơn lớp.

Giả sử tiết diện ngang của 1 phân tử là $20 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, khi đó 1 mol thuốc tập hợp sẽ chiếm chỗ $N_A \times 20 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (N_A là hằng số Avogadro) bề mặt nước/khí. Nếu n là số lượng tổng cộng các bóng khí thì tổng diện tích bề mặt cần thiết sẽ là

$$n \times 4\pi R^2 = N_A \times 20 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$\text{Từ đây: } n = N_A \times 20 \times 10^{-16} / (4\pi R^2)$$

Như vậy lượng khí cần thiết để 1 mol phân tử thuốc tập hợp bám dính sẽ là:

$$V = n \times (4/3) R^3 = \frac{N_A \times 20 \times 10^{-16}}{4\pi R^2} \times \frac{4}{3} \pi R^3 = 4 \times 10^{-8} \times R$$

Phương trình trên cho thấy lượng khí cần thiết tỷ lệ thuận với đường kính bóng khí. Bóng khí càng bé thì lượng khí cần thiết càng ít.

Các bóng khí nhỏ trong tuyển nổi ion không chỉ tạo ra bề mặt nước/khí lớn mà còn ngăn cản hình thành các dòng chảy rối có khả năng phá vỡ liên kết làm các vật hấp phụ tách khỏi bóng khí, hiện tượng xảy ra khi bóng khí lớn. Chẳng hạn thí nghiệm tuyển nổi ion ZrF_6 cho thấy mức thực thu giảm xuống còn một nửa khi lượng khí tăng từ 1ml/s lên 15 ml/s. Tốc độ đi lên bóng khí tối ưu là tốc độ bóng khí vỡ ngay sau khi tới bề mặt dung dịch. Như vậy quá trình tuyển nổi ion hiệu quả khi bóng khí nhỏ và phân tán tốt, dòng chảy bùn và bề mặt dung dịch ổn định. Một bề mặt khuấy động mạnh sẽ khiến cho các vật thể bám trên các bóng khí rơi ra và quay lại dung dịch. Các máy tuyển nổi thông thường không phù hợp

với tuyển nổi ion. Tuyển nổi ion thường được thực hiện trong các thiết bị tạo bóng khí siêu mịn hoặc trong các thiết bị thoát khí từ dung dịch.

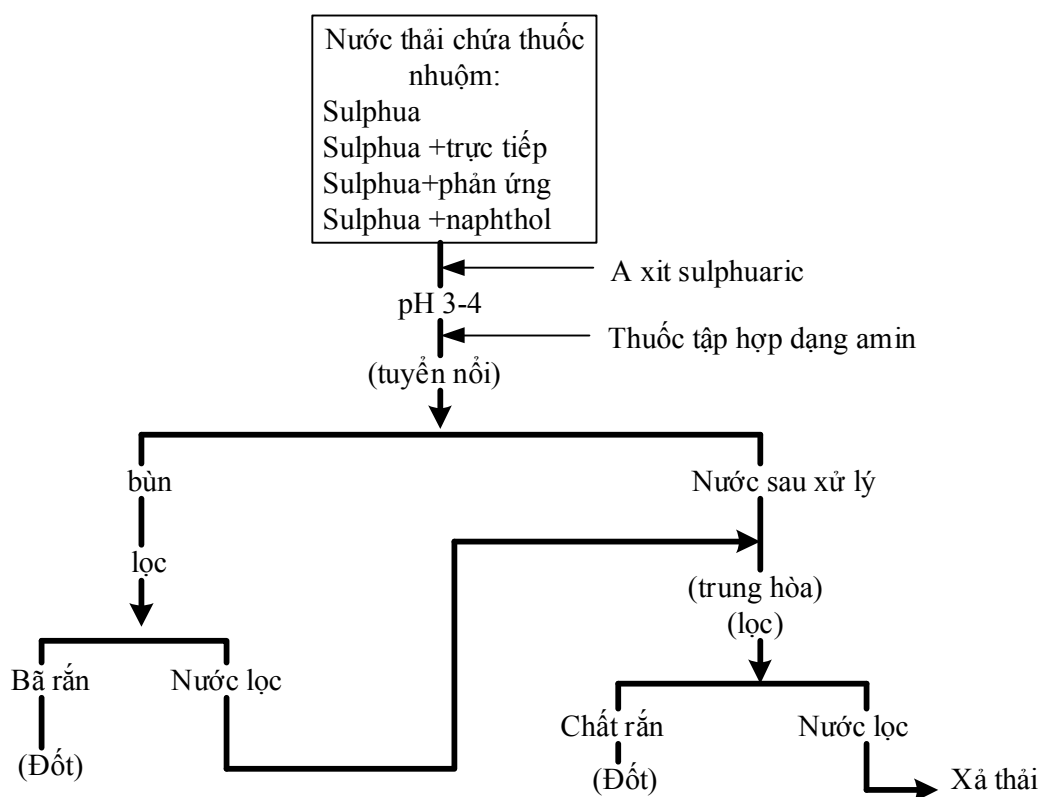
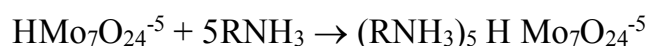
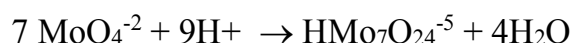
3.2.5 Ứng dụng tuyển nổi ion

Tuyển nổi ion là một phương pháp hiệu quả để thu hồi và phân tách các ion vì có năng suất cao (thời gian tuyển nổi chỉ vài phút), áp dụng được với các nồng độ ion thấp (chỉ vài phần trăm của ppm) và hệ số tăng nồng độ cao (tới hàng trăm hoặc hàng nghìn lần). Đây là công nghệ có triển vọng trong bảo vệ môi trường và sử dụng hợp lý tài nguyên thiên nhiên và đã được triển khai rộng rãi tại nhiều nước trên thế giới. Tại Nhật, công nghệ này được sử dụng để làm sạch nước thải từ các nhà máy tuyển và luyện kim để thu hồi đồng và cadmi, đồng thời để xử lý nước thải từ các nhà máy dệt và nhà máy in. Tại Liên Xô cũ, tuyển nổi ion được áp dụng để thu hồi vonfram từ nước thải nhà máy luyện kim.

Ví dụ điển hình của tuyển nổi ion là áp dụng để khử màu nước thải chứa thuốc nhuộm. Tại các hình 3.14 và 3.15 trình bày sơ đồ xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm. Sơ đồ hình cho phép xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm sulphua, thuốc nhuộm a xit và thuốc nhuộm phân tán khi chúng ở dạng riêng lẻ. Sơ đồ này còn có thể sử dụng khi thuốc nhuộm sulphua được sử dụng kết hợp với thuốc nhuộm trực tiếp hoặc thuốc nhuộm naphthol. Hiệu suất khử màu đạt gần 100%. Sơ đồ hình là sơ đồ tuyển nổi vật kết tủa được áp dụng để xử lý nước thải chứa các thuốc nhuộm trực tiếp, thuốc naphthol, thuốc nhuộm chét và thuốc phản ứng một phần. Mức độ khử màu đạt khoảng gần 90%.

Tuyển nổi ion được áp dụng để thu hồi molipden từ dung dịch rửa giải hấp của nhà máy thủy luyện Balhash (Liên Xô cũ). Sơ đồ tuyển nổi ion này được trình bày tại hình vẽ 3.16. Thành phần của dung dịch giải hấp như sau: Mo 0,1-1 g/l (trung bình 0,3-0,4 g/l), Cl^- 0,33g/l, SO_4^{2-} 1,5-4,5 g/l, CO_3^{2-} 1-2 g/l, Ca 0,02-0,04 g/l và các tạp chất khác như Cu, Fe, Al và SiO_2 . pH dung dịch là 8-9. Nồng độ molipden vượt quá tiêu chuẩn cho phép nhiều lần (0,5 mg/l).

Thuốc tập hợp sử dụng là thuốc ANP – là thuốc alkylamine chloride với số nguyên tử carbon trung bình là 14-15. Trong dung dịch kiềm, Mo tồn tại dưới dạng MoO_4^{2-} không tạo được kết tủa với thuốc tập hợp cation. Trong dung dịch axit thì các ion molipden ở dạng molipdat polimer hóa có khả năng tương tác với các thuốc tập hợp cation dạng amin để tạo thành các kết tủa kỵ nước hóa và do đó có thể thu hồi được bằng tuyển nổi ion. Các phản ứng tương ứng như sau:

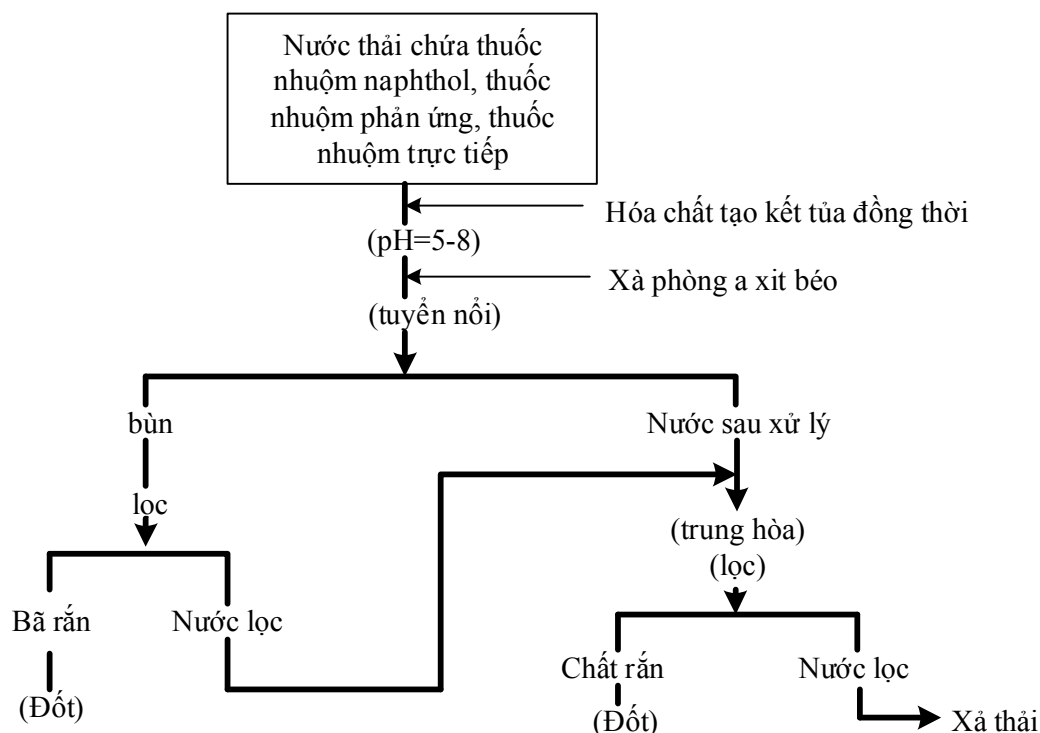


Hình 3.13: Sơ đồ 1 xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm

Công nghệ tuyển nổi ion nêu trên có khả năng thu hồi 85-95% ion molipden trong dung dịch và giảm lượng tổn thất Mo trong nước thải 35-40%. Lợi nhuận

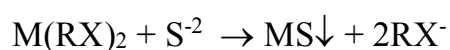
thu được lớn và nồng độ Mo trong nước tràn đập thải giảm từ 0,5-0,8 mg/l xuống còn 0,14-0,4 mg/l và đáp ứng yêu cầu nước thải môi trường.

Nhược điểm lớn nhất của quá trình tuyển nổi ion là chi phí thuốc tuyển lớn và đơn giá tuyển cao. Để khắc phục khuyết điểm này, phương án tái sinh thuốc tuyển được đặt ra và đã có nhiều tiến bộ trong hướng nghiên cứu này.



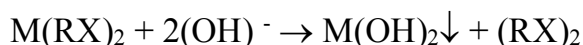
Hình 3.14: Sơ đồ 2 xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm

Chẳng hạn thuốc xantat có thể được tái sinh bằng các quá trình sulphua hóa hoặc xử lý kiềm. Trong quá trình sulphua hóa thì sulphua natri được sử dụng để tương tác với xantat trong bột trong phản ứng trao đổi ion:



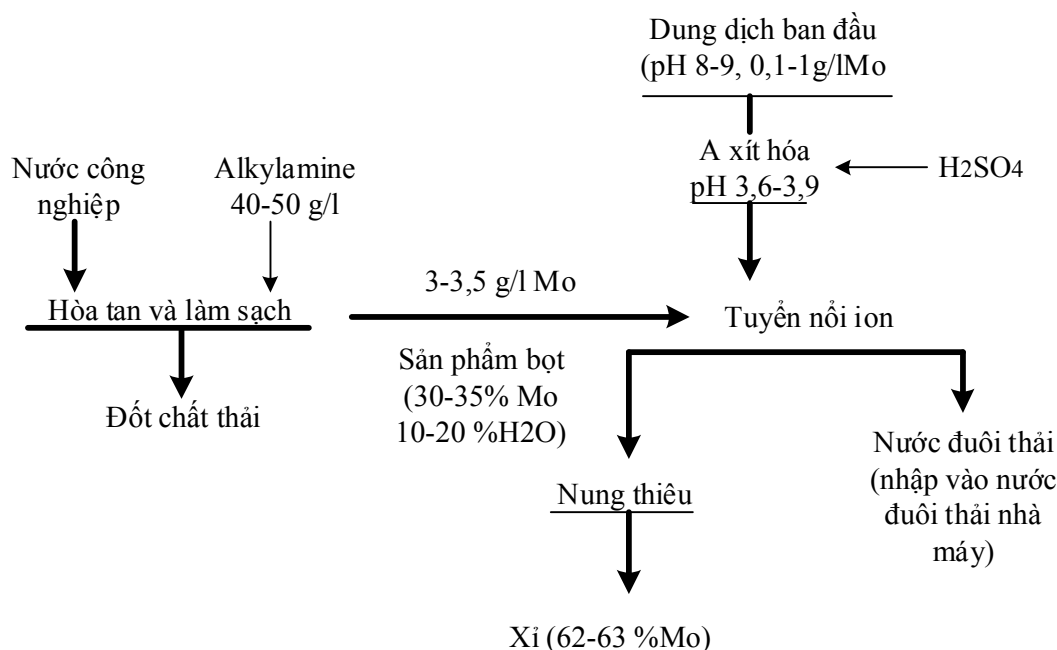
ở đây RX^- là ion xantat, M là ion kim loại nặng. Quá trình này có thể thu hồi đến 90% xantat.

Quá trình xử lý kiềm là dùng xút tương tác với sản phẩm bọt:



Các hydroxit kim loại nặng kết tủa được thu hồi bằng lọc còn dung dịch xantat được quay vòng. Thu hồi xantat đạt trên 90%.

Các thuốc tập hợp cation dạng amin cũng có thể thu hồi bằng dung dịch kiềm nóng. Chẳng hạn sản phẩm bọt tuyển nổi ion molipden được xử lý bằng dung dịch kiềm mạnh ở nhiệt độ cao. Khi đó $(RNH_3)_5 HMo_7O_{24}$ sẽ được phân hủy thành pha hữu cơ RNH_2 không tan trong nước và molipdat hòa tan trong nước. Pha hữu cơ có thể tương tác với axit clohydric để tái sinh thuốc amin.



Hình 3.15: Sơ đồ tuyển nổi ion tại nhà máy thủy luyện Balhash

phương hướng khác giảm chi phí thuốc tập hợp là tìm các nguồn thay thế, tức là các thuốc khác rẻ hơn hoặc dễ tái sinh hơn. Một cách khác nữa là sử dụng quá trình tuyển nổi vật kết tủa, nghĩa là đầu tiên kết tủa các ion mục tiêu bằng các

thuốc rẻ tiền (hydroxit hoặc sulphua) và sau đó tiến hành tuyển nổi kết tủa. Điều này làm giảm đáng kể chi phí tuyển nổi ion. Chẳng hạn ở Nhật, tuyển nổi vật kết tủa được áp dụng để tách SO_4^{2-} và Fe^{+3} khỏi nước thải mỏ đồng thời tạo ra thạch cao và hydroxit sắt.

Cùng với việc phát triển và hoàn thiện công nghệ tuyển nổi ion, lĩnh vực áp dụng chúng cũng ngày càng mở rộng. Quá trình này được áp dụng rộng rãi để xử lý nước thải và thu hồi ion kim loại có giá trị từ dung dịch hàm lượng thấp. Đặc biệt đây là công nghệ triển vọng để thu hồi uran từ nước biển.

3.3 Tuyển nổi phân tách nhựa tái chế

3.3.1. Mở đầu

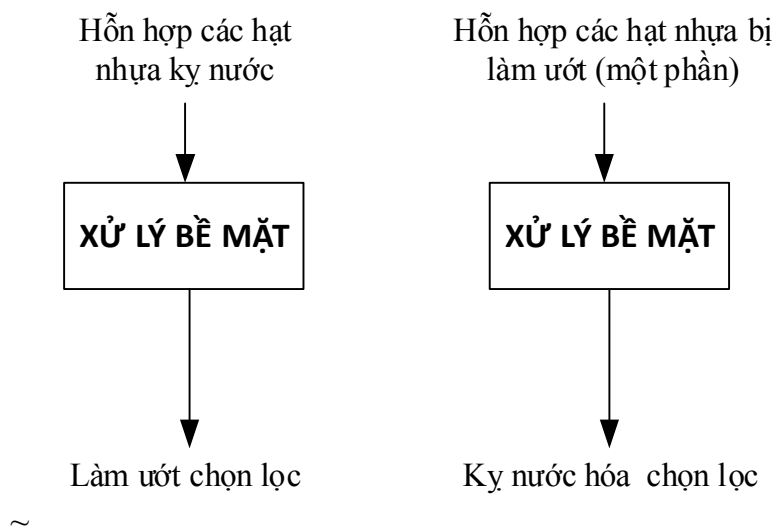
Ý tưởng tuyển nổi phân tách nhựa là một bước logic vì các nghiên cứu về tuyển nổi quặng cho thấy bề mặt của các vật liệu khác nhau có thể được biến đổi một cách chọn lọc bằng cách hấp phụ các chất hoạt tính bề mặt. Những nghiên cứu ban đầu về tuyển nổi nhựa liên quan đến việc thử nghiệm các thuốc đề chìm thông dụng trong tuyển nổi quặng cũng như tối ưu hóa các điều kiện khí động học của ngăn máy tuyển nổi. Các nghiên cứu tiếp theo xem xét các phương án khác nhau xử lý bề mặt nhựa sử dụng các tính chất hóa học và hóa lý của nhựa như sức căng bề mặt tới hạn, sự lão hóa và khả năng hấp phụ chất bề mặt từ dung dịch... Những nghiên cứu này đã dẫn đến một số kỹ thuật có thể áp dụng để xử lý bề mặt nhựa để đạt được quá trình bám dính chọn lọc lên bề mặt bóng khí trong tuyển nổi.

Có hai cách tiếp cận cơ bản trong tuyển nổi phân tách nhựa. Thứ nhất vì vật liệu nhựa mới về bản chất là có bề mặt kỵ nước nên quá trình phân tách có thể đạt được bằng cách làm ướt chọn lọc bề mặt một loại nhựa nào đó. Vì cách tiếp cận này là hiển nhiên nên phương pháp này được áp dụng trong hầu hết các báo cáo nghiên cứu. Cách tiếp cận thứ hai là kỵ nước hóa chọn lọc một loại nhựa

nào đó. Cần nhận xét rằng cách tiếp cận thứ hai đến thực tế xử lý cơ học các loại nhựa sau sử dụng. Đa số các công nghệ bắt đầu bằng quá trình giảm kích cỡ vật liệu (khô hoặc ướt) và tiếp theo là quá trình phân tách chìm nổi trong nước để thu hồi các nhựa polyolefins (PP và PE) cùng với các nhựa cao su tạo bọt (PUR và PS mở rộng) trong sản phẩm nổi và các loại nhựa nặng hơn nước (PS, PVC và PET) trong sản phẩm chìm. Hiển nhiên là quá trình phân tách tuyển nổi là thích hợp hơn với các loại nhựa nặng hơn nước.

Quá trình phân tách chìm nổi trong nước đòi hỏi các hạt nhựa phải được làm ướt đủ mạnh để tránh hiện tượng bám vào bóng khí hoặc tạo tổ hợp không chọn lọc. Phương pháp thường được sử dụng để làm ướt các hạt nhựa trong công nghiệp tái chế là chà sát cơ học trong đó các hạt nhựa chịu các lực xiết trượt bề mặt trong các thùng hoặc ống khuấy. Một hiệu quả tương tự thu được khi nghiền ướt các hạt nhựa trong máy nghiền cắt.

Hệ quả của quá trình xử lý trên là các hạt nhựa mất hết tính kỵ nước tự nhiên ban đầu của mình và khiến cho hỗn hợp của chúng không thể phân tách bằng phương pháp làm ướt chọn lọc. Hơn nữa tính kỵ nước của nhựa còn bị suy giảm theo thời gian sử dụng như các chi tiết trong ô tô. Điều này cho thấy phương pháp làm ướt chọn lọc chỉ có giới hạn áp dụng để phân tách nhựa còn mới khi mà chúng vẫn còn giữ được tính kỵ nước ban đầu của mình.



Hình 3.16: Hai cách tiếp cận trong tuyển nổi nhựa

Silberman đã thông báo trường hợp một dây chuyền công nghiệp không thể phân tách được các mảnh vụn nhựa PVC và PET trong nhựa tái chế. Nhà máy này sử dụng tuyển nổi dựa trên phương pháp làm ướt chọn lọc và phương pháp này không thích hợp có lẽ do các nguyên nhân nêu trên. Hơn nữa Fraunholcz một quá trình phân tách thành công nhựa mới cắt ra từ các chai PVC và PET chưa sử dụng nhưng không thể tách chúng từ các chai đã sử dụng.

Trong thực tế để thành công phân tách các nhựa bằng tuyển nổi thì người ta phải kết hợp cả phương pháp làm ướt chọn lọc và các kỹ thuật kỵ nước hóa chọn lọc.

3.3.2. Đánh giá tính nổi của nhựa

Điểm mấu chốt phân tách tuyển nổi thành công là phải xác định được phương pháp xử lý bề mặt thích hợp để các hạt nhựa có thể bám dính chọn lọc lên các bóng khí trong quá trình phân tách. Vì quá trình bám dính lên bóng khí là quá trình động lực học nên câu hỏi được đặt ra là những thông số vật lý nào có thể được sử dụng để đánh giá tính nổi của hạt nhựa. Trong hầu hết các nghiên cứu về tuyển nổi nhựa thì các thông số như thực thu tuyển nổi hoặc góc tiếp xúc được sử dụng.

Mặc dù người ta có thể tranh luận rằng mức thực thu tuyển nổi là chỉ số đúng nhất cho tính tuyển nổi vì nó được quyết định đồng thời bởi tính kỵ nước, bề mặt riêng của hạt nhựa theo m^2/kg , phân bố độ hạt bóng khí và các điều kiện thủy động học (đặc biệt khi áp dụng mức độ chảy rối cao trong các thiết bị tuyển nổi). Mặc dù điều này là đúng nhưng vì số liệu thực thu tuyển nổi trong các thiết bị tuyển nổi khác nhau khó so sánh với nhau, có thể do điều kiện thủy động học các ngăn máy khác nhau. Hơn nữa việc đánh giá kết quả phân tách của các thí nghiệm tuyển nổi là khó khăn và mất thời gian.

Đo góc dính ướt của các hạt nhựa lại là một quy trình khá nhanh nếu có các mẫu thích hợp. Tuy nhiên lại có một loạt các khuyết điểm liên quan đến phương pháp này, xuất phát từ các nguyên nhân đã nêu ở trên. Thứ nhất kết quả đo phụ thuộc vào cách đo tiến hay lùi. Thứ hai là thực tế cho thấy để đề chìm tuyển nổi hạt nhựa thì không nhất thiết phải làm ướt hạt đến góc tiếp xúc bằng 0. Le Guern đã chứng minh được rằng hạt nhựa PET với góc tiếp xúc lùi 30° là bị đề chìm đến 99,8%. Widman cũng quan sát được hiện tượng tương tự khi hạt nhựa PET với góc tiếp xúc tiến có giá trị đến 50° sau khi xử lý bằng xút nhưng hầu như vẫn bị đề chìm. Hơn nữa không có cách nào dự đoán thực thu tuyển nổi từ số liệu góc tiếp xúc.

3.3.3. Các phương pháp tạo tính nổi chọn lọc của các hạt nhựa

Làm ướt bằng hấp phụ

Độ dính ướt của các bề mặt kỵ nước như nhựa có thể được tăng cường bằng các thuốc đề chìm thông thường trong tuyển nổi quặng. Tuy nhiên các cơ chế thường được giải thích trong tuyển nổi quặng không cho phép giải thích các hiện tượng trong tuyển nổi nhựa. Mặc dù các thuốc đề chìm hấp thụ làm thay đổi có chọn lọc khả năng bám dính của các hạt nhựa với bóng khí nhưng hiệu quả làm ướt này trong nhiều trường hợp lại không liên qua đến sự hấp thụ chọn lọc các chất đề chìm lên bề mặt hạt nhựa.

Ô xy hóa bề mặt

Độ ưa nước của bề mặt hạt nhựa có thể tăng lên bằng cách ghép các nhóm ưa nước như $=O$, $-OH$, $-COOH$ vào các mạch polimer trên bề mặt nhựa hay nói cách khác là ô xy hóa bề mặt nhựa. Có nhiều cách để thực hiện điều này: các phản ứng ô xy hóa hóa học ướt, xử lý plasma, phóng điện và phản ứng cấy ghép quang học.

Cách thức xử lý phổ biến trong tái chế các chai nhựa sau sử dụng là rửa các mảnh nhựa cắt nhỏ trong môi trường xút nóng ($NaOH$). Vì PET là polimer dạng ester nên xút sẽ bẻ gãy các liên kết giữa các ester. Đây là phản ứng ngược với phản ứng ester hóa. Xử lý xút được áp dụng để làm sạch các mảnh nhựa PET và để tách khử các nhãn và keo. Quá trình này cũng để làm ướt bề mặt PET trước khi phân tách chìm nổi để tách chúng ra khỏi các hạt nhựa PP và PE. Việc làm ướt hoàn toàn hạt nhựa PET để chúng đi vào sản phẩm chìm phân tách chìm nổi là để tránh chúng bám lên bề mặt bóng khí và tạo ra các tổ hợp không chọn lọc.

Một số loại nhựa khác cũng có thể bị ô xy hóa một cách tương tự. Chẳng hạn nhựa polycarbonates có thể xử lý trong môi trường ammoniac. Chính vì vậy loại nhựa này có thể được xử lý bằng ammoniac và tách ra khỏi các hạt nhựa khác không nhạy cảm với ammoniac.

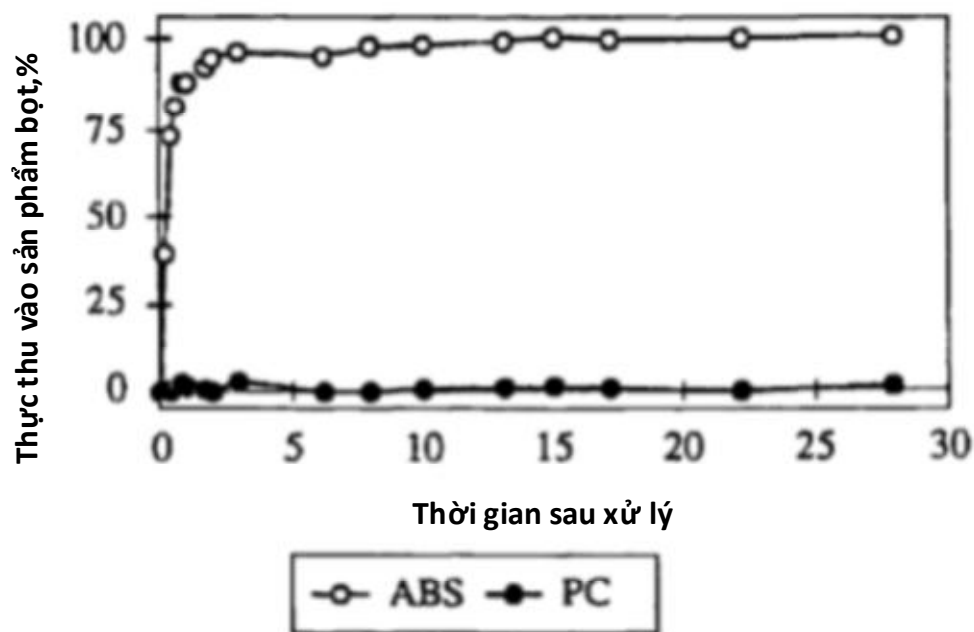
Stuckrad đã đề xuất phương pháp áp dụng plasma để làm ướt chọn lọc bề mặt các hạt nhựa. Trong quá trình xử lý plasma, các phân tử khí, ô xy chẳng hạn, bị phân ly dưới nhiệt độ cao khoảng $10^5 K$. Các gốc tạo thành phản ứng với bề mặt polimer và tạo ra dây liên kết ưa nước trên bề mặt nhựa. Quá trình này tăng cường độ ưa nước các loại nhựa khác nhau ít nhiều không chọn lọc. Độ chọn riêng của quá trình làm ướt bề mặt nhựa bằng phương pháp plasma chỉ đạt được khi có sự khác biệt đủ lớn về tính linh động các phân tử trong vật liệu. Hình 3.17 cho thấy thực thu tuyển nổi các hạt nhựa PC và ABS sau xử lý bằng plasma phụ thuộc vào thời gian để sau xử lý bởi ô xy plasma. Khi các hạt này được tuyển nổi

ngay sau xử lý plasma thì chúng đều bị đè chìm mạnh. Tuy nhiên tính nổi của ABS phục hồi sau vài ngày trong khi PC vẫn ưa nước sau nhiều ngày. Giải thích hiện tượng trên được dựa vào tính linh động của các phân tử trong mạch polimer. Có thể nói rằng bề mặt pha đậm đặc luôn kỵ nước nhiều hơn theo hướng tiếp xúc với không khí so với hướng các lớp phân tử bên trong. Sở dĩ có điều này là do các phân tử của các hợp chất kỵ nước nhất thường có tương tác mạnh với nhau hơn là tương tác với không khí. Năng lượng tự do của hệ sẽ nhỏ nhất nếu các phần kỵ nước của phân tử hướng ra ngoài còn các phần ưa nước hướng vào trong. Chính vì vậy các nhóm ưa nước tạo thành trên bề mặt nhựa khi xử lý plasma luôn có xu hướng quay vào phía bên trong để giảm năng lượng tự do của hệ thống. Mức độ và động học của quá trình này phụ thuộc vào độ linh động phân tử của mạch polimer. Trong trường hợp PC và ABS chẳng hạn thì tỷ lệ mạch vòng benzen trong PC lớn hơn so với ABS và các mạch vòng này có kích thước lớn và hình dạng đĩa ngăn cản quá trình xoay của mạch phân tử polimer; kết quả là PCC giữ trạng thái ưa nước sau khi xử lý plasma lâu hơn so với ABS.

Quá trình phân bố lại phân tử phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: nhiệt độ, tính phân cực của môi trường tiếp xúc với bề mặt nhựa (nước hay không khí), độ kết tinh của vật bị xử lý plasma. Chẳng hạn nhiệt độ cao thúc đẩy quá trình phân bố lại phân tử. Tuy nhiên nếu nhựa sau xử lý lại được giữ trong môi trường ẩm thì nước có thể ngưng tụ lên bề mặt và do đó các nhóm ưa nước lại quay ra do tính phân cực cao của môi trường nước.

Làm ướt thông qua hấp thụ

Kobler đã mô tả phương pháp phân tách hỗn hợp PVC và PET trong đó tính nổi của PVC được tăng cường mạnh cùng với việc làm ướt bề mặt PET bằng ô xy hóa chọn lọc. Quá trình kỵ nước hóa bề mặt PVC được thực hiện bằng cách bổ sung các hóa chất như ete và ester a xit dicarboxylic. Các chất này đi xuyên vào bề mặt của PVC là làm tăng góc tiếp xúc với nước. Để làm ướt PET thì sử dụng NaOH.



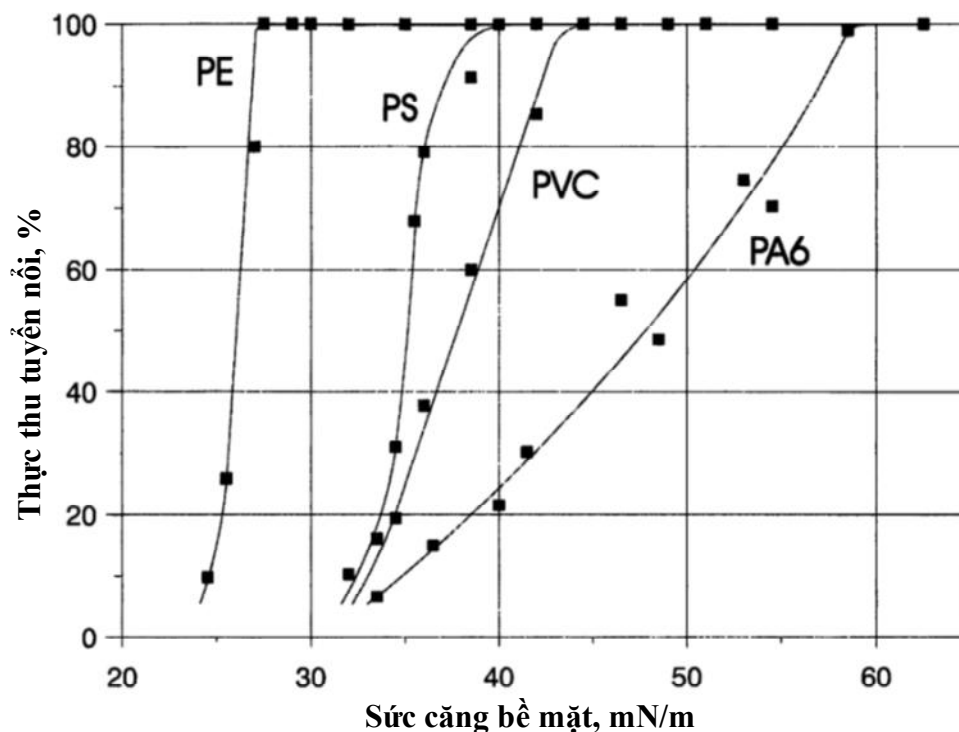
Hình 3.17: Tuyển nổi hỗn hợp PC và ABS phụ thuộc vào thời gian sau xử lý bằng plasma

Sự khác biệt của các loại nhựa khác nhau về khả năng hấp thụ nước cũng được sử dụng để làm tăng quá trình làm ướt chọn lọc trong quá trình tuyển nổi. Chẳng hạn polyamides hấp thụ một lượng nước đáng kể hơn so với các loại nhựa khác. Khi ngâm polyamides lâu vài giờ trong nước tính nổi của chúng giảm hẳn. Do đó tuyển nổi polyamides có thể tiến hành mà đề chìm chúng chỉ cần các thuốc đề chìm yếu và thực tế hoàn toàn có thể tách polyamides ra khỏi các loại nhựa khác.

Kiểm soát sức căng bề mặt chất lỏng – hơi

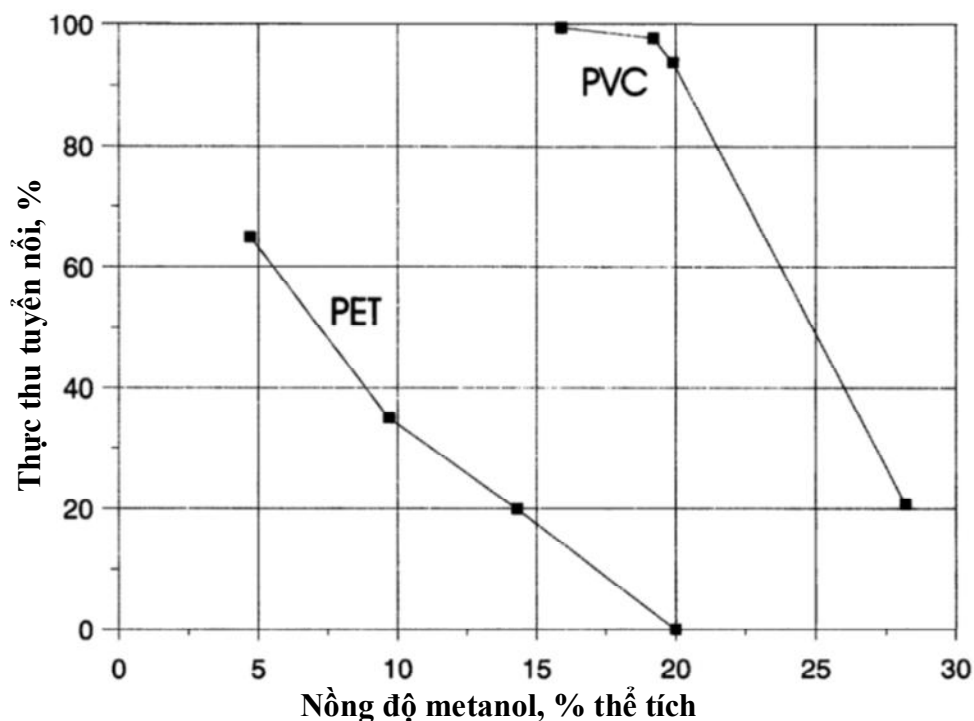
Nếu có một sự khác biệt đủ lớn giữa các giá trị sức căng bề mặt tới hạn γ_c giữa hai vật liệu kỵ nước thì quá trình làm ướt kỵ nước có thể thực hiện được bằng cách giảm sức căng bề mặt pha lỏng-khí $\gamma_{\text{lỏng-khí}}$. Với giá trị thích hợp của $\gamma_{\text{lỏng-khí}}$ thì bóng khí sẽ bám lên bề mặt của hạt có γ_c thấp hơn và thúc đẩy tuyển

nổi chúng, còn các hạt có γ_c lớn hơn sẽ bị đè chìm. Quá trình này được gọi là *tuyển nổi gamma*. Quá trình này có thể minh họa tại các hình 3.18 và 3.19.



Hình 3.18: Thực thu tuyển nổi các loại nhựa khác nhau phụ thuộc vào $\gamma_{\text{long-khi}}$. Môi trường lỏng: dung dịch metanol trong nước. Độ hạt nhựa: 0,1-0,3 đối với PS, PVC, PA6 và 1-2mm (tầm mỏng) đối với PE.

Trong tuyển nổi gamma thì một chất lỏng hữu cơ phù hợp, chẳng hạn như dung dịch metanol trong nước được sử dụng làm môi trường tuyển nổi. Tuy nhiên chi phí cao cùng tính độc hại của môi trường này khiến người ta đi tìm các phương án khác khả dĩ hơn.



Hình 3.19: Thực thu tuyển nổi PVC và PET là hàm số của nồng độ metanol trong dung dịch. Thuốc tạo bọt : MIBC-methyl izobutyl carbinol.

3.4 Tuyển nổi khử mực in trong tái chế giấy

3.4.1. Mở đầu

Quá trình khử mực bột giấy là bước quan trọng trong công nghệ tái chế giấy và các kỹ thuật khử mực in chính là rửa và tuyển nổi. Quá trình rửa khử mực áp dụng để tách các hạt mực -20 μ m trong khi tuyển nổi được sử dụng để tách cấp 20-300 μ m. Trước khi tuyển nổi bùn bột giấy phải đi qua giai đoạn tách các hạt mực rời khỏi bột giấy. Giai đoạn này được tiến hành bằng khuấy mạnh, dùng hóa chất và nâng nhiệt độ đến khoảng 55-70 $^{\circ}$ C. Khi đó các sợi giấy sẽ nở ra ở pH kiềm 8-11. Sau đó các hóa chất cần thiết cho tuyển nổi được đưa vào như thuốc tập hợp, thuốc tạo bọt, thuốc điều chỉnh môi trường, thuốc phân tán... Các hạt

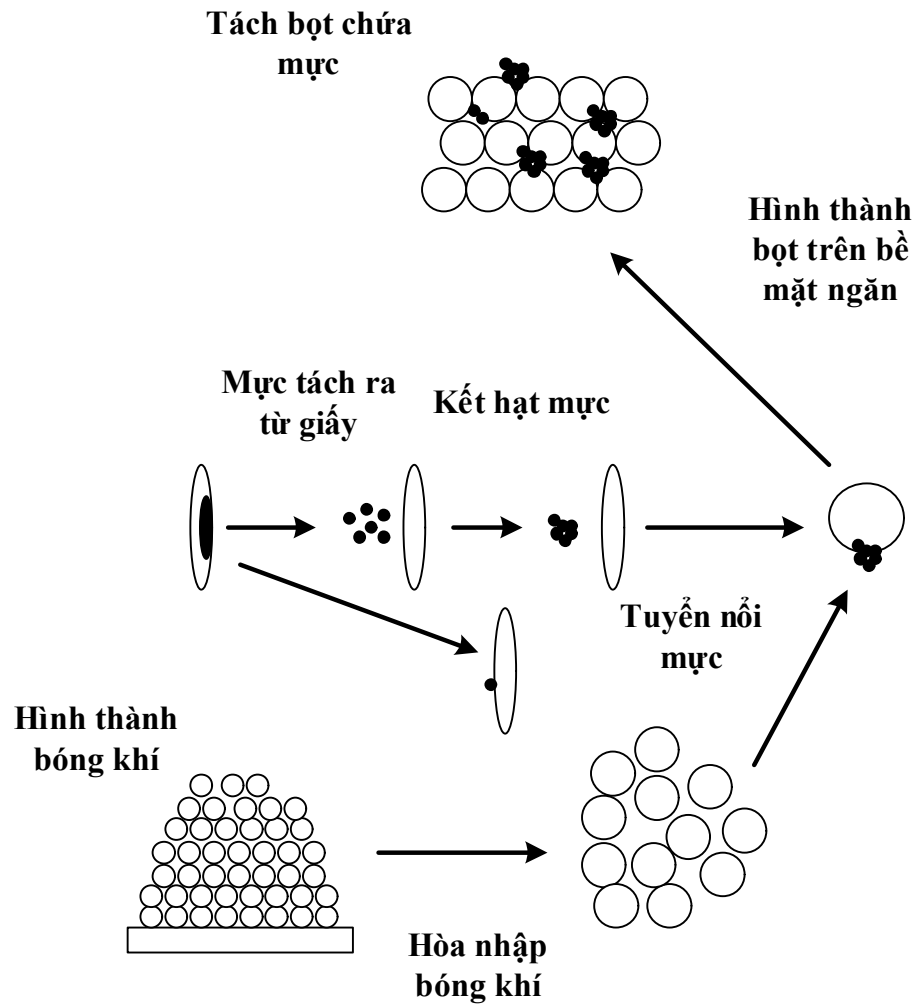
mực in sẽ được tuyển nổi đi vào sản phẩm bột và là tạp chất tách ra khỏi bùn bột giấy.

Do sự khác biệt về công nghệ in ấn, khả năng cung cấp nước, tài nguyên rừng và các quy định về môi trường nên công nghệ khử mực in tại châu Âu, Nhật Bản, Bắc Mỹ và Canada đi theo các hướng khác nhau. Tại Mỹ và Nhật Bản, hầu hết các nhà máy sử dụng quá trình rửa nguội trong các máy nghiền bột giấy trước khi tuyển nổi và sơ đồ tương đối phức tạp được áp dụng để tách tối đa mực in. Các chất hoạt tính bề mặt không ion hóa được sử dụng cùng với chi phí nước cao. Tại Nhật Bản các chất hoạt tính không ion hóa có bản quyền (dạng a xít béo ethoxylate hóa) được sử dụng trong cả quá trình rửa và tuyển nổi. Nhưng ở châu Âu và Canada thì chỉ sử dụng tuyển nổi mực in với xà phòng canxi axít béo truyền thống (a xít oleic và stearic) ở nhiệt độ bình thường trong môi trường kiềm. Cho đến mãi gần đây thì hai hướng công nghệ này mới tiến gần nhau và công nghệ khử mực in ngày nay sử dụng một loạt các hóa chất (các chất không ion hóa, a xít béo dạng lỏng, xà phòng, nhũ tương, Ngoài ra cũng có một số kỹ thuật mới như tạo hạt mực in và sau đó tuyển từ..Phương pháp mới này có hiệu quả trong quá trình tái chế mực in văn phòng. Trong mực in laser có ít nhất 10% o xít sắt là chất có từ có thể tuyển tách bằng máy tuyển từ ướt cường độ từ trường cao.

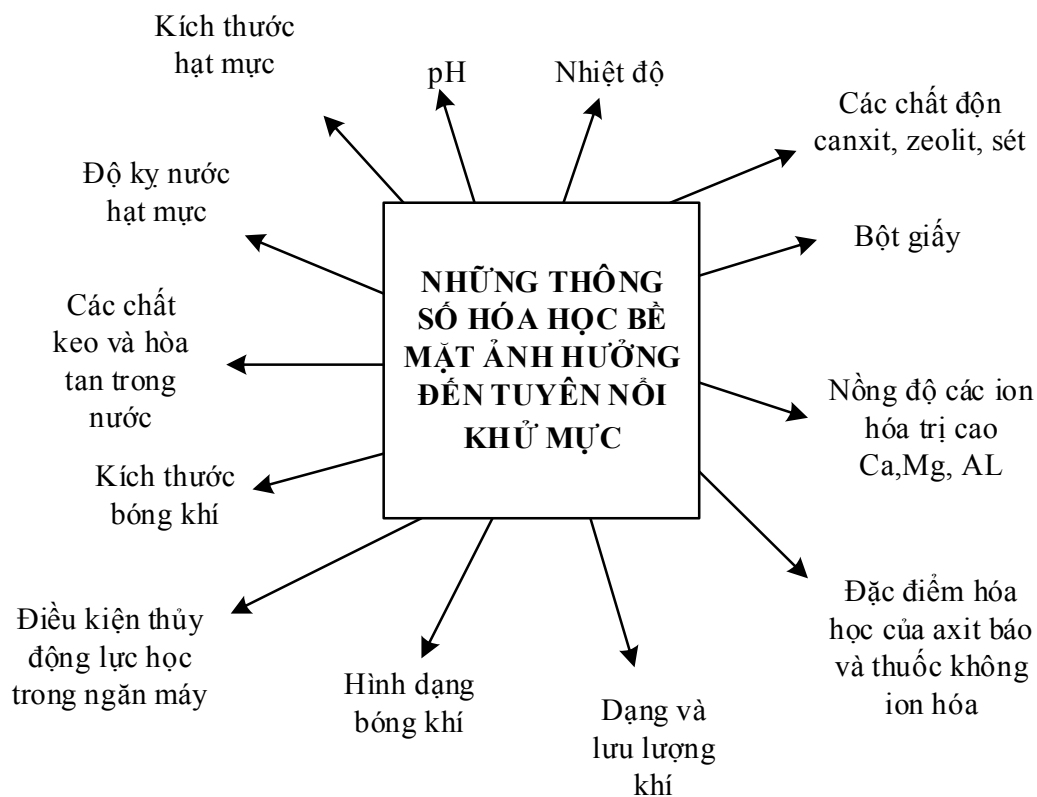
Tại châu Âu thì các a xít béo mạch dài trong hỗn hợp với ion canxi là hóa chất chủ đạo trong quá trình tuyển nổi khử mực in nóng có vôi viên tạo hạt mực. Quá trình này tạo ra các hạt kết kỵ nước có kích thước tương đối lớn có thể dễ dàng tách ra khi bám dính vào bóng khí trong ngăn máy tuyển nổi. Các bóng khí được thu vào lớp bọt, tách ra và đạt mức thu hồi mực cao trong khi mất mát ít bột giấy. Các hóa chất khác được cấp thêm để thay đổi cân bằng kỵ nước-ưa nước bề mặt các hạt mực in để chúng có thể bám vào các bóng khí. Quá trình thông khí ngăn máy thường sử dụng khuấy cơ khí để tăng cường va chạm bóng khí – hạt mực. Hiệu quả quá trình khử mực phụ thuộc vào tính chất của mực trong đó mực in thông thường là tách tốt nhất.

Quá trình tuyển nổi này gồm nhiều quá trình bề mặt cấu thành như quá trình tách mực hoặc dính lại từ bột giấy, quá trình vê viên tạo hạt và bám dính vào bóng khí, quá trình hình thành và hòa nhập bóng khí trong bùn... Tổng quan các quá trình này được trình bày tại hình vẽ 3.20. Một số quá trình có hại đến tổng thể quá trình khử mực thì cần phải khắc phục, chẳng hạn quá trình hạt mực bám dính lại sợi bột giấy cần giảm thiểu bằng cách bổ sung silicat natri.

Mặc dù quá trình tuyển nổi mực in bằng xà phòng canxi a xít béo đã trở thành truyền thống tại châu Âu từ những năm 1950 nhưng vẫn còn nhiều thông số vật lý và hóa học phức tạp vẫn chưa hoàn toàn hiểu hết mà ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình. Mức độ quan trọng tương đối của các thông số này thay đổi tùy thuộc vào thành phần của mực, độ cũ mới của giấy, các hóa chất và các chất độn có trong bùn giấy. Những thông số quá trình như hóa chất bổ sung, nhiệt độ, lưu lượng khí có thể dẫn đến thay đổi về kích thước và hình dạng bóng khí, cơ chế tương tác bóng khí-hạt mực, tốc độ và độ ổn định bọt tuyển nổi. Các thông số này được tổng kết tại hình 3.21.



Hình 3.20: Các quá trình cấu thành tuyển nổi khử mực in



Hình 3.21: Các thông số quan trọng ảnh hưởng đến kết quả tuyển nổi mực in

Những phương hướng chính trong phát triển công nghệ:

- (a) Giảm nhiệt độ quá trình để giảm chi phí năng lượng
- (b) Giảm tiêu hao hóa chất để giảm giá thành
- (c) Giảm hiện tượng tạo bọt không mong muốn trong nước tuần hoàn
- (d) Giảm lượng chất bề mặt dính bám trên xenlulo để giữ độ quánh đặc bột giấy.

3.4.2. Các thông số ảnh hưởng đến quá trình tuyển nổi khử mực in

Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nói chung quá trình bùn hóa và tuyển nổi giấy tái chế được tiến hành trong khoảng nhiệt độ bình thường giữa 40 và 60⁰ C. Tuy nhiên một số nhà máy xử lý giấy văn phòng cũ áp dụng nhiệt độ cao hơn đến 90⁰C. Các thí nghiệm trong ống Hallimond của Larsson cho thấy quá trình tuyển nổi các hạt mực bằng thuốc tập hợp oleat giảm nhẹ khi tăng nhiệt độ, trong khi Marchildon lại phát hiện quá trình khử mực có hiệu quả hơn ở nhiệt độ cao. Khó đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ vì chúng có tác động đến nhiều thông số khác nhau quá trình nổi của hạt mực nhưng nói chung có thể khẳng định nhiệt độ cao tăng cường tách cơ học hạt mực khỏi bột giấy.

Những thí nghiệm tỷ mỷ của Kaya và Oz tuyển nổi giấy in báo op set trong máy Wemco thí nghiệm khi thay đổi nhiệt độ từ 20⁰C đến 70⁰C đã được tiến hành với thuốc oleat natri, xút khi có và không có CaCl₂. Khi không có CaCl₂ và Na₂SiO₃ thì bột giấy đạt độ trắng cao nhất nhưng với thực thu bột giấy thấp nhất ở nhiệt độ 20⁰C. Tuy nhiên sau khi cho thêm các hóa chất nêu trên vào thì nhiệt độ lại ảnh hưởng mạnh theo hướng tăng nhiệt độ thì tăng độ trắng và thực thu bùn trong khoảng từ 20-70⁰C. Trong thực tế vì tuyển nổi mực in thường được tiến hành ở nhiệt độ trên dưới 60⁰C nên nhiều các thông số phụ khác như độ hòa tan a xít béo, kích thước bóng khí và cấu trúc bọt có thể dẫn đến thay đổi kết quả tuyển nổi, và vì vậy cần có các nghiên cứu sâu hơn để giải quyết vấn đề này.

Ảnh hưởng của pH

Kiểm làm cho các sợi xenlulo nở ra và các chất kết dính trong mực in thông thường bị xà phòng hóa. Khi nồng độ kiềm tăng lên thì hiệu quả khử mực cũng tăng lên. Điều này có thể giải thích là do sự tăng lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt mực và sợi xenlulo tích điện cùng dấu. Các nhựa kết dính mực như các polimer acrylat thường mang lại điện tích âm mạnh. Báo cáo của Forrester cho thấy tác

dụng của pH đến thế zeta của các hạt mực, theo đó ở pH 6 thì thế zeta là -10mV còn khi pH10 thì giá trị này là -50mV. Ferguson nhận xét rằng lượng kiềm cần được tối ưu hóa để vừa đảm bảo mức xà phòng hóa cao trong khi tối thiểu quá trình hình thành các nhóm tạo màu làm cho sợi có màu vàng.

Nói chung, quá trình tuyển nổi mực in được tiến hành ở pH 10 và hiệu quả khử mực giảm dần khi pH tăng lên nữa. pH tăng cao quá có thể dẫn đến các hạt mực có điện tích cao, bị phân tán mạnh và không thể bám vào bóng khí. Hơn nữa pH còn có ảnh hưởng đến độ hòa tan của a xít béo và các hóa chất khác. Nói chung thì pH từ 8 đến 10 là pH tối ưu cho quá trình tuyển nổi mực in.

Kích thước hạt mực

Tuyển nổi được sử dụng để tách các hạt mực có kích thước 20-300 μ m. Tuy nhiên kích thước độ hạt tối ưu cho tuyển nổi khử mực lại phụ thuộc vào nhiều thông số như như chủng loại mực và các hóa chất bổ sung. Doris và Page nghiên cứu tuyển nổi khử mực giấy in laser và photocopy và kết luận rằng độ hạt tối ưu là trong khoảng 60-100 μ m. Azevedo nhận xét rằng kích thước hạt mực tách ra phụ thuộc vào pH hóa bùn. Hóa bùn giấy ở môi trường kiềm tạo ra hạt mực thô hơn (390 μ m) khi hóa bùn ở pH trung tính (188 μ m). Các kết quả này cho thấy NaOH được sử dụng trong quá trình hóa bùn môi trường kiềm có nhiều ảnh hưởng đến quá trình tách mực khỏi bột giấy.

Các kết quả thí nghiệm cho thấy khi giảm kích cỡ hạt trong khoảng 1-50 μ m thì kết quả tuyển nổi khử mực với a xít béo và ion Ca^{2+} là giảm dần. Tốc độ tuyển nổi các hạt mịn là rất thấp và chúng không thể tuyển nổi mặc dù kéo dài nhiều thời gian.

Kích thước bóng khí

Kích thước bóng khí cần phải trong khoảng kích thước nhỏ phù hợp và được đưa vào ngăn máy với số lượng đủ lớn, trộn đều trong bùn mà vẫn không thúc đẩy quá trình hòa nhập các bóng khí. Đường kính bóng khí phụ thuộc vào

đường kính ống mao dẫn cấp khí, lưu lượng khí và sức căng bề mặt lỏng/khí và đặc biệt vào thành phần hóa học bùn tuyển nổi. Nói chung khi sức căng bề mặt trong chất lỏng giảm xuống thì kích thước trung bình các bóng khí giảm xuống. Hơn nữa bóng khí nhỏ hơn khi nồng độ chất bề mặt tăng lên.

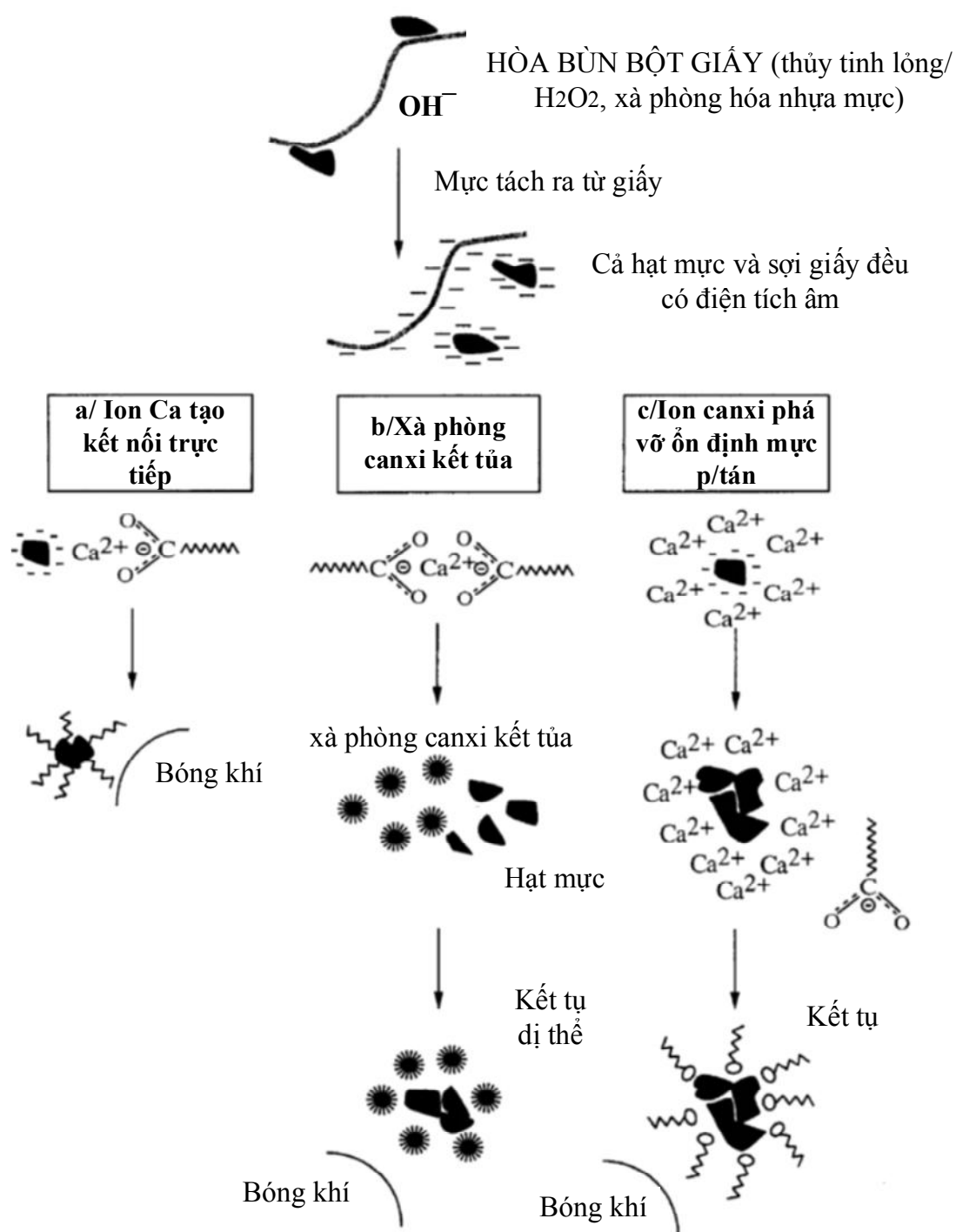
3.4.3. Thuốc tuyển a xít béo

Trong tuyển nổi khử mực các hỗn hợp xà phòng a xít béo công nghiệp được sử dụng. Hỗn hợp này bao gồm các xà phòng a xít béo có mạch hydrocarbon 14-18 nguyên tử C mà chủ yếu là a xít stearic (18 nguyên tử C không có mạch nối đôi), oleic (18 nguyên tử C và 1 mạch nối đôi), palmitic (16 nguyên tử C không có mạch nối đôi) và linoleic (18 nguyên tử C và 2 mạch nối đôi). Đặc tính vật lý của các a xít này được trình bày tại hình 3. Cần nhận xét rằng hỗn hợp các a xít béo với các chiều dài mạch hydrocarbon khác nhau sẽ có tác dụng đồng vận (synergy) trong hoạt động bề mặt. Sự thay đổi tỷ lệ phối trộn chúng sẽ làm thay đổi tính chất bọt, độ chọn riêng..

Dầu talo thô chứa các a xít béo (chủ yếu là oleic và linoleic) và thành phần nhựa (triglycerit và steryl ester) với hàm lượng các a xít stearic và palmitic khoảng 5-8%. Marchildon đã chỉ ra rằng khi không có mạch đôi trong mạch xà phòng a xít béo, chẳng hạn như a xít stearic thì tăng tính chọn lọc tách mực khỏi sợi giấy, còn khi có mạch đôi, như trong a xít oleic và linoleic thì làm tăng hiệu quả tuyển nổi. Nói chung các công thức pha trộn thuốc tốt nhất là chứa nhiều a xít stearic. Lượng a xít béo còn lại trong bột giấy (chuyển từ phân xưởng khử mực sang phân xưởng làm giấy) khoảng 20% nhưng cũng có thể thay đổi trong khoảng từ 0 đến 100% tùy thuộc và điều kiện công nghệ và thiết bị. Lượng a xít béo đi theo này có ảnh hưởng đến chất lượng bột giấy và quá trình làm giấy sau đó (độ bền và độ kỵ nước của giấy).

Cơ chế tuyển nổi của xà phòng canxi axít béo.

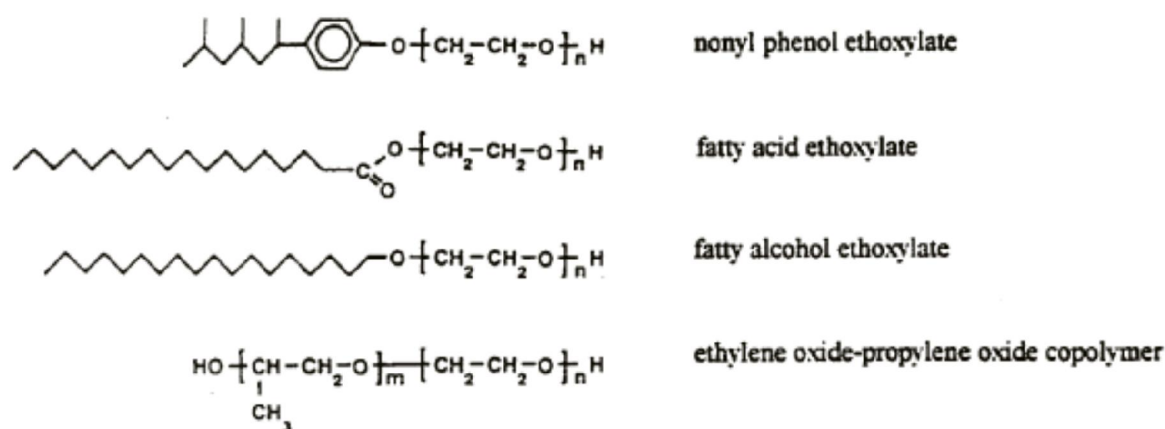
Mặc dù người ta biết rằng tác dụng của xà phòng canxi axít béo là kỵ nước hóa các hạt mực nhưng cơ chế cụ thể của quá trình này trong thời gian dài vẫn được tranh cãi. Một cơ chế đề xuất cho rằng các ion canxi tạo ra cầu nối trực tiếp các phân tử a xít béo. Ion Ca^{2+} tương tác với các nhóm điện âm trên bề mặt các hạt dầu mực in, giảm điện tích âm của bề mặt này và sau đó lại tương tác với các ion carboxylic của thuốc tuyển. Cũng có thể có cơ chế kết tụ dị thể các hạt xà phòng canxi xung quanh hạt mực. Các cơ chế này được tổng kết tại hình vẽ 3.22.



Hình 3.22: Các cơ chế liên quan đến vai trò ion canxi trong tuyển nổi khử mực

3.4.4. Các chất hoạt tính bề mặt không ion hóa

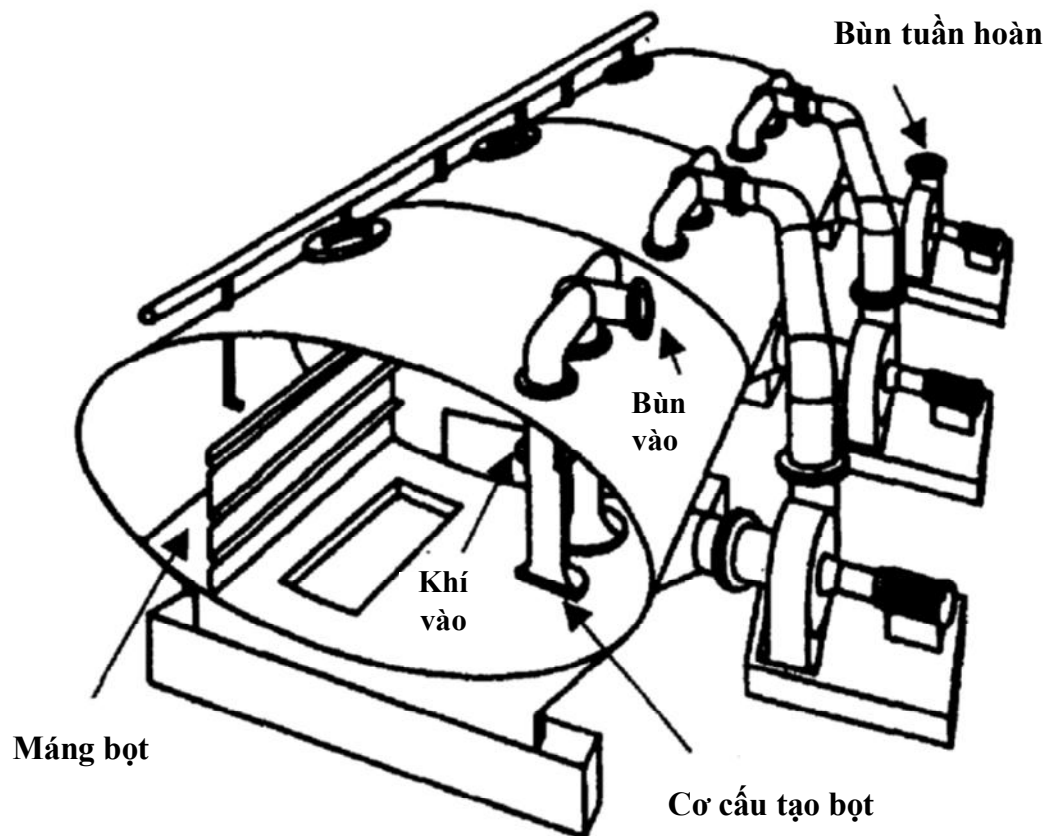
Trong quá trình tuyển nổi khử mực in còn sử dụng nhiều hóa chất dụng các chất hoạt tính bề mặt không ion hóa. Các chất này thường được sử dụng ở nồng độ 0,1-0,25% và làm tăng đáng kể độ sáng của bột giấy sau khử mực. Nói chung, các chất này thường là sản phẩm của phản ứng hóa học giữa a xít béo hoặc rượu béo với o xít ethylene (EO) hoặc o xít propylene (PO). Kết quả tốt nhất đạt được khi mạch 16-18 nguyên tử carbon và tỷ lệ EO: PO trong khoảng 1:2 đến 4:1. Các EO và PO được polymer hóa trước khi phản ứng. Công thức các chất này được trình bày tại hình 3.23. Vai trò của các chất này là tách và phân tán các hạt mực ra khỏi hạt bột giấy.



Hình 3.23: Các chất hoạt tính bề mặt không ion hóa điển hình trong tuyển nổi khử mực

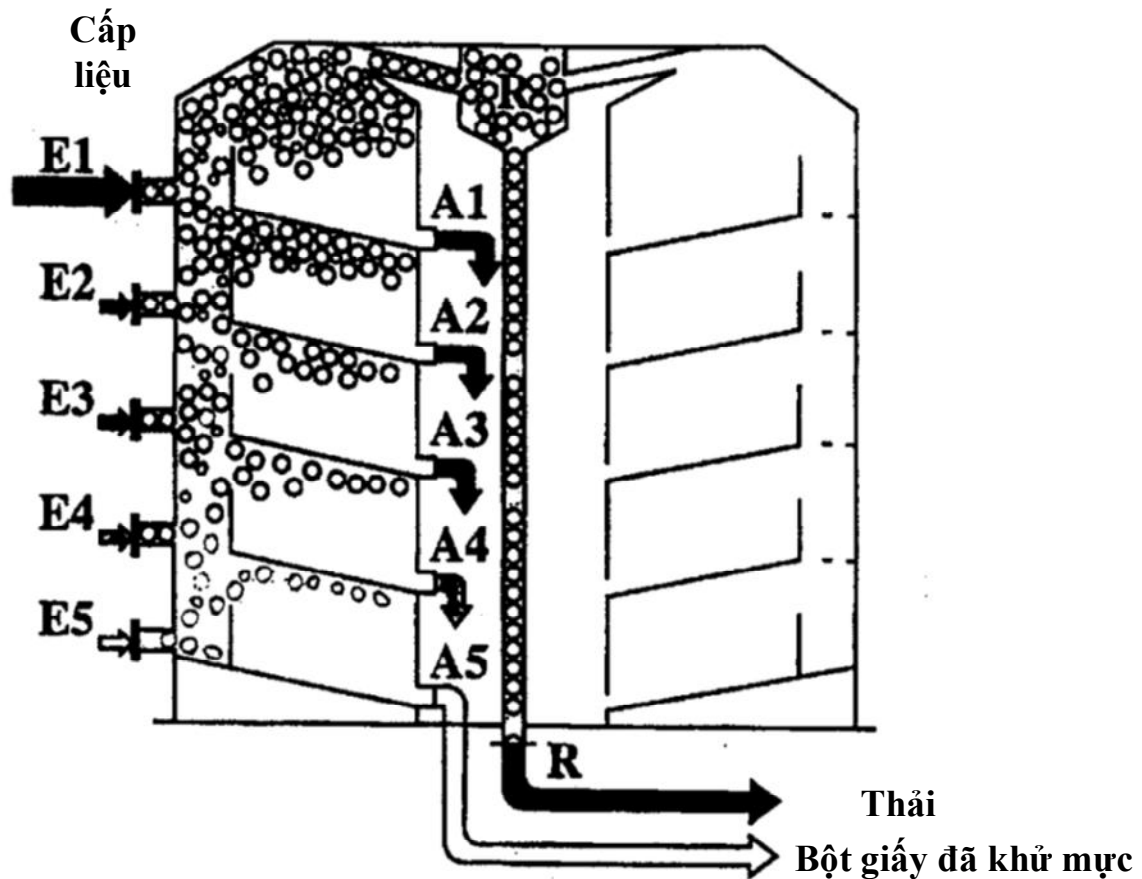
3.4.5. Các dạng ngăn máy điển hình trong tuyển nổi khử mủ

Máy tuyển nổi EcoCell của Voith-Sulzer

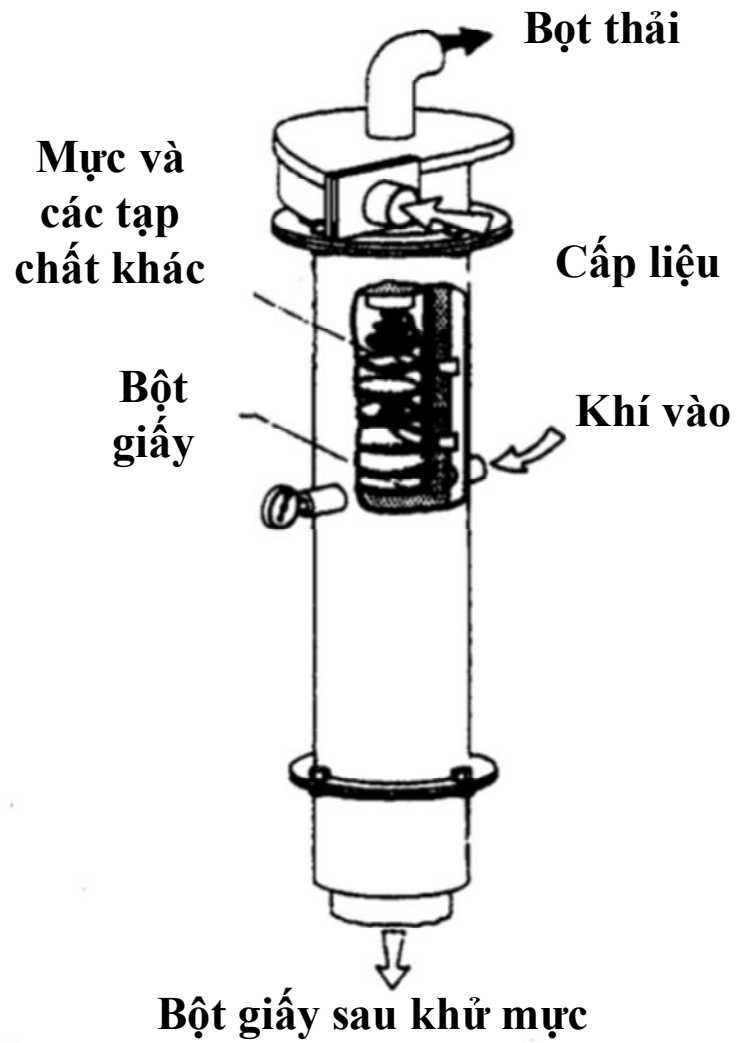


Hình 3.24: Máy tuyển nổi EcoCell

Máy tuyển nổi MAC của FiberPrep/Lamort

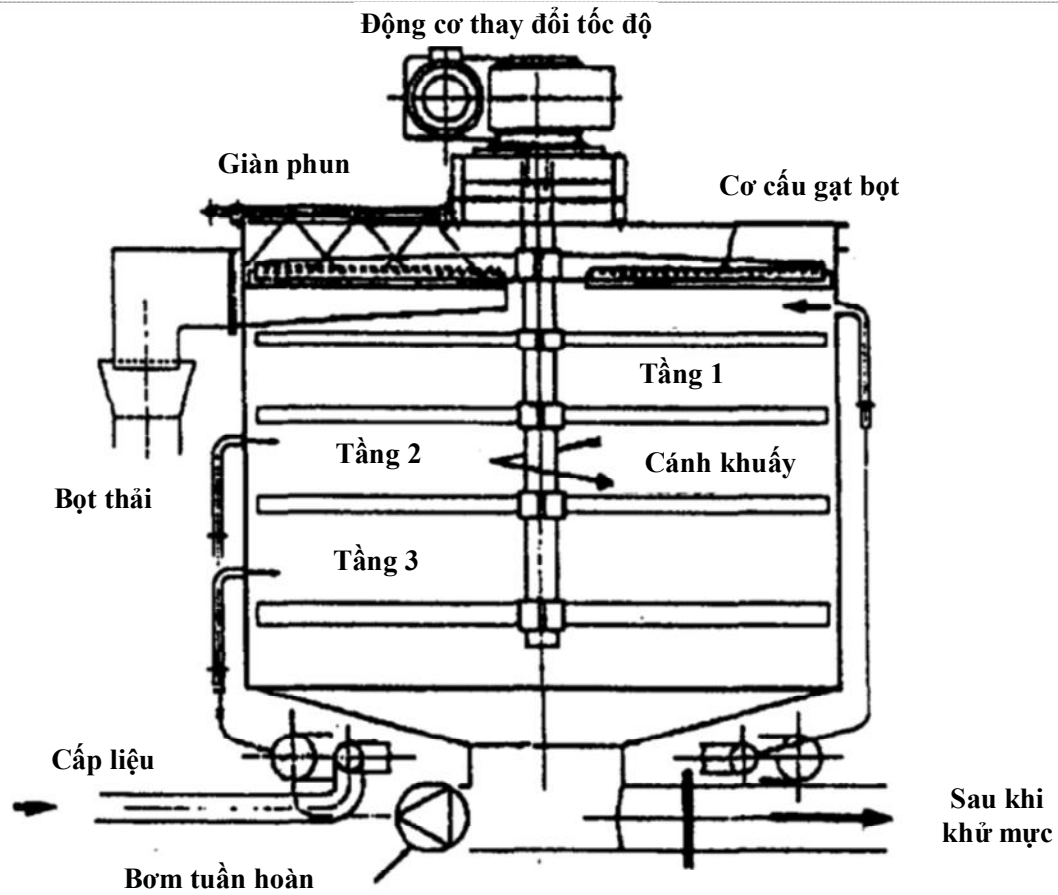


Hình 3.25: Máy tuyển nổi MAC



Hình 3.26: Máy tuyển nổi GSC

Ngăn Spidercel của Comer-Rivit



Hình 3.27. Ngăn Spidercel