

Tách dầu ra khỏi nước bằng chất khử nhũ tương từ tính

Mặc dù dầu không tan trong nước, nhưng việc tách các giọt dầu ra khỏi hệ nhũ tương dầu/nước luôn là một thách thức lớn đối với các nhà khoa học. Thời gian gần đây, nhiều giải pháp đã được đề nghị, bao gồm kỹ thuật khử nhũ tương hóa học dựa trên các vật liệu có khả năng làm suy giảm độ bền của hệ nhũ tương và gia tăng độ tụ hợp của các giọt dầu. Tuy nhiên, chi phí sản xuất và sử dụng các chất khử nhũ tương này còn cao, đồng thời việc thu hồi các chất khử sau xử lý cũng gặp khó khăn nên đã làm hạn chế khả năng sử dụng chúng vào những ứng dụng thực tế. Gần đây, nhóm nghiên cứu của GS Sibani L. Biswal (Khoa Công nghệ hóa học và Phân tử sinh học, Đại học Rice - Hoa Kỳ) đã đề nghị tổng hợp chất khử nhũ tương từ tính có thể hoạt động ở nồng độ rất thấp dựa trên việc phủ nhóm chức amine lên bề mặt các hạt nano từ tính. Vật liệu mới này không chỉ giúp tách dầu ra khỏi nước hiệu quả mà còn thể hiện tính chất siêu thuận từ, nhờ đó có thể dễ dàng thu hồi sau quá trình xử lý bằng cách sử dụng từ trường ngoài.

Thách thức trong việc tách dầu ra khỏi nước

Để đáp ứng nhu cầu năng lượng ngày càng lớn trong xã hội hiện đại, các cơ sở sản xuất xăng dầu phải thường xuyên mở rộng quy mô khai thác cũng như nâng cao năng suất làm việc, kéo theo lượng nước thải sinh ra từ các quy trình sản xuất xăng dầu ngày càng gia tăng. Do đó, để đảm bảo giảm thiểu các vấn đề môi trường liên quan, nhiều quy định về nước thải đã được đặt ra, đòi hỏi các cơ sở sản xuất xăng dầu phải thiết lập các quy trình xử lý nước thải phù hợp, vừa có tính hiệu quả cao, vừa có tính kinh tế. Nguyên tắc đặt ra ở đây là, nước thải đã được xử lý sẽ được bơm trở lại vào các hồ chứa hoặc thải ra môi trường ngoài nếu nồng độ của dầu hoặc mỡ trong nước thấp hơn hoặc bằng ngưỡng cho phép. Tuy nhiên, việc loại bỏ các giọt dầu phân tán cao trong nước là nhiệm vụ cực kỳ khó. Mặc dù nước và dầu không tan vào nhau, nhưng hệ nhũ tương nước/dầu (hình 1) thường rất bền do sự kết hợp giữa ứng suất cắt sinh ra trong quá trình vận chuyển của chất lỏng và sự hiện diện của những thành phần tự nhiên với bề mặt hoạt tính có sẵn trong dầu thô như các chất rắn vô cơ/hữu cơ hoặc các acid naphthenic đã được trung hòa [1]. Ngoài ra, những quy trình thu hồi dầu cũng có thể hình



Hình 1. Hệ nhũ tương dầu/nước.

thành các hệ nhũ tương nước/dầu bền vững do việc sử dụng các hóa chất đặc thù, bao gồm chất hoạt động bề mặt và các polymer [1]. Chính vì vậy, nhiều nỗ lực đã được cộng đồng khoa học thực hiện nhằm tìm ra các phương pháp có thể phá vỡ hệ nhũ tương, bao gồm hấp phụ [2], tuyển nổi [3, 4], khử nhũ tương hóa học [5, 6], lọc [7] và các kỹ thuật điện hóa [8]. Trong những quá trình xử lý này, một phần lớn dầu thô có thể được loại bỏ, nhưng hiện tại việc phân tách dầu và nước khi dầu ở nồng độ thấp trong hệ vẫn là một thách thức lớn đối với các nhà khoa học.

Giữa nhiều phương pháp khác nhau, khử nhũ tương hóa học được xem là một trong những phương pháp hiệu quả cho phép tách dầu ra khỏi

nước, dựa trên việc sử dụng các chất khử có thể loại bỏ những thành phần bề mặt hoạt tính tại liên bề mặt dầu/nước, từ đó làm suy giảm độ bền của hệ nhũ tương và gia tăng độ tụ hợp của các giọt dầu [9]. Mặc dù đã chứng minh được tính hiệu quả trong thực tiễn, phương pháp này vẫn còn vài hạn chế. Đầu tiên, nồng độ của chất khử nhũ tương thường khó được kiểm soát. Ở nồng độ thấp, các chất khử này thường không làm giảm độ bền nhũ tương rõ rệt. Ngược lại, ở nồng độ cao, các hợp chất thành phần trong chất khử nhũ tương có thể còn ở lại trong pha dầu hoặc pha nước, gây ra sự nhiễm bẩn và trở thành nguồn ô nhiễm thứ cấp cho nước qua xử lý. Ngoài ra, chi phí sử dụng các chất khử này vẫn còn cao, đồng thời khó khăn trong việc thu hồi các chất khử sau xử lý đã khiến cho việc ứng dụng phương pháp khử nhũ tương hóa học vào thực tế sản xuất vẫn chưa được phổ biến rộng rãi.

Chất khử nhũ tương từ tính

Gần đây, các chất khử nhũ tương từ tính đang thu hút sự chú ý của các nhà khoa học nhờ vào nhiều đặc tính thú vị, bao gồm tính chất ít độc hại, tương thích sinh học tốt, có hoạt tính liên bề mặt đến từ các nhóm chức lai ghép và đặc biệt là khả năng đáp ứng nhanh khi có từ trường ngoài áp vào

[10, 11]. Cụ thể, các hạt từ khử nhũ tương này có thể di chuyển đến liên bề mặt dầu/nước, xâm nhập vào trong giọt dầu phân tán, truyền tính chất từ lên các giọt dầu, nhờ đó có thể giúp cho hệ ghép nối giữa giọt dầu và hạt nano từ tính dễ dàng được tách ra khỏi pha nước dưới tác dụng của từ trường ngoài. Một đặc tính quan trọng khác của vật liệu khử nhũ tương từ tính là chúng có thể được thu hồi, tái sử dụng dễ dàng. Thật vậy, Peng và các cộng sự đã tổng hợp và sử dụng thành công Fe_3O_4 ghép ethyl cellulose để tách nước khỏi hệ nhũ tương chứa đồng thời nước, nhựa đường và naphtha [12]. Một vài nhóm định chức khác như acid oleic [13], PVP [14] và polyester [15] đã được dùng trên các hạt nano từ tính nhằm phá hủy hệ nhũ tương dầu trong nước. Tuy nhiên, cho đến thời điểm hiện tại, quá trình tổng hợp những chất khử nhũ tương từ tính này vẫn cần nhiệt độ cao (hơn 200°C) và các dung môi hữu cơ độc hại, vốn có thể đẩy giá thành sản phẩm lên cao, đồng thời gây ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường. Ngoài ra, để đảm bảo quá trình tách dầu ra khỏi nước hiệu quả, những chất khử nhũ tương từ tính này cần được sử dụng với hàm lượng cao, dẫn đến tốn kém và khó áp dụng vào những dây chuyền xử lý quy mô lớn.

Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu của GS Sibani L. Biswal (Khoa Công nghệ hóa học và Phân tử sinh học, Đại học Rice - Hoa Kỳ) đã đề nghị một quy trình mới nhằm tổng hợp chất khử nhũ tương từ tính có thể hoạt động ở nồng độ rất thấp dựa trên việc phủ nhóm chức amine lên bề mặt các hạt nano từ tính được tổng hợp ở điều kiện nhẹ nhàng [16]. Thực tế, trước đây các chất khử nhũ tương dựa trên amine dendrimer đã được chứng minh có thể làm suy giảm sức căng bề mặt của liên bề mặt diesel/nước và từ đó dễ dàng phá hủy hệ nhũ tương [17]. Nhưng những chất khử này thường khó thu hồi và tái sử dụng sau quá trình xử lý. Do đó việc kết hợp amine hoạt hóa với hạt từ cho phép GS Sibani L. Biswal có thể thu hồi vật liệu khử nhũ tương

bằng nam châm một cách linh hoạt.

Tổng hợp chất khử nhũ tương từ tính

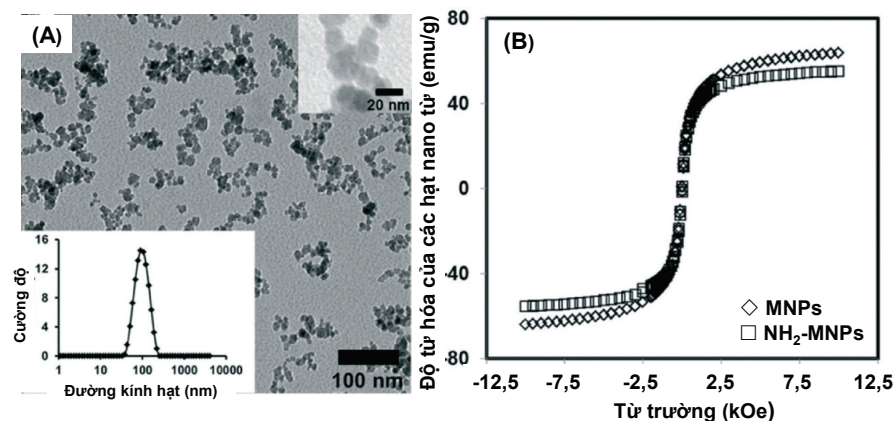
Quá trình tổng hợp vật liệu khử nhũ tương trong nghiên cứu của GS Sibani L. Biswal được bắt đầu bằng quá trình điều chế oxide sắt từ tính. Theo đó, 2,15 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 5,87 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan vào 100 ml nước khử ion. Tiếp theo, 0,125 g acid citric monohydrate được cho vào dung dịch và khuấy từ đều ở 90°C trong 15 phút. Sau đó, 37,5 ml dung dịch NH_3 20% sẽ được rót vào dung dịch để tạo ra môi trường kiềm cho quá trình hình thành các hạt mầm nano từ tính. Các hạt mầm này sẽ được phát triển bằng cách ủ nhiệt ở 90°C trong 2 giờ, rồi làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm từ tính sẽ được rửa với nước khử ion 3 lần và tuyển từ bằng một nam châm vĩnh cửu để thu được các hạt nano từ tính.

Ở giai đoạn tiếp theo, 2,96 ml 3-amino propyltriethoxysilane (APTES) và 1,34 ml acid acetic băng được cho vào 28 ml nước khử ion ở nhiệt độ phòng. Dung dịch được để yên trong 1 giờ nhằm tiến hành quá trình thủy phân ở điều kiện acid, sau đó pH của dung dịch sẽ được chỉnh đến 8 bằng cách bổ sung dung dịch NaOH 2,5N. Song song với quá trình chuẩn bị dung dịch APTES, các hạt nano từ tính được phân tán lại trong nước khử ion (nồng độ hạt từ đạt 50

mg/ml), đánh siêu âm trong 10 phút. Sau đó, hệ huyền phù oxide sắt trong nước sẽ được nhỏ chậm vào dung dịch APTES, theo sau là quá trình bổ sung nước khử ion để đạt được thể tích cuối cùng là 100 ml. Dung dịch được khuấy đều ở 65°C trong 24 giờ, rồi được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Các hạt nano từ tính được hoạt hóa với amine này sẽ được thu hồi bằng nam châm, rửa với nước khử ion 3 lần, rồi sau đó sẽ được phân tán lại trong nước, pH dung dịch được chỉnh đến giá trị 4,5 bằng HCl 1N để duy trì độ bền của hệ huyền phù chứa các hạt nano từ tính.

Thành phần và khả năng tách dầu của các hạt nano từ được hoạt hóa amine

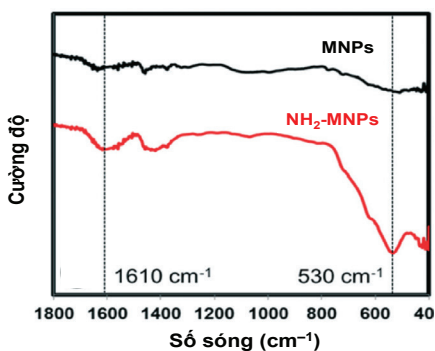
Hình 2A và 2B lần lượt thể hiện ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua và đường cong từ trễ của các hạt từ hoạt hóa bằng amine được điều chế trong nghiên cứu của GS Sibani L. Biswal. Trên ảnh kính hiển vi cho thấy, những hạt từ này tồn tại chủ yếu dưới dạng các cluster nano, mỗi cluster chứa rất nhiều hạt nano riêng lẻ có hình dạng đa giác với bề mặt gồ ghề. Đường kính trung bình của các cluster được xác định xấp xỉ 102,1 nm. Khi được đặt vào từ trường ngoài, các hạt từ được hoạt hóa bằng amine đều cho thấy khả năng cảm ứng từ tốt, với từ độ bão hòa đạt 55 emu/g, thấp hơn một chút so với mẫu hạt từ không phủ amine (64 emu/g). Điều thú vị là cả hai loại



Hình 2. (A) Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của các hạt nano từ tính hoạt hóa với amine, (B) Đường cong từ trễ của các hạt nano từ tính không hoạt hóa (MNPs) và hoạt hóa với amine (NH_2 -MNPs).

hạt từ này đều không thể hiện độ trễ trong đường cong từ, đồng nghĩa với giá trị độ kháng từ của hai mẫu rất thấp. Kết quả này khẳng định đặc tính siêu thuận từ của vật liệu, vốn là một đặc tính rất cần thiết cho những ứng dụng liên quan đến từ trường.

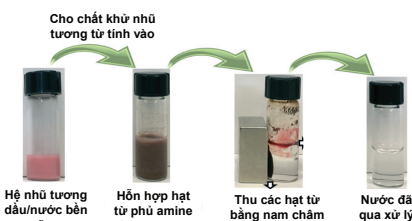
Bề mặt của hạt từ cũng được khảo sát thông qua phổ hồng ngoại (FTIR, hình 3). So với mẫu không phủ amine, mẫu có phủ amine thể hiện rõ các peak hấp thụ ở 1610 cm^{-1} và 530 cm^{-1} . Peak hấp thụ đầu tiên tương ứng với dao động biến dạng của liên kết N-H, trong khi peak hấp thụ thứ hai thuộc về dao động biến dạng của liên kết Si-O-Si. Sự hiện diện của các peak này chứng tỏ APTES đã được ghép thành công lên bề mặt hạt từ thông qua liên kết silane.



Hình 3. Phổ hồng ngoại của các hạt nano từ tính không hoạt hóa (MNP) và hoạt hóa với amine ($\text{NH}_2\text{-MNP}$).

Với thành phần bề mặt như trên, nhóm nghiên cứu tiến hành khảo sát khả năng tách dầu ra khỏi nước của các hạt từ trong hệ nhũ tương chứa dầu thô và nước muối ($\text{pH}=8,2$). Dung dịch huyền phù chứa các hạt nano từ tính biến tính bằng amine được rót vào hệ nhũ tương sao cho nồng độ hạt nano đạt giá trị $0,4\text{ mg/ml}$. Hệ sau đó được lắc và khuấy trong vòng 30 phút ở tốc độ 180 vòng/phút. Nồng độ dầu trong nước trước và sau khi xử lý được xác định thông qua phương pháp sắc ký khí với đầu dò ngọn lửa (GC-FID). Kết quả xử lý được minh họa ở hình 4 (phẩm nhuộm màu đỏ được pha vào trong pha dầu để dễ quan sát), theo đó sau 30 phút xử lý và được áp vào

nam châm vĩnh cửu, hạt từ hoạt hóa amine dễ dàng thu hút các giọt dầu và tách dầu ra khỏi nước một cách rất hiệu quả. Hàm lượng dầu trong nước ban đầu hơn 2,5% nhưng sau 30 phút xử lý lượng dầu trong nước chỉ còn lại 0,03%, cho thấy hiệu quả khử nhũ tương đạt đến 98,8%.



Hình 4. Xử lý nước nhiễm dầu bằng các hạt nano từ tính hoạt hóa với amine.

Như vậy, bằng cách kết hợp giữa APTES và các hạt nano từ tính, GS Sibani L. Biswal và các cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu khử nhũ tương mới, vừa đảm bảo có khả năng tách gần như triệt để dầu ra khỏi nước chỉ với một hàm lượng nhỏ chất khử nhũ tương, vừa có thể dễ dàng thu hồi bằng nam châm vĩnh cửu. Hơn nữa, trong nghiên cứu của nhóm, vật liệu khử nhũ tương được tổng hợp bằng một quy trình chỉ sử dụng dung môi nước. Quy trình tổng hợp này vì vậy không chỉ thân thiện môi trường mà còn cho phép tiết kiệm chi phí và có thể mở rộng quy mô sản xuất dễ dàng.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S.L. Kokal (2005), "Crude oil emulsions: a state-of-the-art review", *SPE Prod. Facil.*, **20**, pp.5-13.
 [2] C.A. Franco, N.N. Nassar, F.B. Cortés (2014), "Removal of oil from oil-in-saltwater emulsions by adsorption onto nanoalumina functionalized with petroleum vacuum residue", *J. Colloid Interface Sci.*, **433**, pp.58-67.
 [3] A. Al-Shamrani, A. James, H. Xiao (2002), "Separation of oil from water by dissolved air flotation", *Colloids Surf. A*, **209**, pp.15-26.
 [4] A.A. Al-Shamrani, A. James, H. Xiao (2002), "Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation", *Water Res.*, **36**, pp.1503-1512.
 [5] A.A. Hafiz, H.M. El-Din, A.M. Badawi (2005), "Chemical destabilization of oil-

in-water emulsion by novel polymerized diethanolamines", *J. Colloid Interface Sci.*, **284**, pp.167-175.

[6] Y. Fan, S. Simon, J. Sjöblom (2009), "Chemical destabilization of crude oil emulsions: effect of nonionic surfactants as emulsion inhibitors", *Energy Fuels*, **23**, pp.4575-4583.

[7] I.W. Cumming, R.G. Holdich, I.D. Smith (1999), "The rejection of oil using an asymmetric metal microfilter to separate an oil in water dispersion", *Water Res.*, **33**, pp.3587-3594.

[8] H. Ma, B. Wang (2006), "Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection", *J. Hazard. Mater.*, **132**, pp.237-243.

[9] D. Nguyen, N. Sadeghi, C. Houston (2012), "Chemical interactions and demulsifier characteristics for enhanced oil recovery applications", *Energy Fuels*, **26**, pp.2742-2750.

[10] J. Peng, Q. Liu, Z. Xu, J. Masliyah (2012), "Novel magnetic demulsifier for water removal from diluted bitumen emulsion", *Energy Fuels*, **26**, pp.2705-2710.

[11] S. Palchoudhury, J.R. Lead (2014), "A facile and cost-effective method for separation of oil-water mixtures using polymercoated iron oxide nanoparticles", *Environ. Sci. Technol.*, **48**, pp.14558-14563.

[12] J. Peng, Q. Liu, Z. Xu, J. Masliyah (2012), "Synthesis of interfacially active and magnetically responsive nanoparticles for multiphase separation applications", *Adv. Funct. Mater.*, **22**, pp.1732-1740.

[13] J. Liang, H. Li, J. Yan, W. Hou (2014), "Demulsification of oleic acid-coated magnetite nanoparticles for cyclohexane-in-water nanoemulsions", *Energy Fuels*, **28**, pp.6172-6178.

[14] S. Mirshahghassemi, J.R. Lead (2015), "Oil recovery from water under environmentally relevant conditions using magnetic nanoparticles", *Environ. Sci. Technol.*, **49**, pp.11729-11736.

[15] L. Wu, J. Zhang, B. Li, A. Wang (2014), "Mechanical- and oil-durable superhydrophobic polyester materials for selective oil absorption and oil/water separation", *J. Colloid Interface Sci.*, **413**, pp.112-117.

[16] Q. Wang, M.C. Puerto, S. Warudkar, J. Buehler, S.L. Biswal (2018), "Recyclable amine-functionalized magnetic nanoparticles for efficient demulsification of crude oil-in-water emulsions", *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **2018**, pp.1-11.

[17] L. Hao, B. Jiang, L. Zhang, H. Yang, Y. Sun, B. Wang, N. Yang (2016), "Efficient demulsification of diesel-in-water emulsions by different structural dendrimer-based demulsifiers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, pp.1748-1759.