

TỔNG HỢP VẬT LIỆU CACBON NANO ỐNG VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ HẤP PHỤ XĂNG DẦU

SYNTHESIZING CARBON NANOTUBE MATERIAL AND ITS APPLICATION TO OIL ABSORPTION

Huỳnh Anh Hoàng, Nguyễn Đình Lâm, Nguyễn Khương Bình

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng;

hahoang@dut.udn.vn, ndlam@dut.udn.vn, khuongbinh295@gmail.com

Tóm tắt - Quá trình tổng hợp cacbon nano ống (CNTs) được thực hiện bằng phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi (CVD) trên bề mặt xúc tác Fe/ γ -Al₂O₃ với nồng độ LPG là 31 %, H₂ là 69 %, vận tốc dòng khí là 3,2 cm/phút và nhiệt độ là 710 °C. CNTs tạo ra được đánh giá bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM) cho thấy tính ổn định cao, không thấy xuất hiện cacbon vô định hình và có đường kính ngoài ổn định ở 16,5 nm. Bề mặt riêng theo BET là 190 m²/g. Khả năng hấp phụ xăng, dầu trung bình từ 8 - 10 lần so với khối lượng của CNTs. Khả năng hấp phụ xăng dầu của vật liệu CNTs còn phụ thuộc vào độ cứng tổng, độ mặn của nguồn nước. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, khả năng hấp phụ xăng, dầu trong môi trường nước biển và nước sông đạt đến 5,5 - 7 lần so với khối lượng CNTs.

Từ khóa - cacbon nano; hấp phụ; ô nhiễm xăng dầu; tái sử dụng; sự cố tràn dầu.

Abstract - The synthesis of carbon nanotubes (CNTs) is carried out by the chemical vapor deposition method (CVD) on the Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst surface with the LPG concentration, flow velocity and temperature of 31%, 3.2 cm/min and 710°C, respectively. Under these conditions, the characterizations by SEM, TEM show that the obtained CNTs have high stability in the absence of amorphous carbon and out diameter of 16.5 nm. The surface area of BET is 190 m²/g. The gasoline and oil absorption capacity are 8 - 10 times compared with the mass of CNTs. The absorption capacity of CNTs depends on the total hardness and salinity of water. The results show that the gasoline and oil absorption capacity of CNTs from seawater and river water is from 5.5 to 7 times.

Key words - carbon nanotubes; absorption; gasoline pollution; reusing; oil spills.

1. Đặt vấn đề

Trần dầu là sự giải phóng hydrocarbon dầu mỏ lỏng vào môi trường do các hoạt động khai thác, lưu trữ, vận chuyển và sử dụng xăng dầu của con người. Trần dầu không chỉ ảnh hưởng tiêu cực đến nền kinh tế mà còn gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường sinh thái. Bên cạnh lượng dầu tràn do sự cố rò rỉ hay tai nạn gây ra, hoạt động tàu thuyền khi cập cảng để bốc xếp hàng hoá cũng phát sinh nhiều nước thải nhiễm dầu. Nước làm mát máy nhiễm dầu cũng đổ trực tiếp ra khu cảng neo đậu, làm ảnh hưởng đến chất lượng nước bề mặt tại các khu cảng.

Theo các tính toán, trong điều kiện tĩnh, vệt dầu có ánh sáng bạc ứng với lớp dầu dày 0,076 μ m thì lượng dầu lan tỏa trên diện tích mặt nước là 0,7 lít/ha. Khi vệt dầu có vết màu với lớp dầu dày 0,15 μ m thì lượng dầu lan tỏa trên diện tích mặt nước là 1,5 lít/ha [1]. Bằng cách quan sát bề dày của vầng dầu và màu sắc của chúng trên mặt nước, người ta có thể ước tính khối lượng dầu đã tràn. Lớp vầng dầu càng mỏng thì khả năng thu gom hay làm sạch càng khó khăn.

Đã có nhiều giải pháp kỹ thuật được đề xuất và sử dụng để phục hồi nước bị ô nhiễm dầu như phương pháp cơ học sử dụng phao vây, bơm hút đến thiết bị phân tách dầu; phương pháp hấp phụ vật lý bằng các vật liệu hấp phụ xốp, đốt tại chỗ hay sử dụng chất phân tán và phân hủy sinh học [2]. Trong số các kỹ thuật nêu trên, giải pháp hấp phụ vật lý là một kỹ thuật phổ biến, đơn giản và hiệu quả nhất. Các chất hấp phụ được sử dụng để làm sạch dầu trong nước có thể chia thành 3 nhóm điển hình: sợi tổng hợp, sợi tự nhiên và khoáng chất vô cơ. Sợi tổng hợp như polyurethane, polypropylene và butylrubber [3, 4, 5] đã được sử dụng rộng rãi do đặc tính kỵ nước. Tuy nhiên, sự phân hủy chậm của chúng là một bất lợi lớn và xử lý không triệt để được dầu.

Sợi tự nhiên thường có khả năng hấp phụ tương đối thấp và chủ yếu là chất ưa nước, ví dụ: mùn cưa, rơm rạ [4], bắp ngô, bã mía, vỏ chuối [6], sợi bông và sợi len [7, 8]. Các khoáng chất vô cơ như đất sét, zeolit đều có khả năng hấp phụ thấp.

Để có thể xử lý một cách hiệu quả vết dầu trên mặt nước, vật liệu phải có các tính chất quan trọng sau đây: (i) Hấp phụ chọn lọc dầu trong hệ dầu-nước, tức là phải có tính chất kỵ nước, ưa dầu; (ii) Có khối lượng riêng nhỏ để có thể nổi lên mặt nước; (iii) Có thể tách được dầu khỏi vật liệu bằng phương pháp đơn giản; (iv) Tái sử dụng được nhiều lần và khả năng hấp phụ đạt từ 5 [9] hoặc 6 lần [10] trở lên thì vật liệu đó có khả năng thương mại. Vật liệu trên cơ sở nano cacbon đã, đang được nghiên cứu và đưa vào ứng dụng thực tế vì có khả năng đáp ứng đầy đủ các yêu cầu này.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên vật liệu, thiết bị và dụng cụ

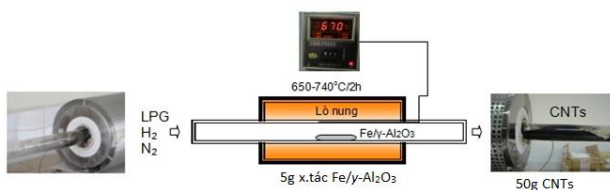
Nguyên vật liệu gồm có: Bình khí LPG, loại 13 kg, áp suất 5,5 kg/cm²; bình khí H₂, loại 47 kg, áp suất 200 kg/cm²; bình khí N₂, loại 47 kg, áp suất 200 kg/cm²; xúc tác Fe/ γ -Al₂O₃, xăng A95, dầu kerosene (KO) và dầu DO.

Thiết bị, dụng cụ: Hệ thống lò nung kiểu ống với vùng nhiệt độ làm việc từ 0 – 1.000°C, thiết bị điều khiển lưu lượng dòng và tín hiệu nhiệt tự động; ống tiêm (xy lanh) y tế loại 5 ml và máy ép.

2.2. Quy trình tổng hợp CNTs và hấp phụ xăng dầu

2.2.1. Quy trình tổng hợp CNTs

Quy trình tổng hợp CNTs [11] được minh họa theo sơ đồ Hình 1, bao gồm: lò phản ứng dạng ống, ống phản ứng bằng Quartz cùng với các hệ thống điều khiển nhiệt độ và lưu lượng.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp cacbon nano ống

Mô tả quá trình tổng hợp: Lấy 5 g xúc tác Fe/γ-Al₂O₃ cho vào thuyền sứ và đặt vào giữa tâm lò nung. Sau 1 giờ khử xúc tác ở nhiệt độ 500°C bằng dòng khí H₂, hỗn hợp khí có thành phần thể tích là 31 % LPG và 69 % H₂ được đưa qua thiết bị với vận tốc dòng 3,2 cm/phút và nâng dần nhiệt độ đến nhiệt độ tổng hợp là 710°C [12] với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút. Sau 2 giờ tổng hợp, khoảng 50 g CNTs hình thành sẽ được làm nguội bằng dòng khí N₂ đến nhiệt độ phòng.

2.2.2. Quy trình hấp phụ xăng dầu

Việc nghiên cứu khả năng hấp phụ xăng dầu bằng CNTs được thực hiện theo quy trình đã được Fan Z và cộng sự đề nghị [13] qua các bước sau:

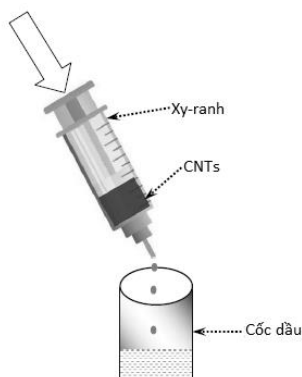
- Cho 0,2 g CNTs vào ống tiêm y tế (5 ml), sau đó thêm các sản phẩm xăng dầu (xăng A95, dầu lửa và dầu Diesel) vào và giữ trong 30 phút.

- Ống xy lanh được treo thẳng đứng trong 30 phút để lượng dầu dư thừa không bị hấp phụ thoát ra hết, như được mô tả trên Hình 2.

Việc thu hồi dầu hấp phụ từ CNTs để tái sử dụng vật liệu CNTs được thực hiện bằng 2 phương pháp: Phương pháp ép piston và phương pháp đốt cháy sản phẩm xăng dầu đã hấp phụ:

- Phương pháp ép piston của ống tiêm y tế dưới áp suất 3 bar cho đến khi không còn dầu chảy xuống. Khả năng hấp phụ (q) của CNTs được tính bằng công thức: $q = m/M$, trong đó m là khối lượng của dầu hấp phụ và M là khối lượng ban đầu của CNTs. Quá trình được lặp lại nhiều lần để xác định hiệu suất cũng như mức độ tái sử dụng của CNTs.

- Phương pháp nhiệt cũng được sử dụng để so sánh hiệu quả thu hồi và tái sử dụng của CNTs. Sau khi hấp phụ dầu, tổng khối lượng của CNTs và dầu là m₁. Sau đó, đốt hỗn hợp ở môi trường tự nhiên đến khi hết cháy, khối lượng còn lại là m₂. Khối lượng của dầu hấp phụ được tính bằng m₁-m₂. Quá trình này cũng được lặp lại nhiều lần để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu.

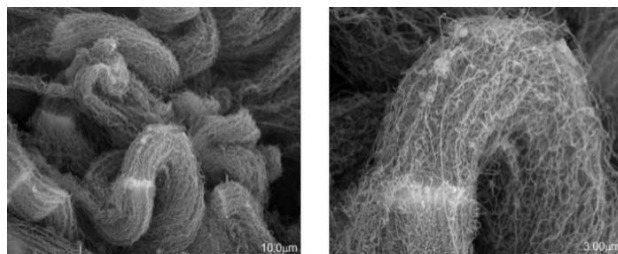


Hình 2. Dụng cụ xy lanh dùng ép tách dầu ra khỏi CNTs

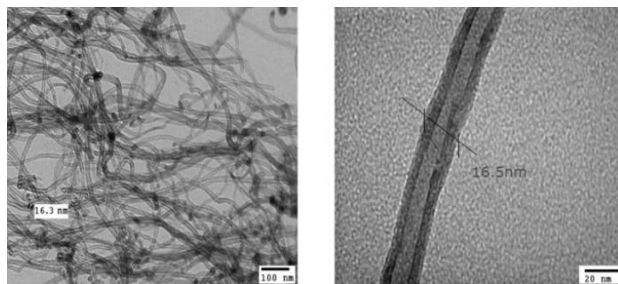
3. Kết quả nghiên cứu và bình luận

3.1. Khảo sát đặc trưng của CNTs

Kết quả phân tích CNTs bằng kính hiển vi điện tử quét-SEM (Hình 3) và truyền qua-TEM (Hình 4) cho thấy, cacbon nano hình thành là cacbon nano dạng ống, có tính ổn định cao, không có cacbon vô định hình với đường kính ngoài 16,5 nm. Bề mặt riêng của mẫu CNTs đo được bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt N₂ ở 77°K và xử lý số liệu theo lý thuyết BET là S_{BET} = 190 m²/g.

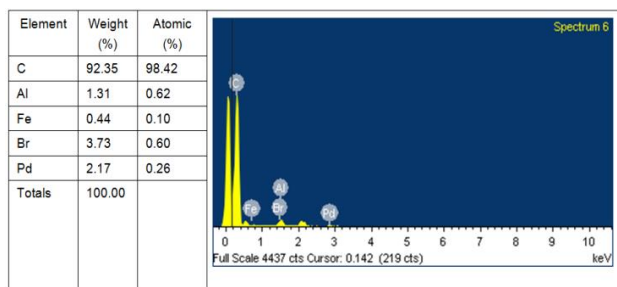


Hình 3. Ảnh SEM CNTs với độ phóng đại 5.000 và 15.000 lần



Hình 4. Ảnh TEM CNTs với độ phóng đại 25.000 và 150.000 lần

Để khảo sát hàm lượng cacbon, kim loại Fe và Al trong mẫu CNTs thu được, nhóm tác giả tiến hành phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Kết quả được thể hiện trên Hình 5.



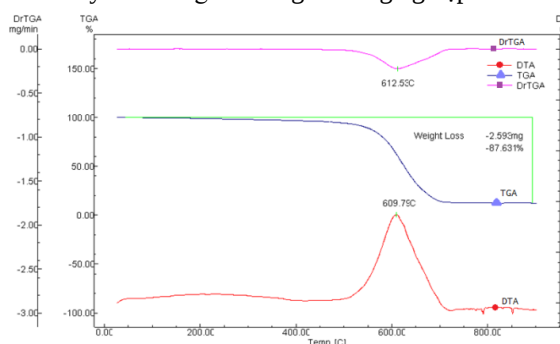
Hình 5. Phổ tán sắc EDX của CNTs

Các kết quả trên Hình 5 cho thấy, sản phẩm CNTs sau khi tổng hợp có hàm lượng cacbon cao, chiếm 92,3 % về khối lượng và 98,4 % theo nguyên tử. Trong khi đó, hàm lượng Fe và Al lần lượt là 0,44 % và 1,31 % theo khối lượng; 0,1 % và 0,62 % tính theo nguyên tử.

Kết quả nghiên cứu đặc trưng vật liệu CNTs bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng trường - TGA (Hình 6) cho thấy, trong môi trường không khí, vật liệu CNTs bắt đầu bị đốt cháy ở nhiệt độ khoảng 500°C với vị trí đỉnh pic ở 610°C. Đây chính là cơ sở để nhóm tác giả đề xuất phương pháp thu hồi CNTs để tái sử dụng bằng phương pháp đốt dầu bị hấp phụ.

Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy rằng hiệu suất tổng hợp CNTs từ LPG xúc tác Fe/γ-Al₂O₃ là 10 lần, cao hơn

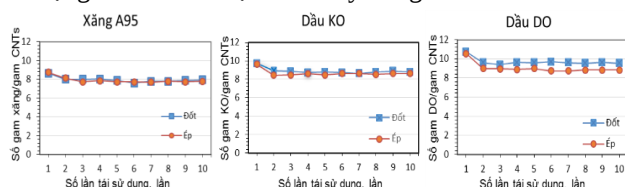
hiều so với khi tổng hợp CNTs từ LPG với xúc tác Ni/Zeolit là 2 lần [14]. Hiệu suất tổng hợp CNTs cao cũng là một điều kiện cần thiết để triển khai các ứng dụng của vật liệu nano cacbon này vào trong đời sống và công nghiệp.



Hình 6. Giải đồ TGA của vật liệu CNTs trong môi trường không khí

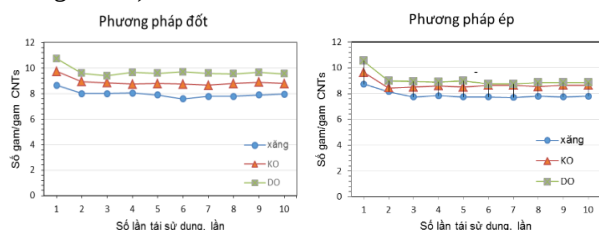
3.2. Ảnh hưởng của các loại dầu đến khả năng và số lần hấp phụ của CNTs

Khả năng hấp phụ và tái sử dụng của CNTs khi hấp phụ xăng A95, dầu KO và DO được thực hiện bằng phương pháp ép và phương pháp đốt. Khả năng hấp phụ dầu và số lần tái sử dụng của CNTs được trình bày trong Hình 7 và Hình 8.



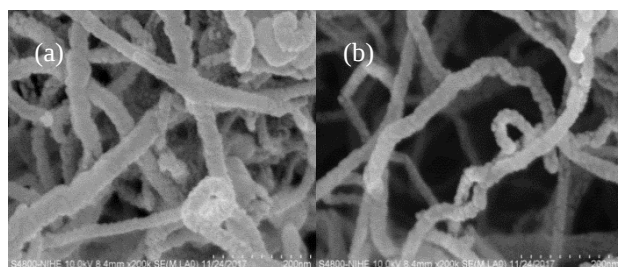
Hình 7. Khả năng hấp phụ từng loại nhiên liệu theo phương pháp ép và phương pháp đốt

Các kết quả trên Hình 7 cho thấy, khả năng hấp phụ xăng A95 và dầu KO theo phương pháp đốt và ép gần giống nhau, đạt khoảng 9 - 10 g xăng, KO/1 g CNTs (gấp 9 - 10 lần) trong lần hấp phụ đầu tiên và ổn định ở các giá trị từ 8 - 8,5 lần ở các lần hấp phụ sau. Đối với DO, khả năng hấp phụ của CNTs đạt đến 11 lần trong lần hấp phụ đầu và phương pháp đốt có dung lượng hấp phụ cao hơn so với phương pháp ép khi vật liệu CNTs được tái sử dụng: 9,5 lần so với 8,5 lần. Theo phương pháp ép, kết quả này cao hơn so với nghiên cứu của Huie Liu và cộng sự (~5 g xăng/dầu/1g CNTs) [15].



Hình 8. Khả năng hấp phụ xăng dầu của CNTs tái sử dụng theo phương pháp đốt và phương pháp ép

Các kết quả trên Hình 8 cho thấy, với việc tăng số lần tái sử dụng, khả năng hấp phụ xăng dầu của CNTs giảm và có xu hướng ổn định dần. Mức độ hấp phụ dầu tăng dần từ xăng A95 đến dầu KO rồi đến DO (A95<KO<DO). Sự thay đổi cấu trúc tế vi của CNTs trước, sau quá trình ép và đốt để loại bỏ dầu hấp phụ được phân tích bằng ảnh SEM như trình bày ở Hình 9.

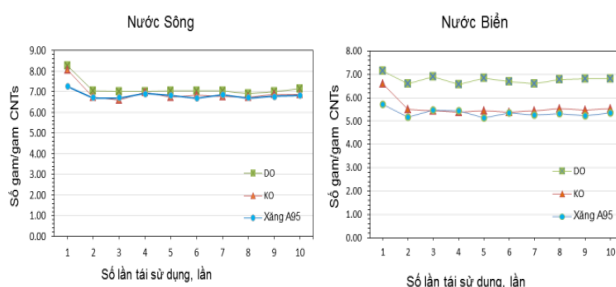


Hình 9. Phân tích SEM mẫu CNTs hấp phụ xăng A95 sau khi ép (a) và đốt (b)

Kết quả ở Hình 9 cho thấy, khi sử dụng phương pháp ép, khoảng cách giữa các ống sát gần nhau hơn (Hình 9a) so với mẫu đốt (Hình 9b). Cấu trúc hình học ống cacbon nano của cả hai mẫu ép và đốt vẫn không thay đổi.

3.3. Ảnh hưởng của độ cứng tổng (Ca²⁺ và Mg²⁺) của nước sông và nước biển đến khả năng và số lần hấp phụ

Kết quả phân tích độ cứng tổng của nước sông (mẫu lấy tại sông Cẩm Lệ có độ mặn 0,2 ‰) và nước biển (mẫu lấy tại vịnh Đà Nẵng có độ mặn 30 ‰) có độ cứng tổng (theo Ca²⁺ và Mg²⁺) lần lượt là 30 mg/l và 5.800 mg/l. Khi hàm lượng ion Ca²⁺ và Mg²⁺ trong nước khác nhau thì khả năng hấp phụ xăng dầu của CNTs cũng khác nhau và được trình bày trên Hình 10.



Hình 10. Ảnh hưởng của độ cứng tổng đến khả năng hấp phụ xăng dầu

Các kết quả trên Hình 10 cho thấy, mức độ hấp phụ xăng A95, dầu KO, DO trong môi trường nước sông gần như nhau và đạt khoảng 7 lần. Trong khi đó, ở môi trường nước biển, mức độ hấp phụ xăng A95, dầu KO gần như nhau và đạt khoảng 5,5 lần, thấp hơn so với dầu DO đạt khoảng 6,8 lần. Qua đó cho thấy, khả năng hấp phụ xăng dầu trong môi trường sông lớn hơn môi trường biển. Nguồn nước có độ cứng càng cao thì khả năng hấp phụ xăng dầu của vật liệu CNTs càng giảm. Điều này có thể là do các ion kim loại có trong nước bị hấp phụ và chiếm chỗ bề mặt hoạt động của CNTs, làm giảm khả năng hấp phụ xăng dầu.

Môi trường nước sông và biển làm giảm khả năng hấp phụ xăng dầu của CNTs so với mẫu trắng ban đầu từ 20% đến 35%.

4. Kết luận

Vật liệu CNTs được tổng hợp từ nguồn cacbon là LPG với xúc tác Fe/γ-Al₂O₃ có cấu trúc ổn định, đường kính ngoài của ống trung bình là 16,5 nm, bề mặt riêng S_{BET} = 190 m²/g là vật liệu tiềm năng để ứng dụng trong xử lý dầu tràn. Khả năng hấp phụ dầu và tái sử dụng của vật liệu CNTs bằng các phương pháp ép và đốt đã được nghiên

cứ cho thấy khả năng hấp phụ dầu cao (9 - 11 lần) và ổn định khi tái sử dụng (8 - 8,5 lần). Trong môi trường nước thực tế (nước sông và nước biển), khả năng hấp phụ dầu của CNTs giảm khi độ cứng tổng hay độ mặn của nguồn nước cao. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ vẫn ổn định ở mức cao, đạt giá trị từ 5,5 - 7 lần so với khối lượng của CNTs ban đầu.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả bài báo xin cảm ơn Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng đã tài trợ cho nghiên cứu này qua đề tài cấp cơ sở mã số: T2017-02-70.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, 4th ed. New York, McGraw-Hill, 2003.
- [2] Cheng M., Gao Y., Guo X., et al, “A functionally integrated device for effective and facile oil spill cleanup”, *Langmuir*, 27(12), 2011, pp. 7371-7375.
- [3] Duong H. T. T., Burford R. P., “Effect of foam density, oil viscosity and temperature on oil sorption behavior of polyurethane”, *Journal of Applied Polymer Science*, 99(1), 2006, pp 360-367.
- [4] *Use of sorbent materials in oil spill response*, The International Tanker Owners Pollution Federation Limited, UK, 2012.
- [5] Ceylan D., Dogu S., Karacik B., et al, “Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater”, *Environmental Science & Technology*, 43(10), 2009, pp. 3846-3852.
- [6] G. Alaa El-Din, A.A. Amer, G. Malsh, M. Hussein, “Study on the use of banana peels for oil spill”, *Alexandria Engineering Journal*, doi: 10.1016/j.aej.2017.05.020, 2017.
- [7] Radetic M M, Jovic D M, Jovancic P M, et al, “Recycled wool-based nonwoven material as an oil sorbent”, *Environmental Science & Technology*, 37(5), 2003, pp. 1008-1012.
- [8] Radetic M., Ilic V., Radojevic D., et al, “Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water”, *Chemosphere*, 70(3), 2008, pp. 525-530.
- [9] *World Catalogue of Oil Spill Response Products*, 1997-1998.
- [10] M. Saito, N. Ishii, S. Ogura, S. Maemura, and H. Suzuki, “Development and water tank tests of Sugi Bark sorbent”, *Spill Science & Technology Bulletin*, 8 (5-6), 2003, 475-482.
- [11] Huỳnh Anh Hoàng, Nguyễn Đình Lâm, “Nghiên cứu đề xuất quy trình tổng hợp cacbon nano bằng phương pháp phân hủy xúc tác các hợp chất chứa cacbon trong điều kiện Việt Nam”, *Tạp chí Khoa học và Phát triển, Sở Khoa học và Công nghệ thành phố Đà Nẵng*, 2005
- [12] Huỳnh Anh Hoàng, Nguyễn Hữu Phú, Trần Châu Cẩm Hoàng, Nguyễn Đình Lâm, “Tối ưu hóa quá trình tổng hợp cacbon nano ống từ LPG”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng*, Tập 38, 2010, trang 52-59.
- [13] Fan Z, Yan J, Ning G, et al, “Oil sorption and recovery by using vertically aligned carbon nanotubes”, *Elsevier Ltd. Carbon*, 48(14), 2010, pp. 4197-4200, doi:10.1016/j.carbon.2010.07.002.
- [14] Apisit S., Paranchai P., “Preparation of carbon nanotubes by nickel catalyzed decomposition of LPG”, *The Kasetsart Journal*, Vol. 35, No. 3, 2001, pp. 354-359.
- [15] Tao Liu, Shuang Chen, Huie Liu, “Oil Adsorption and Reuse Performance of Multi-Walled Carbon Nanotubes”, *Science Direct, Procedia Engineering*, 102, 2015, pp. 1896 – 1902.

(BBT nhận bài: 28/11/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 07/12/2017)