

Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp thụ VOC và kiểm soát mùi ứng dụng trong ngành công nghiệp sơn

Lê Cao Chiến¹, Lê Thị Song¹, Trần Thị Phương Thúy¹, Nguyễn Huy Biền¹, Nguyễn Hồng Quang¹, Nguyễn Thị Tâm¹, Vũ Thị Minh Hồng²

¹TT. Thiết bị, Môi trường & An toàn Lao động - Viện Vật liệu Xây dựng

²Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Mở - Địa chất

TỪ KHOÁ

Phát thải VOC
Kiểm soát mùi
Dung môi sơn
Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi
Hấp thụ VOC

TÓM TẮT

Phương pháp thu giữ và xử lý VOC là chìa khóa để bảo vệ môi trường sinh thái, nâng cao sức khỏe con người và đạt được sự phát triển bền vững. Hiện tại, có hai cách thức xử lý VOC: kỹ thuật phá hủy và thu hồi. Các công nghệ để tiêu hủy VOC chủ yếu bao gồm quá trình oxy hóa nhiệt hoặc xúc tác, phân hủy sinh học, và phương pháp plasma. Những công nghệ này chuyển đổi VOC thành carbon dioxide và nước, chủ yếu thông qua phương pháp vật lý hoặc phản ứng hóa học. Các kỹ thuật thu hồi bao gồm hấp thụ, hấp phụ, và ngưng tụ. Các phương pháp này làm giàu hoặc tách VOC bằng phương pháp vật lý hoặc hóa học. Phương pháp hấp thụ được sử dụng rộng rãi trên thế giới do tính đơn giản, an toàn, khả năng tái chế, tiêu thụ năng lượng thấp, và khả năng cạnh tranh về giá tốt. Bên cạnh đó, điều quan trọng nhất trong quá trình hấp thụ là việc lựa chọn chất hấp thụ thích hợp nhất để xử lý VOC. Các dung dịch được sử dụng để loại bỏ VOC bao gồm nước, rượu và ketone hoặc hydrocarbon ít bay hơi. Tuy nhiên, những chất hấp thụ này có nhiều nhược điểm như khả năng hấp thụ thấp, khả năng tái chế kém, độ ăn mòn cao, và có xu hướng gây ô nhiễm thứ cấp. Bài viết này trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo hệ nhũ tương dầu trong nước để hấp thụ VOC và kiểm soát mùi trong ngành công nghiệp sơn.

KEYWORDS

VOC emissions
Odor control
Paint solvents
Volatile organic compounds
Adsorption

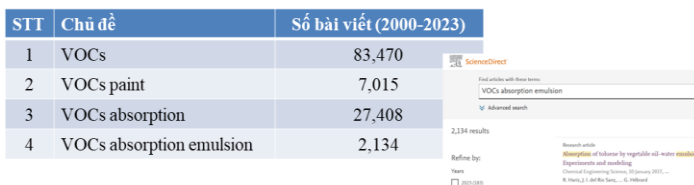
ABSTRACT

The method of capturing and processing VOCs is the key to protecting the ecological environment, improving human health and achieving sustainable development. Currently, there are two ways to process VOCs: destruction and recovery techniques. Destruction techniques mainly include thermal or catalytic oxidation, biological degradation, and plasma methods. These technologies convert VOCs into carbon dioxide and water, mainly through physical or chemical reactions. Recovery techniques include absorption, adsorption, and condensation. These methods enrich or separate VOCs through physical or chemical means. Absorption is widely used worldwide due to its simplicity, safety, recyclability, low energy consumption, and competitive pricing. However, the most important thing in the absorption process is to choose the most suitable absorbent to treat VOCs. The solutions used to remove VOCs include water, alcohol and ketones or less volatile hydrocarbons. However, these absorbents have many disadvantages such as low absorption capacity, poor recyclability, high corrosiveness, and a tendency to cause secondary pollution. This article presents research results on the development of oil-in-water emulsion systems for VOC absorption and odor control in the paint industry.

1. Giới thiệu

Khí thải buồng phun sơn đi qua một hệ thống rửa khí. Nước được sử dụng rộng rãi làm chất hấp thụ các VOC ưa nước [1] và dầu được sử dụng cho các VOC kỵ nước. Chất hấp thụ sử dụng là nước thì có nhược điểm là các Hydrocarbon chẳng hạn như toluene, có thể bị giải phóng trong vài phút; trong khi đó, glycoethers, như butyl cellosolve và butyl carbitol và aminoketone, như n-methyl-2-pyrrolidinone, vẫn có thể tồn tại lâu dài trong nước. Phương pháp hấp thụ sử dụng chất lỏng hữu cơ có điểm sôi cao như dầu hỏa, có nhiều ưu điểm như có khả năng sử dụng dung môi đã hấp thụ VOC làm nhiên liệu, tăng hiệu quả

thu hồi và tái sử dụng chất hấp thụ VOC. Tuy nhiên hiệu quả của phương pháp xử lý này không cao do chi phí đắt, khó rửa bằng nước và dung môi bám dính vào thiết bị rất khó xử lý.



Hình 1. Thống kê các công trình nghiên cứu công bố về VOC giai đoạn 2000-2023.

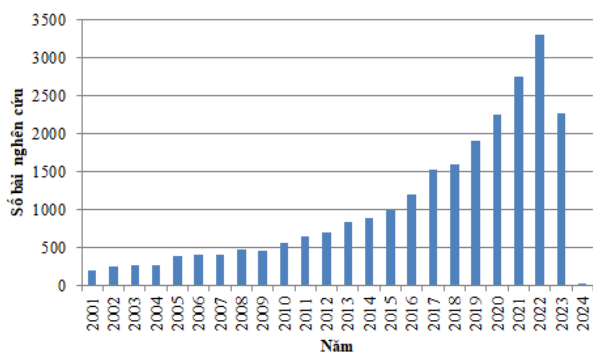
*Liên hệ tác giả: lecaochien@gmail.com

Nhận ngày 15/08/2023, sửa xong ngày 10/11/2023, chấp nhận đăng 14/11/2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.01.2024.637>

Từ năm 1980, Patent US4265642A đề cập đến phương pháp loại bỏ VOC từ buồng phun sơn và hệ thống sấy sơn bằng dòng dung dịch chứa nhũ tương dầu trong nước hoặc chất hoạt động bề mặt hoặc than hoạt tính dạng bột [2]. Trong đó nhũ tương dầu trong nước, dầu hydrocacbon chiếm từ khoảng 0.5% đến 20% theo khối lượng và chất hoạt động bề mặt hệ sulfonat dầu mỏ để hấp thụ xử lý các khí VOC bao gồm axeton, metyletyl xeton, toluen, xylen, benzen, etyl axetat và hỗn hợp của chúng.

Tổng hợp nghiên cứu của nhóm tác giả về chủ đề nghiên cứu đã công bố liên quan tới VOC trên toàn thế giới cho thấy những công bố về hấp thụ VOC chiếm tới 33% trong tổng số các bài nghiên cứu về VOC trong hơn 20 năm trở lại đây. Sự gia tăng liên tục của các công trình nghiên cứu theo từng năm (Hình 2) cho thấy vai trò cần thiết và sức thu hút các nhà khoa học trên thế giới vào chủ đề nghiên cứu về hấp thụ và xử lý VOC hiện nay. Việc sử dụng nhũ tương nước/dầu là một giải pháp thay thế giúp giảm nhu cầu năng lượng và đầu tư ban đầu vào thiết bị, đồng thời làm tăng diện tích bề mặt có sẵn để trao đổi khí-lỏng và lượng VOC có thể được xử lý [3]. Dumont và cộng sự đã sử dụng nhũ tương nước/dầu silicon để hấp thụ dimethylsulphide (DMS), dimethyldisulphide (DMDS) và toluene.



Hình 2. Biểu đồ phân tích số công trình công bố về hấp thụ VOC.

Hariz và cộng sự nghiên cứu sự hấp thụ ngược dòng liên tục của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) bằng nhũ tương dầu-nước. Quá trình này cho phép xử lý VOC ưa nước và kỵ nước trong nước thải dạng khí phát ra từ các ngành công nghiệp chế biến thực phẩm hoặc hóa chất. Toluene được chọn là chất gây ô nhiễm trong nghiên cứu này vì tính kỵ nước của nó và được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp hóa chất. Là dung môi hữu cơ hấp thụ VOC, dầu hướng dương được đề xuất cho quá trình xử lý nhằm giảm tác động đến môi trường. Dầu hấp thụ được lựa chọn vì khả năng hấp thụ tốt, ổn định hóa học và ổn định nhiệt và chi phí thấp [4]. Kết quả thí nghiệm cho thấy dầu thực vật có hàm lượng axit béo không bão hòa đơn cao, chẳng hạn như HOSO (86,3% axit oleic), có khả năng hấp thụ tốt đối với toluen. Những loại dầu này có trọng lượng phân tử cao, mang lại cho chúng sự ổn định nhất định dưới dạng dung môi và đặc tính ái lực với toluen.

Năm 2021, nghiên cứu của Li và cộng sự đã khám phá một quá trình hấp thụ và giải hấp bằng cách sử dụng N, N - dimethylcyclohexylamine

(CyNMe₂) làm dung môi ưa nước có thể chuyển đổi (Switchable-hydrophilicity solvent - SHS) để hấp thụ toluene. Kết quả cho thấy so với các chất hấp thụ thông thường, CyNMe₂ thể hiện hiệu suất hấp thụ toluen vượt trội. Hiệu quả giải hấp toluene từ CyNMe₂ lên đến 94 % đạt được bằng cách thổi bọt khí CO₂ ở 25 °C, và hiệu suất tách CyNMe₂ khỏi nước lên đến 90 % đạt được bằng cách thổi khí N₂ ở 60 °C. Ngay cả sau năm chu kỳ hấp thụ-giải hấp, khả năng hấp thụ toluene của CyNMe₂ tương đương với khả năng hấp thụ của chất hấp thụ mới, cho thấy rằng CyNMe₂ vẫn giữ được khả năng hấp thụ của nó.

Zhang và cộng sự đã nghiên cứu chất hấp thụ phức tạp mới bao gồm polyetylen glycol 200 (PEG200) và chất lỏng ion (ILs) được điều chế để hấp thụ các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi như dichloromethane và benzen. Kết quả cho thấy, độ hấp thụ của chất hấp thụ phức hợp [HMIM][Cl]-PEG200 đối với DCM là 85,46% trong 5 phút đầu tiên và 87,15 % đối với benzen [5].

Năm 2022, Margaux Lhuissier nghiên cứu xử lý khí ô nhiễm tổng hợp có chứa bảy hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) bằng cách sử dụng một mô hình thí điểm trong điều kiện công nghiệp thực tế. Quá trình kết hợp sự hấp thụ VOC trong dầu silicon (PolyDiMethylSiloxane, tức là PDMS). Hiệu suất xử lý VOC hiệu quả trong toàn bộ thử nghiệm, tương ứng với 10 chu kỳ tái tạo PDMS. Việc phân tích hàm lượng của pha nước và PDMS đã xác nhận rằng VOC đang dần bị phân hủy cho đến khi khoáng hóa [6].

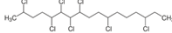
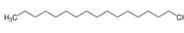
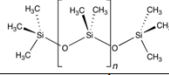
Tuy nhiên, tại Việt Nam hầu như chưa có công bố nào về xử lý VOC với qui mô công nghiệp, đặc biệt là trong lĩnh vực sản xuất và sử dụng sơn. Do đó vấn đề xử lý mùi và VOC trong các nhà máy sản xuất công nghiệp đặc biệt là các nhà máy sản xuất và sử dụng sơn là một yêu cầu cần thiết và cấp bách hiện nay tại Việt Nam.

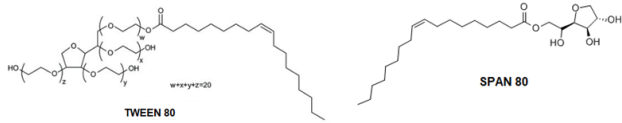
2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Chế phẩm hấp thụ mùi và VOC trong khí được nghiên cứu là nhũ tương dầu trong nước. Thành phần dầu sẽ ưu tiên hấp thụ VOC không phân cực trong khi nước được sử dụng để hấp thụ VOC phân cực. Nước là dung môi rẻ tiền và thường được sử dụng trong các hệ thống rửa khí để loại bỏ bụi trong các hệ thống xử lý khí công nghiệp. Dầu được lựa chọn trong nghiên cứu này là các loại dầu có nhiệt độ bay hơi cao với các tính chất lý hóa được đưa ra trong Bảng 1 sau đây:

Bảng 1. Tính chất lý hóa của các loại dầu được lựa chọn.

Đặc tính	Chlorinated Paraffin 52	Paraffin oil	Silicon AK 350
Cấu trúc hóa học			
Trạng thái vật lý	Lỏng màu vàng nhạt, không mùi, không hòa tan trong nước	Lỏng trong suốt, không màu, không mùi, không hòa tan trong nước	Lỏng trong suốt không màu, không mùi, không hòa tan trong nước
Chiều dài mạch	C14-C17	C18-C30	70-100
Tỷ trọng	1.270 g/cm ³	0.850 g/cm ³	0.970 g/cm ³
Độ nhớt	1800-1900 cP	100-140 cP	300-350 cP
Độ pH	6.0-6.5	7.0-9.0	5.0-7.0
Điểm sôi	>400°C	>300°C	>315°C



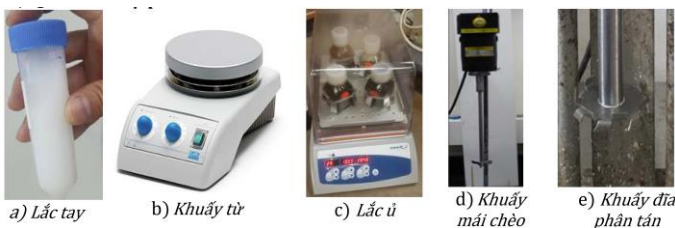
a) Cấu trúc hóa học của Tween 80 b) Cấu trúc hóa học của Tween 80
Hình 3. Cấu trúc hóa học của các chất hoạt động bề mặt.

Với bất kỳ tương hệ nhũ tương thuận hay nghịch nào đều có một phần nhỏ hạt nhũ ở dạng là dầu trong nước đối với hệ nghịch (nước trong dầu) hoặc hạt nhũ ở dạng nước trong dầu đối với hệ thuận (dầu trong nước), chúng được hình thành trong quá trình chế tạo hệ nhũ. Nếu chỉ sử dụng một loại chất nhũ hóa thì độ bền của hệ nhũ tương tạo thành sẽ kém đi rất nhiều do những hạt nhũ này sẽ keo tụ lại và là “mầm” gây sự tách lớp cho cả hệ nhũ. Ngoài ra, đối với hệ nhũ tương dầu trong nước chất nhũ hóa còn có tác dụng như là chất tạo mạng không gian trong pha phân tán là nước tạo cho hệ nhũ tương có độ nhớt nhất định làm cho độ bền của hệ nhũ tương sẽ ổn định hơn. Nghiên cứu lựa chọn hệ 2 chất nhũ hóa để chế tạo chế phẩm là các chất nhũ hóa ưa nước TWEEN 80 (HLB = 15) và chất nhũ hóa ưa dầu SPAN 80 (HLB = 4.3);

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp trộn

Năm phương pháp trộn đã được sử dụng trong nghiên cứu này: lắc tay, máy khuấy từ, máy khuấy cánh khuấy mái chèo, máy lắc ú và máy trộn tốc độ cao sử dụng cánh khuấy phân tán.



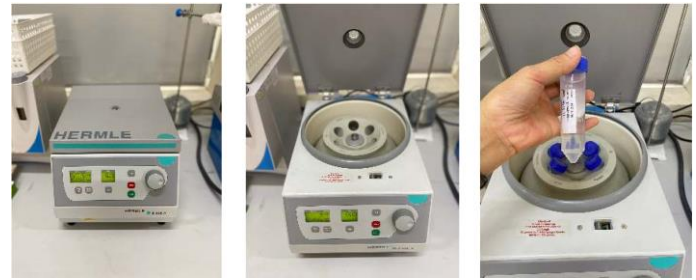
Hình 4. Các phương pháp khuấy trộn được nghiên cứu.

2.2.2. Phương pháp đánh giá sự ổn định

Hai phương pháp đã được sử dụng để nghiên cứu sự ổn định của nhũ tương; kiểm tra trực quan và kiểm tra tăng tốc bằng máy ly tâm.



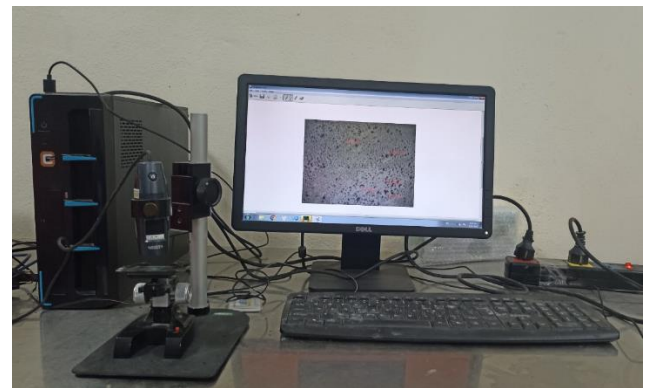
Hình 5. Tính tỷ lệ tách nhũ để đánh giá độ ổn định của chế phẩm.



Hình 6. Máy ly tâm sử dụng trong nghiên cứu độ ổn định của mẫu.

2.2.3. Phân tích hình ảnh hạt nhũ

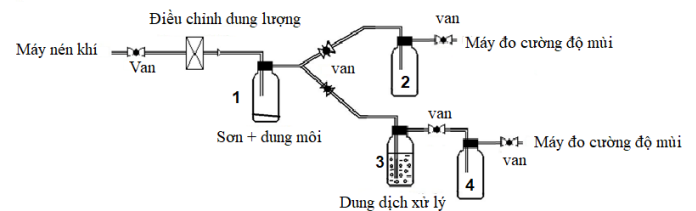
Sử dụng kính hiển vi điện tử, đo lường INSIZE có độ phóng đại từ 200-1000 lần để chụp ảnh hiển vi của hệ nhũ tương nhằm quan sát phân bố hạt mixen trong hệ nhũ tương của chế phẩm nghiên cứu.



Hình 7. Kính hiển vi điện tử đo lường INSIZE.

2.2.4. Đánh giá hiệu quả xử lý VOC và mùi

Mùi là sự kích thích của các tế bào khứu giác với sự có mặt của các hợp chất VOC. Do đó để đánh giá được hiệu quả xử lý VOC của chế phẩm nghiên cứu, hệ thống thiết bị nghiên cứu khả năng xử lý mùi được mô tả trong Hình 4.9. Hỗn hợp sơn và dung môi cần xử lý được chứa trong bình 1, dung dịch xử lý chứa trong bình 3. Khí nén được dẫn vào bình 1 để tạo ra khí VOC, khí VOC không xử lý trong bình 2 sẽ được đo cường độ mùi C₁ bằng máy đo cường độ mùi XP-329IIR. Mờ van để dẫn khí qua bình 3, khí cần xử lý sẽ được hấp thụ vào trong chế phẩm hấp thụ VOC, khí sạch đi ra bình 4 và đo cường độ mùi sau khi hấp thụ C₂. Hiệu suất hấp thụ được xác định là H (%) = 100*(C₁-C₂)/C₁.



Hình 8. Sơ đồ thiết bị đánh giá hiệu quả xử lý của chế phẩm nghiên cứu.

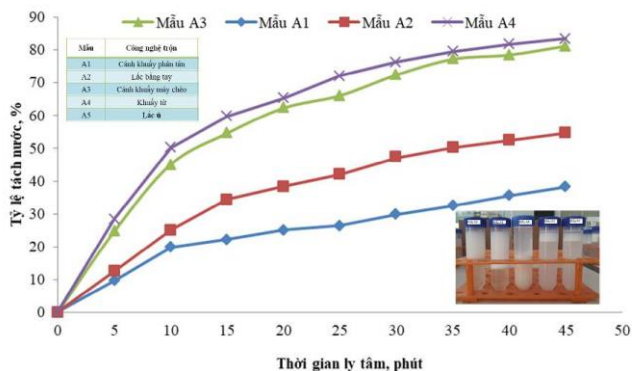


Hình 9. Thiết lập hệ thống thiết bị đo.

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Nghiên cứu phương pháp khuấy trộn

Từ các tài liệu tham khảo và những nghiên cứu sơ bộ, nhóm nghiên cứu đã tiến hành nghiên cứu chế tạo chế phẩm hấp thụ VOC là hệ nhũ tương giữa dầu Chlorinated Paraffin 52, nước và chất nhũ hóa như sau: Khối lượng mẫu thử 1000g; Tỷ lệ dầu:nước = 20:80, sử dụng chất hoạt động bề mặt là TWEEN80 với tỷ lệ sử dụng là 1 %, tốc độ khuấy là 1200 vòng/phút, thời gian khuấy là 60 phút. Tiến hành sử dụng 5 kỹ thuật trộn khác nhau trong nghiên cứu này: lắc tay, khuấy từ, máy lắc ú, máy khuấy cơ học cánh khuấy mái chèo, máy khuấy tốc độ cao cánh khuấy phân tán. Hiệu quả của từng phương pháp được kiểm tra về độ ổn định của nhũ tương thông qua phương pháp tăng tốc quá trình phân tách pha bằng máy ly tâm trong 45 phút ở tốc độ 1000 vòng/phút. Kết quả thử nghiệm độ tách nước sau thời gian ly tâm 45 phút được đưa ra trong Hình 10.



Hình 10. Biểu đồ ảnh hưởng của phương pháp khuấy trộn đến độ ổn định của hệ nhũ.

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp trộn cơ học bằng cánh khuấy phân tán (cánh khuấy dạng răng cửa) là hiệu quả nhất. Do loại cánh khuấy này là loại cánh khuấy dòng chảy xuyên tâm được thiết kế với những thanh khuấy hướng lên xuống đều nhau, mỗi thanh có một góc cắt và cạnh chêm khác nhau, làm tăng khả năng va đập giữa các pha, ...trong hỗn hợp khuấy, giúp hỗn hợp khuấy được tán nhuyễn có tác dụng tạo ra khả năng trộn cắt rất cao làm cho hạt nhũ tương phân tán đồng đều hơn.

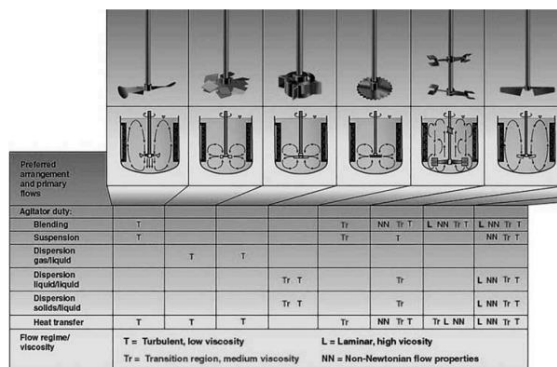
Nhũ tương khuấy bằng máy khuấy từ và máy khuấy cơ học có cánh khuấy chân vịt có tỷ lệ tách sau 45 phút ly tâm đều cao trên 80 %,

do cánh khuấy chân vịt và khuấy từ có hình dạng khá tương đồng nhau và là dạng cánh khuấy dòng chảy hướng trục, dòng chất lỏng được cánh hút vào theo hướng dọc trục, và dòng chảy chuyển động nhanh. Hiệu quả cao trong việc khuấy giữa chất lỏng và chất rắn nổi trên bề mặt.

Tỷ lệ tách nước của nhũ tương được lắc bằng tay cũng khá thấp 54,6%. Lý do cho điều này là bởi vì trộn bằng tay cho phép phần lớn chất lỏng được khuấy động trong khi máy khuấy từ và máy khuấy cơ học cánh khuấy chân vịt chỉ có thể tạo ra sự trộn cục bộ do hướng của cánh khuấy. Chúng chỉ trộn chất lỏng theo hướng cánh khuấy trong bình nhũ hóa. Trộn lắc bằng tay, mặc dù hiệu quả nhưng chỉ có thể được sử dụng để trộn một lượng mẫu rất nhỏ và đòi hỏi nhiều nỗ lực để duy trì việc trộn trong thời gian dài do đó không phù hợp trong sản xuất công nghiệp.

Máy lắc ú không thể tạo ra nhũ tương ổn định vì nó chỉ rung. Bán kính quỹ đạo chuyển động quá nhỏ để cung cấp sự trộn lẫn hoàn toàn giữa hai chất lỏng. Hệ nhũ tương không đồng nhất và tách pha ngay khi dừng lắc.

Kết quả thực nghiệm trên cũng phù hợp với nghiên cứu của Parvizi và cộng sự [7] có đưa ra bảng lựa chọn loại cánh khuấy cho từng mục đích trộn hợp. Trong đó các tác giả có chỉ ra cánh khuấy dạng răng cửa là phù hợp nhất để trộn hợp hệ nhũ tương (lỏng –lỏng) có độ nhớt thấp tới trung bình. Còn cánh khuấy dạng chân vịt chỉ phù hợp phân tán rắn-lỏng chế tạo huyền phù (Hình 11).



Hình 11. Bảng lựa chọn loại cánh khuấy phù hợp với ứng dụng trộn hợp.

Từ kết quả nghiên cứu trên, đề tài lựa chọn kỹ thuật khuấy bằng máy khuấy cơ học sử dụng cánh khuấy phân tán dạng răng cửa để chế tạo hệ nhũ cho các nghiên cứu tiếp theo.

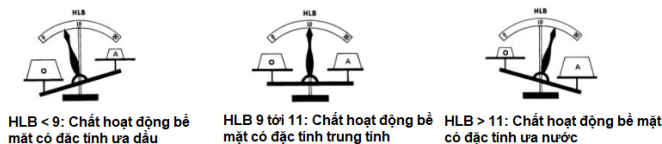
3.2. Nghiên cứu lựa chọn thành phần chất nhũ hóa

Các nghiên cứu về quá trình nhũ hóa thông qua sử dụng hệ thống chỉ số HLB, các nhà khoa học trên thế giới đã chỉ ra rằng tất cả các loại dầu, sáp và các vật liệu khác có khả năng kết hợp thành nhũ tương đều có một chỉ số HLB cần thiết. Chỉ số HLB cần thiết để chế tạo hệ nhũ tương O/W của dầu parafin là $Req.HLB = 10$, dầu silicon là $Req.HLB = 7$ và dầu Chlorinated Paraffin là $Req.HLB = 14$. Điều này có nghĩa là một chất

nhũ hóa, hoặc hỗn hợp của chất nhũ hóa, có HLB tương ứng như trên sẽ tạo ra nhũ tương O/W của loại dầu đó ổn định hơn chất nhũ hóa có giá trị HLB nào khác. Do vậy, đề tài lựa chọn hệ chất nhũ hóa là hỗn hợp của Tween 80 (HLB = 15) và Span 80 (HLB = 4.3). Tỷ lệ của từng thành phần trong hỗn hợp được xác định theo công thức sau:

$$\% (A) = \frac{100 (\text{Req. HLB} - \text{HLB}_B)}{\text{HLB}_A - \text{HLB}_B} \quad (1)$$

$$\% (B) = 100 - \% (A) \quad (2)$$



Hình 12. Tính ưu, kị nước của chất hoạt động bề mặt theo chỉ số HLB.

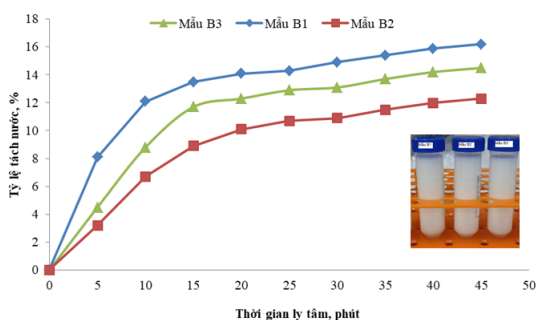
Từ công thức 1 và 2, ta xác định được tỷ lệ chất nhũ hóa ưa nước Tween 80 và chất nhũ hóa ưa dầu Span 80 cho từng loại dầu được liệt kê trong Bảng 2.

Bảng 2. Xác định tỷ lệ thành phần chất nhũ hóa.

Loại dầu	Thành phần hỗn hợp nhũ hóa (%)	
	Tween 80 HLB _A = 15	Span 80 HLB _B = 4.3
Dầu parafin (Req.HLB = 10)	55	45
Dầu Chlorinated Paraffin (Req.HLB = 14)	90	10
Dầu Silicon (Req.HLB = 7)	30	70

Nhóm nghiên cứu tiến hành chế tạo các hệ nhũ bằng máy khuấy cơ học sử dụng cánh khuấy phân tán dạng răng cưa, tốc độ khuấy là 1200 vòng/phút, thời gian khuấy là 60 phút. Mẫu có khối lượng là 1000g; Tỷ lệ dầu:nước = 20:80; Sử dụng 1% hỗn hợp chất nhũ hóa Tween 80 + Span80 với tỷ lệ thành phần phụ thuộc vào loại dầu khảo sát theo Bảng 2 ở trên.

Kết quả thử nghiệm độ tách nước sau thời gian ly tâm 45 phút của hệ nhũ tương nghiên cứu được đưa ra trong Hình 13.



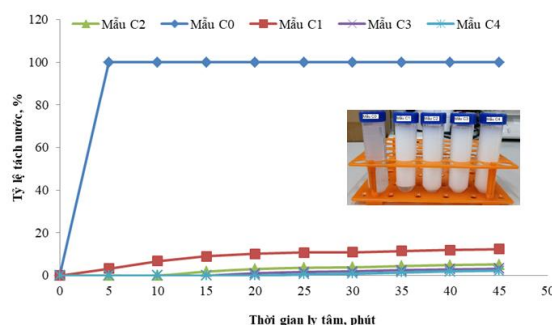
Hình 13. Biểu đồ ảnh hưởng của thành phần chất nhũ hóa đến độ ổn định của hệ nhũ.

Kết quả nghiên cứu cho thấy cả 3 hệ nhũ chế tạo từ 3 loại dầu

đều có tỷ lệ tách nước rất thấp sau ly tâm, hầu như không đáng kể. Việc áp dụng lý thuyết lựa chọn hệ chất nhũ hóa theo chỉ số HLB giúp cho nhanh chóng phát triển được hệ nhũ tương ổn định. Bằng cách trộn hai chất nhũ hóa, chúng ta có thể ra HLB chính xác mình cần, thay vì cố gắng tìm đúng chất nhũ hóa có HLB yêu cầu. Hơn nữa, có thể điều chỉnh pha trộn chất nhũ hóa để phù hợp với dầu hoặc các hoạt chất khác, thay vì phải giới hạn hoặc điều chỉnh thành phần phù hợp với chất nhũ hóa. Bên cạnh đó, khi so với Dầu Parafin thông thường thì dầu parafin clo hóa có độ ổn định nhiệt và tính chất cao hơn; Còn so với dầu Silicon thì dầu Parafin clo hóa có giá thành rẻ hơn. Nên nhóm nghiên cứu lựa chọn dầu parafin clo hóa để tối ưu về mặt chất lượng và giá thành sản phẩm. Đồng thời có tính chất phù hợp mục tiêu nghiên cứu phù hợp với điều kiện thực tế tại Việt Nam.

3.3. Nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ chất nhũ hóa

Tiến hành chế tạo các hệ nhũ Dầu Chlorinated Paraffin: khối lượng mẫu là 1000g; Tỷ lệ dầu:nước = 20:80; Sử dụng hỗn hợp chất nhũ hóa Tween 80/Span80 = 90:10. Thay đổi tỷ lệ sử dụng hỗn hợp chất nhũ hóa 0%, 1%, 2%, 3% và 4%. Giữ nguyên các thông số công nghệ: tốc độ khuấy là 1200 vòng/phút, thời gian khuấy là 60 phút. Kết quả thử nghiệm độ tách nước sau thời gian ly tâm 45 phút của hệ nhũ tương nghiên cứu được đưa ra trong Hình 14.



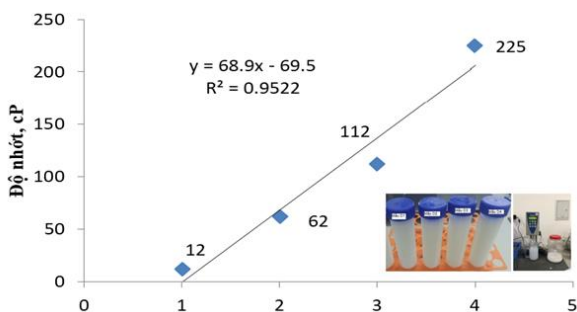
Hình 14. Biểu đồ ảnh hưởng của tỷ lệ chất nhũ hóa đến độ ổn định của hệ nhũ.

Kết quả nghiên cứu trên Hình 14 cho thấy tại nồng độ chất nhũ hóa bằng 0% thì độ ổn định hệ nhũ hóa là không, do hệ không tan lẫn với nhau điều này thể hiện vai trò không thể thiếu của chất nhũ hóa để chế tạo hệ nhũ tương. Ở mức tỷ lệ chất nhũ hóa thấp 1% vẫn có hiện tượng hệ tách nước, cho thấy rằng ở mức chất hoạt động bề mặt nồng độ thấp, nhũ tương không ổn định do không đủ chất hoạt động bề mặt để giảm sức căng bề mặt dầu-nước. Khi tăng tỷ lệ chất hoạt động bề mặt thì độ ổn định cũng tăng lên, do nhiều chất hoạt động bề mặt hấp phụ tại bề mặt phân chia pha giữa pha dầu và pha bên trong ở mức nồng độ chất hoạt động bề mặt cao hơn, do đó tăng cường sức mạnh của sự hấp phụ các lớp và tăng tính ổn định của hệ nhũ. Tỷ lệ sử dụng hệ chất tạo nhũ này phù hợp từ 2-3 %, tại tỷ lệ này hầu như không thấy hiện tượng tách nước sau quá trình ly tâm. Việc tăng tỷ lệ chất hoạt

động bề mặt lên quá cao 3-4 % là không cần thiết, do làm tăng chi phí trong khi không làm tăng hiệu quả ổn định hệ nhũ. Đồng thời việc tăng tỷ lệ chất hoạt động bề mặt cũng vừa làm tăng độ nhớt của nhũ tương và sẽ không thích hợp hơn trong việc hấp thụ VOC vì nó có thể cản trở tốc độ truyền khối do tăng sức cản bề mặt và cản trở phản ứng chất mang-chất tan tại bề mặt tiếp xúc. Điều này cũng phù hợp với nghiên cứu của Jusol và cộng sự [8] đưa ra nồng độ chất hoạt động bề mặt phù hợp là 3 %. Do đó nhóm nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ sử dụng hệ chất nhũ hóa là 3 % (Tween 80/Span80 = 90:10) cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ dầu:nước

Tiến hành chế tạo các hệ nhũ Dầu Chlorinated Paraffin: khối lượng mẫu là 1000g; Sử dụng hỗn hợp chất nhũ hóa với tỷ lệ 3 % có thành phần hỗn hợp Tween 80/Span80 = 90:10. Thay đổi tỷ lệ thành phần dầu:nước là 10/90; 20/80; 30/70; 40/60. Giữ nguyên các thông số tốc độ khuấy là 1200 vòng/phút, thời gian khuấy là 60 phút. Kết quả xác định độ nhớt của hệ nhũ tương tạo thành tại nhiệt độ phòng được đưa ra trong Hình 15.

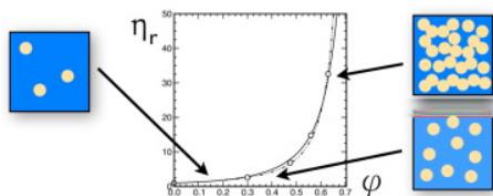


Hình 15. Độ nhớt của hệ nhũ D1-D4.

Kết quả nghiên cứu thể hiện trên Hình 15 cho thấy độ nhớt của hệ nhũ tương tăng tỷ lệ tuyến tính với thể tích của pha dầu khi tỷ lệ dầu tăng lên, phù hợp với mô hình nhiệt động lực học cho hệ keo được đề xuất năm 1906 [9], độ nhớt tương đối của hệ nhũ tỷ lệ tuyến tính với thể tích của pha phân tán V theo công thức sau:

$$\mu_r = 1 + 2.5V. \tag{3}$$

Sự gia tăng độ nhớt của hệ nhũ tương khi tăng thành phần dầu có thể được giải thích bởi khi thể tích pha phân tán tăng, tốc độ kết tụ tăng do entropy tăng bởi các va chạm giữa giọt phân tán, có thể minh họa sự gia tăng độ nhớt như trong Hình 16.

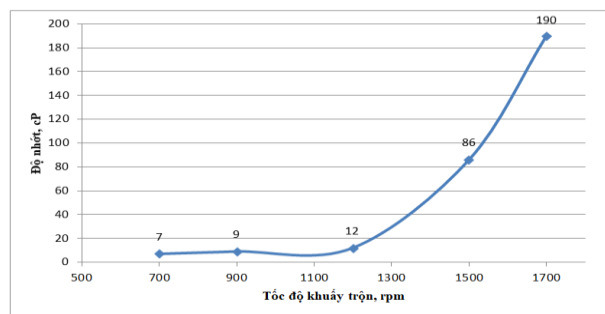


Hình 16. Minh họa sự gia tăng độ nhớt với sự gia tăng thể tích pha dầu [10].

Độ nhớt của dung dịch càng cao thì càng tốn chi phí năng lượng cho bơm để vận chuyển chế phẩm xử lý trong hệ thống. Do đó đề tài lựa chọn tỷ lệ dầu:nước để chế tạo chế phẩm nghiên cứu là dầu:nước=10:90, vừa giảm được độ nhớt chế phẩm, đồng thời tiết kiệm chi phí nguyên liệu. Ngoài ra việc sử dụng ít thành phần dầu hơn sẽ giảm tác động môi trường của chế phẩm nghiên cứu.

3.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến độ nhớt của hỗn hợp

Tiến hành chế tạo các hệ nhũ Dầu Chlorinated Paraffin: Khối lượng mẫu là 1000 g; Tỷ lệ dầu:nước = 10:90; Sử dụng hỗn hợp chất nhũ hóa với tỷ lệ 3 % có thành phần hỗn hợp Tween 80/Span80 = 90:10. Thay đổi tốc độ khuấy trộn 700, 900, 1200, 1500, và 1700 rpm, thời gian khuấy là 60 phút. Kết quả xác định độ nhớt của hệ nhũ tương tạo thành tại nhiệt độ phòng được đưa ra trong Hình 17.



Hình 17. Minh họa sự gia tăng độ nhớt với sự gia tăng thể tích pha dầu [10].

Hình 17 minh họa ảnh hưởng của tốc độ trộn lên độ nhớt của nhũ tương. Việc tăng tốc độ hoặc thời gian trộn có tác dụng tương tự ảnh hưởng đến chất lượng của nhũ tương. Sự gia tăng tốc độ hoặc thời gian trộn có ảnh hưởng tăng nhẹ đến độ nhớt của nhũ tương và tăng tính ổn định của nhũ tương lên đến một mức mong muốn. Sử dụng tốc độ trộn nhỏ hơn hơn 900 vòng/phút và thời gian trộn dưới 7 phút sẽ làm giảm đáng kể chất lượng của nhũ tương. Đối với nhũ tương dầu trong nước với một phần thể tích xác định của dầu và nồng độ chất hoạt động bề mặt xác định, tăng tốc độ và thời gian trộn làm tăng số lượng các giọt nhũ với kích thước nhỏ hơn, gây ra sự gia tăng diện tích tiếp xúc và tương tác giữa các hạt với hạt, do đó làm tăng tính ổn định của nhũ tương. Đồng thời, giảm kích thước của các giọt dầu, tức là pha phân tán, dẫn đến sự gia tăng nhẹ trong độ nhớt của nhũ tương. Các quan sát thu được cho sự gia tăng độ nhớt của nhũ tương do sự gia tăng tốc độ khuấy, mà tạo ra các giọt có kích thước nhỏ hơn, phù hợp với phát hiện của Pal và cộng sự [11]. Khi thể tích của pha phân tán tăng lên, pha liên tục phải trải ra xa hơn để bao phủ tất cả các giọt nhũ. Sự lan rộng ra của pha liên tục này làm tăng khả năng va chạm giữa các giọt, do đó làm giảm ổn định của nhũ tương.

Ở tốc độ trộn cao thì hệ nhũ tương tạo ra có độ ổn định cao hơn, tuy nhiên tốc độ trộn cao thì độ nhớt của chế phẩm tạo ra cũng cao. Do đó nhóm nghiên cứu lựa chọn tốc độ khuấy là 1200 rpm là phù hợp với

các mục tiêu nghiên cứu đề ra.

3.6. Nghiên cứu hiệu suất hấp thụ VOC và xử lý mùi của chế phẩm nghiên cứu

Nhóm nghiên cứu tiến hành chế tạo 3 hệ nhũ tương có khối lượng mẫu là 1000g ở cùng các thông số công nghệ: Tốc độ khuấy 1200 vòng/phút, thời gian khuấy là 60 giờ. Thành phần của 3 hệ chế phẩm nghiên cứu như sau:

- Hệ D1: Sử dụng dầu Chlorinated Paraffin; Tỷ lệ dầu:nước = 10:90; Sử dụng hỗn hợp chất nhũ hóa với tỷ lệ 2% có thành phần hỗn hợp Tween 80/SPAN80 = 90:10.
- Hệ D2: Sử dụng dầu Paraffin; Tỷ lệ dầu:nước = 10:90; Sử dụng hỗn hợp chất nhũ hóa với tỷ lệ 2% có thành phần hỗn hợp Tween 80/SPAN80 = 55:45.
- Hệ D3: Sử dụng dầu silicon; Tỷ lệ dầu:nước = 10:90; Sử dụng hỗn hợp chất nhũ hóa với tỷ lệ 2% có thành phần hỗn hợp Tween 80/SPAN80 = 30:70.

Thực hiện đánh giá hiệu suất hấp thụ VOC theo sơ đồ thiết bị được thiết lập theo hình 8 và hình 9. Mẫu sơn được sử dụng để tạo môi trường sinh khí VOC cần xử lý là sơn Polyurethane Unymarine HS – SHUGOKU 2 thành phần, với tỷ lệ trộn là Part A (base): Part B (hardener) = 88.0:12.0. Pha loãng hỗn hợp bằng 10% thinner. Kết quả đánh giá hiệu suất xử lý mùi VOC được đưa ra trong Bảng 3 như sau.

Bảng 3. Hiệu suất xử lý mùi của chế phẩm nghiên cứu.

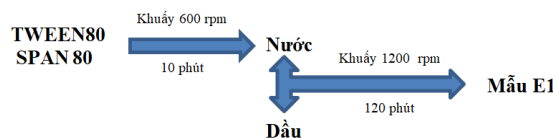
Dung môi hấp thụ	Cường độ mùi		Hiệu suất xử lý (%)
	Đầu vào	Đầu ra	
Hệ D1- Parafin clo hóa	1800	324	82
Hệ D2 – Parafin oil	1800	522	71
Hệ D3 - Silicon	1800	630	65
Hệ D0 – Nước	1800	1044	42

Hệ sơn được đem nghiên cứu là hệ sơn Polyurethane hai thành phần thường sử dụng dung môi là rượu iso butanol và butyl acetate là các loại dung môi ưa nước nên hiệu suất xử lý VOC khi chỉ dùng nước rửa thông thường cũng có hiệu quả đến 42 %. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý của các chế phẩm cao hơn gấp đôi so với việc chỉ sử dụng nước làm dung môi hấp thụ. Hệ chế phẩm nhũ tương hấp thụ VOC trên cơ sở dầu Parafin clo hóa cho ta hiệu quả hấp thụ và xử lý mùi cao nhất.

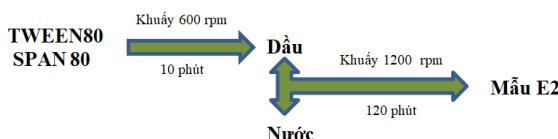
3.7. Nghiên cứu qui trình chế tạo

Trong quá trình thử nghiệm, nhóm thực hiện đề tài thấy rằng, giai đoạn phân tán chất nhũ hóa là giai đoạn có yếu tố quan trọng trong việc hình thành chế phẩm và tạo sự ổn định cho hệ. Do vậy nhóm nghiên cứu đã tiến hành phân tán chất nhũ hóa theo các quy trình khác nhau để tìm ra quy trình tối ưu nhất, tạo cho sản phẩm nghiên cứu có độ ổn định cao nhất.

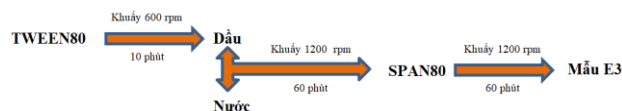
- Qui trình 1: Trộn 2 chất nhũ hóa vào nhau trước sau đó cho vào khuấy cùng nước trong 10 phút, với tốc độ khuấy 600 rpm; Cho thành phần dầu vào sau cùng và khuấy tại tốc độ 1200rpm trong 120 phút.



- Qui trình 2: Trộn 2 chất nhũ hóa vào nhau trước sau đó cho vào khuấy cùng dầu trong 10 phút, với tốc độ khuấy 600 rpm; Tiếp theo cân lượng nước cần thiết vào sau cùng và khuấy tại tốc độ 1200rpm trong 120 phút.



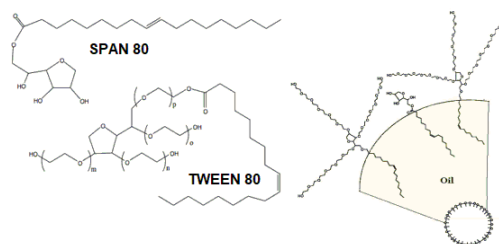
- Qui trình 3: Cân lượng dầu cần thiết, sau đó cho thành phần TWEEN80 vào dầu khuấy đều ở nhiệt độ phòng với máy khuấy cầm tay tốc độ 600 vòng/phút trong thời gian 10 phút ở bên ngoài. Tiếp theo cân lượng nước theo cấp phối vào thùng khuấy và thêm từ từ hỗn hợp nhũ tương dầu và TWEEN80 vào thùng khuấy và khuấy ở tốc độ 1200 vòng/phút trong 1 giờ. Sau đó SPAN 80 được thêm vào hệ nhũ tương và các thông số khuấy được duy trì ổn định ở tốc độ khuấy 1200 vòng/phút trong 1 giờ.



Kết quả đánh giá hiệu suất xử lý mùi VOC được đưa ra trong Bảng 4. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy Qui trình 3 cho hiệu suất xử lý cao nhất.

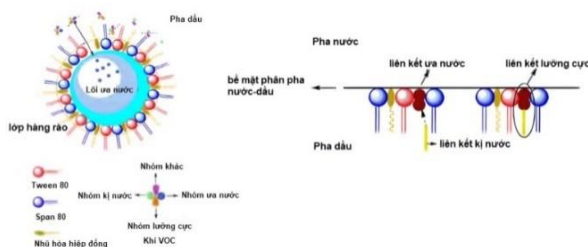
Bảng 4. Ảnh hưởng của qui trình trộn hợp đến hiệu quả xử lý mùi.

Dung môi hấp thụ	Cường độ mùi		Hiệu suất xử lý (%)
	Đầu vào	Đầu ra	
Mẫu E1 - Qui trình 1	1800	324	82
Mẫu E2 - Qui trình 2	1800	280	84
Mẫu E3 - Qui trình 3	1800	252	86



Hình 18. Cấu tạo hạt mixen của chế phẩm nghiên cứu.

Cơ chế hấp thụ khí VOC có thể được mô tả như sau: Hai chất hoạt động bề mặt có tác động hiệp đồng trong việc tạo ra mixen đảo ngược, cấu tạo hạt mixen chế phẩm nghiên cứu được minh họa trong Hình 18. Một mặt chất hoạt động bề mặt hỗn hợp có thể mở rộng phạm vi của các chất VOC hòa tan. Mặt khác tại bề mặt phân chia pha dầu-nước có thể hòa tan nhiều loại nhóm VOC hơn.

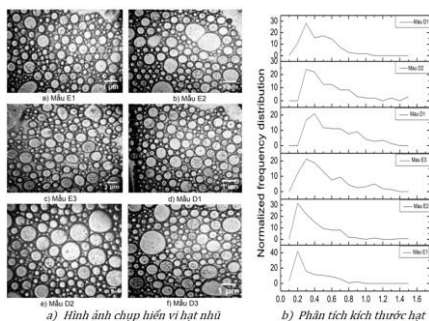


Hình 19. Cơ chế hấp thụ các loại khí VOC của chế phẩm hấp thụ.

Hình 19 thể hiện cơ chế hấp thụ VOC của chế phẩm hấp thụ, tùy thuộc vào bản chất của các khí VOC hấp thụ, có 4 cơ chế hấp thụ VOC như sau: 1) các nhóm ưa nước của khí VOC như nhóm axit, rượu có xu hướng đi vào lõi ưa nước; 2) các nhóm kỵ nước của khí VOC chẳng hạn như các hydrocacbon (bao gồm alkan, cycloparafin và arene) có thể hòa tan vào pha dầu; 3) các nhóm lưỡng cực của VOC như amin và este được hấp thụ trên lớp hàng rào; 4) các thành phần VOC khác không tan trong cả pha nước (lõi ưa nước) và pha dầu có thể bám vào bề mặt các hạt mixen.

3.8. Nghiên cứu phân bố kích thước hạt của hạt nhũ tương

Các nhũ tương ổn định lâu dài được quan sát dưới kính hiển vi quang học Hình 20. Hình ảnh hiển vi của nhũ tương chỉ ra rằng hầu hết pha phân tán có mặt dưới dạng các giọt hình tròn và có nhiều kích cỡ khác nhau thay vì các giọt có kích thước cụ thể Hình 20-a. Điều này nói chung xảy ra đối với hầu hết các loại nhũ tương, được điều chế bằng phương pháp trộn cơ học. Kích thước của các giọt hình tròn được tính toán bằng phần mềm ImageJ từ các hình ảnh chụp hiển vi thu được.



Hình 20. Hình ảnh hiển vi và phân tích kích thước hạt của hạt nhũ tương.

Hình 20-b cho thấy đồ thị phân bố kích thước hạt. Kết quả kiểm

tra trực quan các ảnh vi mô cho thấy dải phân bố kích thước giọt nhũ chứ không phải là một dải kích thước hẹp. Kết quả phân tích cho thấy kích thước giọt thay đổi từ 0,1 đến 1,5 μm với số lượng lớn hơn các giọt nhũ trong dải kích thước 0,2-0,5 μm.

4. Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công chế phẩm hấp thụ VOC và xử lý mùi với các kết quả thử nghiệm hiệu suất xử lý đạt trên 80%. Cấp phối phù hợp đã được nghiên cứu: Tỷ lệ dầu parafin clo hóa:nước = 10:90; Sử dụng 3 % khối lượng hệ hỗn hợp chất nhũ hóa có thành phần là Tween 80/Span80 = 90:10. Chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm nghiên cứu đáp ứng các yêu cầu đặt ra và cho kết quả tương đương với sản phẩm nhập ngoại;

Nghiên cứu cũng đã đưa ra quy trình công nghệ chế tạo vật liệu hấp thụ VOC và xử lý mùi ở quy mô pilot tương đối đơn giản và có tính khả thi cao, có thể dễ dàng chuyển giao công nghệ và sản xuất sản phẩm hấp thụ, xử lý môi trường khí thải công nghiệp tại Việt Nam với chi phí hợp lý.

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành tới Bộ Công thương và Công ty CP Cơ điện TOMECO đã cấp kinh phí và hỗ trợ cho nhóm nghiên cứu thực hiện Nhiệm vụ khoa học và công nghệ mã số hợp đồng: 0.19.2021.ĐT.BO/HĐKHCN.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Biard, P.-F. and A. Couvert, *Overview of mass transfer enhancement factor determination for acidic and basic compounds absorption in water*. Chemical Engineering Journal, 2013. **222**: p. 444-453.
- [2]. Zahka, L.M.J., *Process of removal of solvent vapors*. 1979.
- [3]. Dumont, E., et al., *VOC absorption in a countercurrent packed-bed column using water/silicone oil mixtures: Influence of silicone oil volume fraction*. Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(1): p. 241-248.
- [4]. Hariz, R., et al., *Absorption of toluene by vegetable oil-water emulsion in scrubbing tower: Experiments and modeling*. Chemical Engineering Science, 2017. **157**: p. 264-271.
- [5]. Zhang, W., et al., *The Absorption Performance of Ionic Liquids-PEG200 Complex Absorbent for VOCs*. Energies, 2021. **14**: p. 3592.
- [6]. Lhuissier M, C.A., Dabert P, Amrane A, Kane A, Audic J-L, Dumont E., *Removal of a Mixture of Seven Volatile Organic Compounds (VOCs) Using an Industrial Pilot-Scale Process Combining Absorption in Silicone Oil and Biological Regeneration in a Two-Phase Partitioning Bioreactor (TPPB)* Energies., 2022(15(13)): p. 4576.
- [7]. Parvizi, S., et al., *Investigating Factors Affecting on the Efficiency of Dynamic Mixers*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2016. **37**: p. 1-27.
- [8]. Jusoh, N. and N. Othman, *Stability of water-in-oil emulsion in liquid membrane prospect*. Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences, 2017. **12**.
- [9]. Einstein, A., *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. Annalen der Physik, 1906. **324**(2): p. 289-306.
- [10]. Bullard, J.W., et al., *A comparison of viscosity-concentration relationships for emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **330**(1): p. 186-193.
- [11]. Schramm, L.L. and P.R. Institute, *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. 1992: American Chemical Society.