

Nghiên cứu chế tạo vật liệu xử lý nước thải công nghiệp trên cơ sở sét hữu cơ

TS. Cao Anh Dũng, TS. Nguyễn Văn Ngo

KS. Lê Anh Đào, KS. Đặng Đức Quỳnh

Tổng công ty Dung dịch khoan và Hóa phẩm Dầu khí - CTCP

Tóm tắt

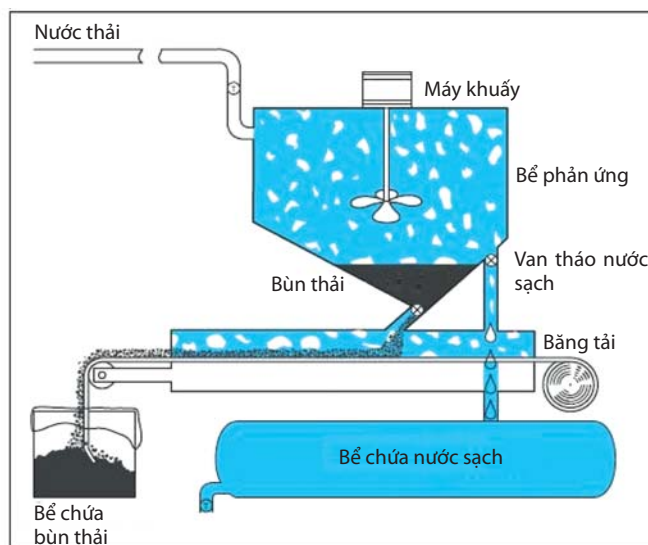
Sét hữu cơ được nghiên cứu làm chất hấp phụ các hydrocarbon dầu mỏ có trong nước thải công nghiệp. Trong số các khoáng sét, Bentonite natri (có thành phần chính là khoáng Montmorillonite natri) được quan tâm hơn cả để biến tính hóa học do cấu trúc đặc biệt của chúng. Trong quá trình biến tính, các cation amin của muối amin bậc 4 thay thế các cation kim loại (Na^+ , K^+) có trên bề mặt phiến sét làm cho khoảng cách cơ bản của phiến sét tăng lên, đồng thời làm thay đổi tính chất cơ bản của sét từ chất ưa nước thành chất ưa dầu và được gọi là sét hữu cơ. Thành phần hóa học, thành phần khoáng vật và các tính chất vật lý của sét hữu cơ được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích nhiệt (TG-DTA), quét hiển vi điện tử SEM, bề mặt riêng BET và xác định dung tích trao đổi cation (CEC).

Vật liệu DMC-WT gồm sét hữu cơ, một số chất keo tụ vô cơ, hữu cơ và khoáng trơ (có tỷ trọng 2,6 - 2,8g/cm³), rất có hiệu quả trong việc xử lý nước thải công nghiệp, đặc biệt là nước thải công nghiệp nhiễm hydrocarbon. Đối với nước thải có mức độ ô nhiễm thấp COD 320mg/l; BOD 200mg/l (nước thải Nhà máy sửa chữa vũ khí Z32) khi xử lý bằng DMC-WT với nồng độ 0,4%, nước sau xử lý đạt theo QCVN 40/2011/BTNMT cột B. Đối với nước thải có mức độ ô nhiễm cao COD trên 1500mg/l; BOD₅ 750mg/l (nước thải của Nhà máy Đạm Phú Mỹ), khi xử lý bằng DMC-WT với nồng độ 0,5%, nước sau xử lý đạt theo QCVN 40/2011/BTNMT cột B [19].

Vật liệu DMC-WT có hiệu quả xử lý tương đương với vật liệu RX 260 của Mỹ hiện đang có mặt trên thị trường Việt Nam.

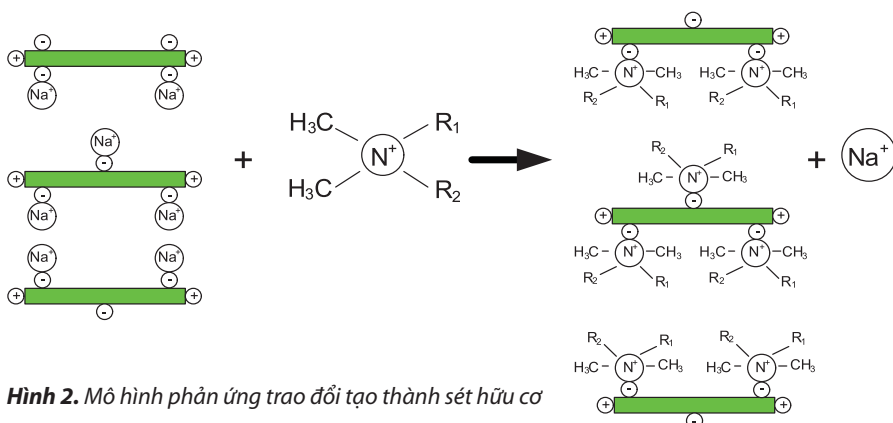
1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, các công trình nghiên cứu biến tính hóa học các khoáng phi kim loại (như: Bentonite, Speclite, Illite, Zeolite, Diatomite...) đã được thực hiện nhằm tạo ra các vật liệu mới có nhiều khả năng hấp phụ các hydrocarbon (Benzen, Toluene, Xylene, dầu mỡ...) nhiễm bẩn trong nước thải. Từ kết quả của các nghiên cứu này, trên thị trường đã xuất hiện các vật liệu mới: K-Clean (Nhật Bản), ODM-2F (Liên bang Nga), RM (CETCO - Mỹ), RX 260 và 360 (COSMOS - Mỹ). Các vật liệu này không chỉ có khả năng hấp phụ các chất hữu cơ không hòa tan trong nước và kim loại nặng mà còn có khả năng keo tụ các chất rắn lơ lửng trong nước thải. Dung tích hấp phụ hydrocarbon của các vật liệu trên nằm trong khoảng 250 - 300mg/g. Việc xử lý nước thải bằng các vật liệu này với nồng độ thấp 0,2 - 0,5% được tiến hành trên hệ thống thiết bị đơn giản, dễ vận hành, thời gian xử lý ngắn (20 - 30 phút cho 1 lần xử lý 500 lít nước thải).



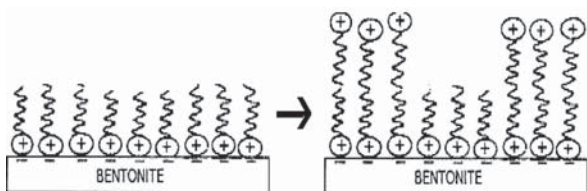
Hình 1. Sơ đồ xử lý nước thải

Việc nghiên cứu biến tính Bentonite bằng các hợp chất amin bậc 4 như: Hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HDTMA), Octadecyl trimethyl ammonium chloride (ODTMA), Dimethyl hydronated tallow ammonium chloride



Hình 2. Mô hình phản ứng trao đổi tạo thành sét hữu cơ

lượng cation hữu cơ có kích thước nhỏ (khối lượng phân tử nhỏ) được trao đổi bằng dung tích trao đổi cation (CEC) của Bentonite. Đối với các cation amin bậc 4 (có số nguyên tử C > 12) thì số lượng cation amin bậc 4 được trao đổi lớn hơn CEC của Bentonite vì cation amin bậc 4 có khả năng hấp phụ trên các trung tâm không ion của phân tử amin bậc 4 bị hấp phụ trước đó.



Hình 3. Mô hình phản ứng trao đổi tạo thành sét hữu cơ với các cation amin bậc 4 có số nguyên tử carbon > 12

Doyle cũng phát hiện thấy hơn 90% ion Na⁺ có khả năng trao đổi với các cation amin bậc 4, còn ion K⁺ chỉ có khả năng trao đổi khoảng 70%. Điều này cho thấy Montmorillonite natri là nguyên liệu tốt nhất được dùng để biến tính. Tùy thuộc độ dài của mạch carbon và lượng amin bậc 4 tham gia phản ứng, các cation amin bậc 4 có thể sắp xếp 1 lớp, 2 lớp hoặc 3 lớp, dẫn đến làm tăng khoảng cách cơ bản các phiến sét từ 13,3Å (đối với khoáng sét có khả năng trương nở, Smectic chưa biến tính) đến 17,7Å rồi 21,7Å và lớn hơn 22Å.

Các tác giả trên đã đi đến kết luận:

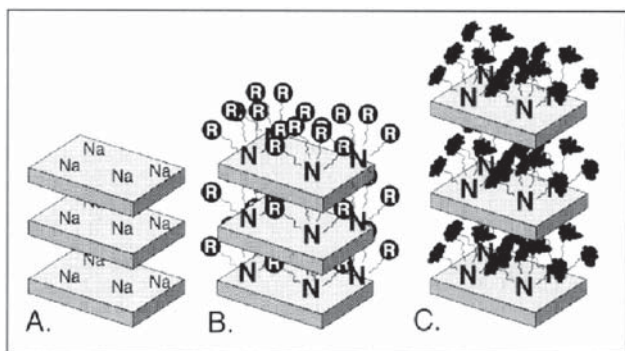
- + Tất cả các sét hữu cơ đều có khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ không hòa tan hoặc ít hòa tan trong nước ở các mức độ khác nhau. Vì vậy, được ứng dụng để tách các chất hữu cơ nhiễm bẩn khỏi nước thải;

- + Bentonite được biến tính bằng các hợp chất amin bậc 4 có trọng lượng phân tử lớn như HDTMA và DMDTA có giá trị thương mại cao. Do đó, rất thuận lợi để tách các hydrocarbon dầu mỏ trong nước thải, nhưng ít hiệu quả hơn khi hấp phụ các hợp chất BTX (Benzen, Toluene, Xylene);

- + Cơ chế hấp phụ của sét hữu cơ khác hoàn toàn với cơ chế hấp phụ của than hoạt tính. Sự hấp phụ trên sét hữu cơ theo cơ chế hòa tan (chất không phân cực tan trong chất không phân cực - partition) thể hiện trên Hình 4.

Sét hữu cơ sau khi hấp phụ các chất hữu cơ gây ô nhiễm trở nên ít độc hại, rất bền vững, khó trích ly để tách lại các chất nhiễm bẩn vì vậy được xếp loại là chất thải không nguy hại [18].

Trong bài báo này, nhóm tác giả trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp sét hữu cơ từ Bentonite Wyoming (Montmorillonite natri) và Bentonite Bình Thuận với muối amin bậc 4 HDTMA, đồng thời kết hợp với một số hóa chất phụ gia để tạo ra vật liệu có khả năng tách dầu mỡ và các hydrocarbon khác trong nước thải công nghiệp.



Hình 4. Cơ chế hấp phụ các chất hữu cơ không phân cực trên sét hữu cơ (A: Phiến sét; B: Bề mặt của phiến sét sau khi biến tính bằng các cation amin bậc 4; C: Bề mặt phiến sét bão hòa các chất nhiễm bẩn)

(DMDTA) và Poly epichlorohydrin-dimethyl amine (EPI-DMA) đã được giới thiệu trên nhiều bài báo trong các tạp chí khác nhau [1- 11]. Khi cho muối amin bậc 4 tác dụng với huyền phù sét Bentonite xảy ra phản ứng trao đổi giữa các cation amin bậc 4 với các cation kim loại có trên bề mặt phiến sét theo mô hình trình bày trên Hình 2.

Các cation amin bậc 4 thay thế các cation kim loại (Na⁺, K⁺) có trên bề mặt phiến sét làm cho khoảng cách cơ bản của phiến sét tăng lên, đồng thời làm thay đổi tính chất cơ bản của sét từ chất ưa nước, kỵ dầu (không phân tán trong dung môi hữu cơ) thành chất ưa dầu (phân tán trong dung môi hữu cơ). Sản phẩm thu được sau khi biến tính gọi là sét hữu cơ.

Doyle [6] trong quá trình nghiên cứu sự hấp phụ các cation hữu cơ trên bề mặt phiến sét đã quan sát thấy

Bảng 1. Thành phần hóa học của khoáng sét

Bentonite	Thành phần hóa học (% trọng lượng)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MKN
Bình Thuận	53,2	16,2	3,65	0,7	1,62	0,9	1,51	2,05	0,8	13,5
Wyoming	60,26	17,65	3,05	0,61	1,22	1,85	1,05	2,35	0,26	11,26

2. Hóa chất, nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và nguyên liệu

- Nguyên liệu: Bentonite Wyoming; Bentonite Bình Thuận (Công ty Minh Hà cung cấp).

- Hóa chất:

+ HDTMA (Hãng Sigma-aldrich) có công thức cấu tạo: [(CH₃)₃N⁺C₁₆H₃₃].Br dạng bột 98%, M_{HDTMA} = 364g/mol;

+ Natri carbonate Na₂CO₃ (Trung Quốc); Iso-propanol (Trung Quốc);

+ Các chất keo tụ vô cơ, hữu cơ (Trung Quốc); Khoáng vật trơ, có tỷ trọng 2,6 - 2,8g/cm³.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD), xác định thành phần khoáng vật;

- Phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TG) để nghiên cứu sự biến đổi pha cũng như các phản ứng hóa học và sự giảm trọng lượng trong quá trình gia nhiệt;

- Phương pháp quét hiển vi điện tử (SEM), xác định cấu trúc bề mặt ngoài vật liệu;

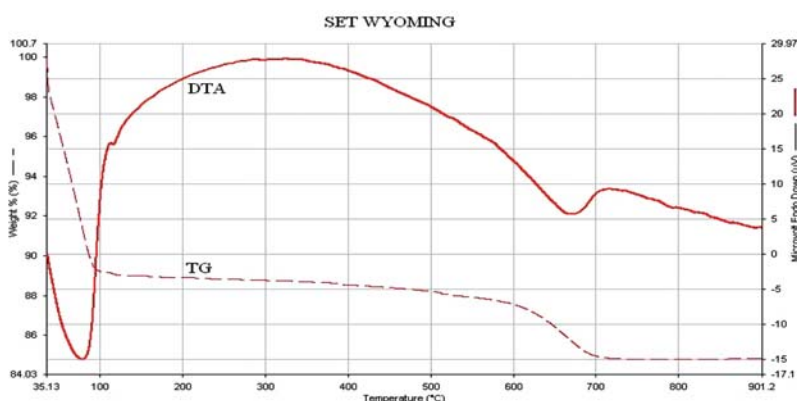
- Phương pháp BET (Brunauer - Emmett -Teller) để xác định diện tích bề mặt riêng;

- Xác định các thông số của nước thải (độ màu, pH, chất rắn lơ lửng, COD, BOD...) theo QCVN 40/2011/BTNMT.

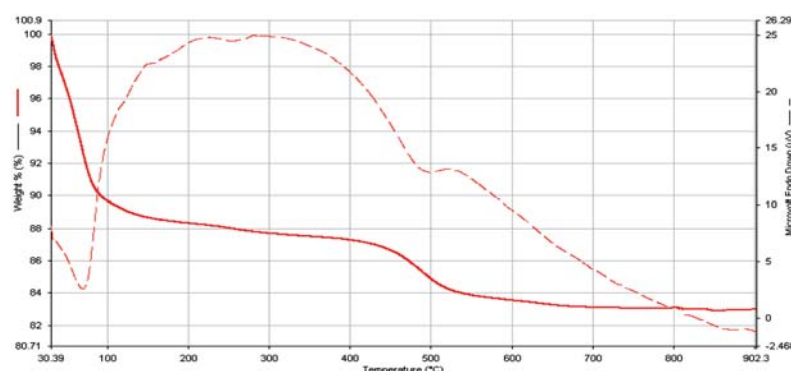
3. Kết quả nghiên cứu

3.1 Thành phần hóa học

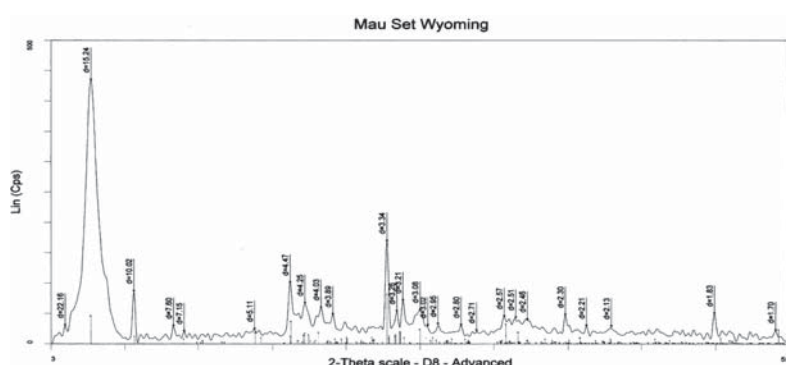
Thành phần hóa học, khoáng vật của Bentonite Wyoming và Bentonite Bình Thuận được trình bày ở Bảng 1, 2 và Hình 5 - 8.



Hình 5. Giản đồ phân tích nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TG) của Bentonite Wyoming



Hình 6. Giản đồ phân tích nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TG) của Bentonite Bình Thuận



Hình 7. Phổ nhiễu xạ Ronghen của Bentonite Wyoming

Từ giản đồ phân tích nhiệt vi sai (DTA) và phân tích nhiệt trọng lượng (TG) trong Hình 5 và 6 cho thấy hiệu ứng mất nước bề mặt và hiệu ứng mất nước (do khử nhóm OH trong cấu trúc) của Bentonite Wyoming và Bentonite Bình Thuận tương tự nhau.

Từ kết quả phân tích XRD (Hình 7 và 8) xác định được thành phần khoáng của Bentonite Wyoming và Bentonite Bình Thuận (Bảng 2).

Các tính chất vật lý của 2 loại Bentonite cũng được xác định ở Bảng 3.

Từ các số liệu trên cho thấy Bentonite Wyoming có hàm lượng khoáng Montmorillonite, diện tích bề mặt riêng và dung lượng trao đổi cation cao hơn Bentonite Bình Thuận của Công ty Minh Hà. Do đó nhóm tác giả chọn Bentonite Wyoming để tổng hợp sét hữu cơ.

3.2 Tổng hợp sét hữu cơ

Đã nghiên cứu được các điều kiện tối ưu để tổng hợp sét hữu cơ từ Bentonite Wyoming và muối amin bậc 4 HDTMA (ký hiệu là Wy-HDTMA). Các tính chất của sét hữu cơ đã được xác định bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ XRD, DTA, TG, BET, ảnh chụp SEM và xác định dung tích hấp phụ tinh hydrocarbon. Các kết quả được thể hiện trong Hình 9 - 11 và Bảng 4.

Từ giản đồ XRD của Bentonite Wyoming (Hình 7) và sét hữu cơ (Hình 9) cho thấy khoảng cách cơ bản d_{001} của các phiến sét tăng từ 15,24Å lên 18,45Å. Điều này chứng tỏ các cation amin bậc 4 đã thay thế các cation Na^+ nằm trong khoảng không gian giữa hai phiến sét, làm tăng khoảng cách d_{001} .

Từ giản đồ nhiệt TG và DTA (Hình 10) xác định được hàm lượng amin bậc 4 trong sét hữu cơ khoảng 20 - 21%, chúng bắt đầu bị cháy ở nhiệt độ 210°C cho đến gần 800°C. Dưới đây là hình ảnh SEM của

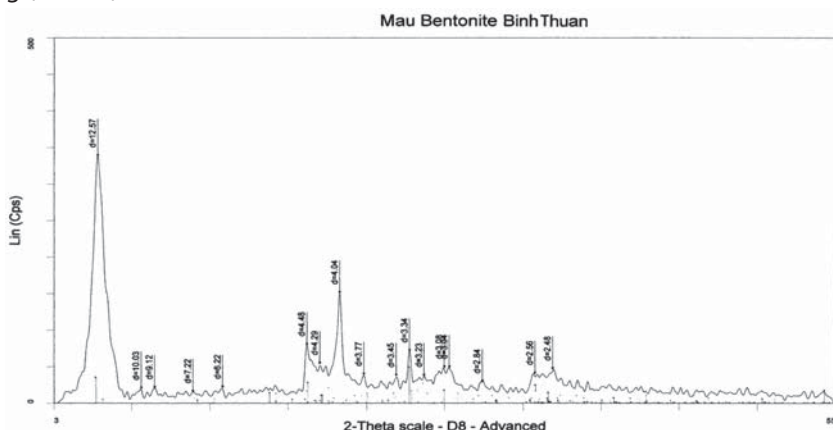
mẫu sét hữu cơ Wyoming-HDTMA và Bentonite Wyoming chưa biến tính.

Ảnh chụp SEM cho thấy sau khi biến tính các phiến sét Wyoming được phủ, bao bọc bằng các cation amin bậc 4. Các tính chất vật lý của sét hữu cơ Wyoming-HDTMA được trình bày ở Bảng 4.

3.3. Khả năng hấp phụ các hợp chất hydrocarbon và xử lý nước thải của sét hữu cơ

3.3.1. Xác định dung tích hấp phụ tinh hydrocarbon của sét hữu cơ

Cho 700mg dầu nhờn, 100mg Benzen, 100mg Toluene vào 800ml nước cất, sau đó bổ sung thêm nước cất đến thể tích 1.000ml, khuấy với tốc độ 1.000 vòng/phút trong thời gian 10 phút để tạo thành nhũ tương đồng nhất. Chuẩn bị 3 mẫu giống nhau. Xác định hàm lượng COD của mẫu. Các mẫu được thêm 3g; 2g và 1g sét hữu cơ tương ứng với 0,3%; 0,2% và 0,1%, sau đó khuấy với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian từ 5 - 10 phút và để lắng 30 phút. Lọc lấy phần nước trong, xác định hàm lượng COD.



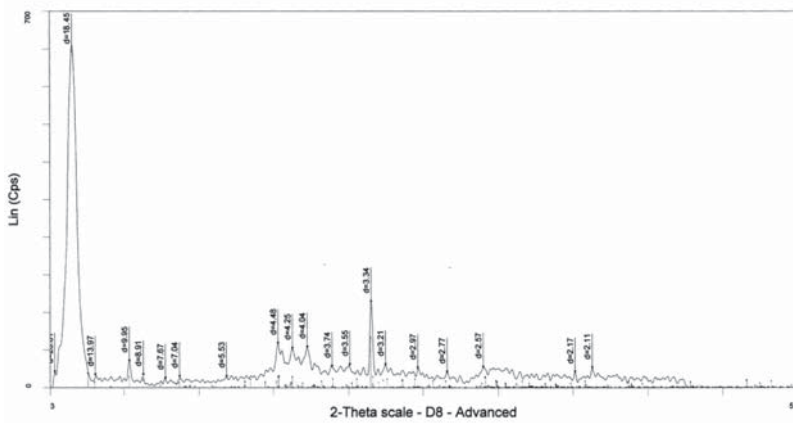
Hình 8. Phổ nhiễu xạ Ronghen của Bentonite Bình Thuận

Bảng 2. Thành phần khoáng sét xác định bằng phương pháp XRD

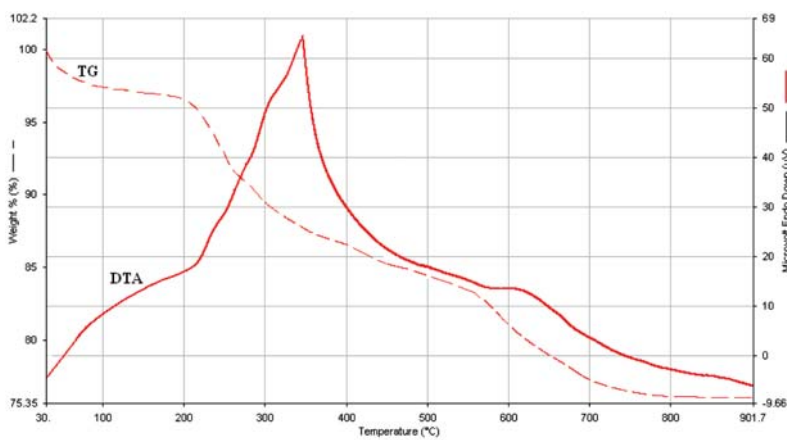
Bentonite	Thành phần khoáng (% trọng lượng)							
	Montmorillonit	Chloride	Kaolinite	Hydromica	Calcite	Goethite	Thạch anh	Felspat
Wyoming	66 - 70	ít	< 5	6	< 5	ít	6	ít
Bình Thuận	52 - 55	< 5	6	8	15	ít	9	10

Bảng 3. Tính chất của khoáng Bentonite Wyoming và Bentonite Bình Thuận

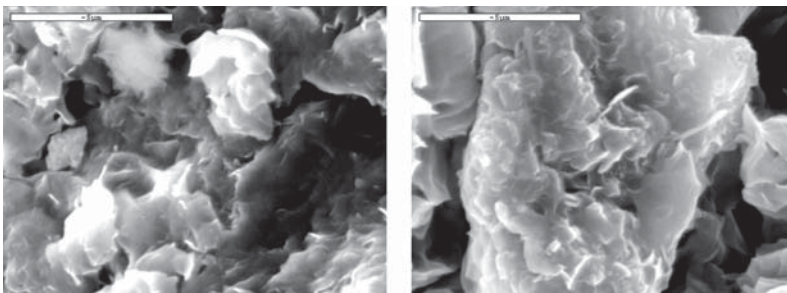
Khoáng sét	Hàm lượng Montmorillonite natri (% trọng lượng)	Dung lượng trao đổi cation CEC (meq/100 g sét)	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Độ trương nở trong nước xác định ở pH 9 - 10 (cm ³ /g)
Bentonite Bình Thuận	52 - 55	60 - 65	68,30	21,00
Bentonite Wyoming	66 - 70	80 - 86	82,00	25,00



Hình 9. Giải đồ nhiễu xạ Ronghen (XRD) của sét hữu cơ Wyoming - HDTMA



Hình 10. Giải đồ TG-DTA của mẫu hữu cơ Wyoming-HDTMA



(a) Bentonit Wyoming ban đầu

(b) Bentonit Wyoming-HDTMA

Hình 11. Hình ảnh SEM của Bentonite Wyoming (a) và Bentonite Wyoming biến tính bằng HDTMA (b)

Bảng 4. Tính chất vật lý của sét hữu cơ Wyoming-HDTMA

Các tính chất	d_{001} , Å	Hàm lượng hữu cơ (%)	Độ trương nở trong Toluene (cm^3/g)	Diện tích bề mặt riêng BET (m^2/g)
Sét hữu cơ Wyoming-HDTMA	18,45	20 - 21	14	90,00

Bảng 5. Khả năng hấp phụ tĩnh hydrocarbon dầu mỏ của sét hữu cơ

Chỉ số	Mẫu trước khi xử lý	Mẫu sau khi xử lý với hàm lượng sét hữu cơ (%)		
		0,3%	0,2	0,1
COD, mg/l	2750	147	1080	1931
Nồng độ hydrocarbon, mg/l	900	48	354	631
Dung tích hấp phụ tĩnh, mg/g	-	284	273	268

Lượng hydrocarbon trong mẫu bị sét hữu cơ hấp phụ được tính gián tiếp qua sự thay đổi chỉ số COD (Bảng 5).

Kết quả ở Bảng 5 cho thấy dung tích hấp phụ tĩnh hydrocarbon của sét hữu cơ nằm trong khoảng 268 - 284mg/g.

3.3.2. Hiệu quả xử lý nước thải công nghiệp của sét hữu cơ

Mẫu sét hữu cơ đã được sử dụng để xử lý nước thải của Nhà máy sửa chữa vũ khí Z32 (Phú Thọ) với các nồng độ 0,1%; 0,2%; 0,3% và 0,4%. Kết quả xử lý trong Bảng 6 cho thấy, nước thải sau khi xử lý ở nồng độ 0,4% đạt tiêu chuẩn cột B theo QCVN 40/2011/BTNMT đối với hàm lượng các kim loại nặng và đạt tiêu chuẩn cột A với các chỉ tiêu còn lại.

3.4. Chế tạo vật liệu xử lý nước thải trên cơ sở sét hữu cơ đã tổng hợp được

Nhằm mục đích giảm thời gian xử lý và giảm thể tích bùn, nhóm tác giả đã nghiên cứu tìm được chất keo tụ vô cơ, keo tụ hữu cơ và một khoáng vật trơ có tỷ trọng 2,6 - 2,8g/cm³ kết hợp với sét hữu cơ mà vẫn đảm bảo hiệu quả xử lý nước thải công nghiệp cũng như nước thải nhiễm dầu. Vật liệu này (được ký hiệu là DMC-WT) có thành phần gồm: sét hữu cơ 50%, khoáng vật trơ 40%, chất keo tụ vô cơ 8% và chất keo tụ hữu cơ 2%.

Vật liệu DMC-WT được thử nghiệm trên mẫu nước có chứa các hydrocarbon (mẫu nước được chuẩn bị như mục 3.3.1) với các nồng độ xử lý là 0,1%; 0,2% và 0,3%. Kết quả xử lý trình bày ở Bảng 7.

Bảng 6. Kết quả xử lý nước thải của Nhà máy sửa chữa vũ khí Z32

TT	Thông số	Đơn vị	Nước thải ban đầu	Nước sau khi xử lý bằng hàm lượng sét hữu cơ (%)				QCVN 40/2011	
				0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	Cột A	Cột B
1	pH	-	5	7	7	8	8	6 - 9	5,5 - 9
2	Độ màu	Pt-Co	130	30	30	30	20	50	150
3	Mùi	-	Mùi hôi nhẹ	Không khó chịu	Không khó chịu	Không khó chịu	Không khó chịu	-	-
4	Chất rắn lơ lửng (TSS)	mg/l	210	75	70	50	40	50	100
5	BOD ₅	mg/l	200	40	35	25	20	30	50
6	COD	mg/l	320	70	46	40	35	75	150
7	Tổng dầu mỡ khoáng	mg/l	16,8	7,6	5,6	4,2	2,9	5	10
8	Fe	mg/l	22,6	9,2	7,3	4,1	2,1	1	5
9	Zn	mg/l	12,2	6,7	3,6	3,1	2,5	3	3
10	Cu	mg/l	15,3	6,4	4,1	3,3	2,0	2	2
11	Mn	mg/l	10,6	5,2	3,1	1,1	0,9	0,5	1
12	Pb	mg/l	1,6	0,9	0,7	0,4	0,3	0,1	0,5

Bảng 7. Kết quả xử lý nước nhiễm hydrocarbon bằng sét hữu cơ và DMC-WT

Chỉ số	Mẫu trước khi xử lý	Mẫu sau khi xử lý với hàm lượng sét hữu cơ (%)			Mẫu sau khi xử lý với hàm lượng DMC-WT (%)		
		0,3%	0,2%	0,1%	0,3%	0,2%	0,1%
COD, mg/l	2.750	147	1.080	1.931	230	1.625	1.952
Nồng độ hydrocarbon, mg/l	900	48	354	631	75	368	639
Dung tích hấp phụ tĩnh, mg/g	-	284	273	268	275	266	261
Thời gian lắng *, phút	-	25 - 30			5 - 10		

Bảng 7 cho thấy hiệu quả xử lý nước nhiễm dầu bằng vật liệu DMC-WT tương đương với sét hữu cơ, mặc dù hàm lượng sét hữu cơ trong DMC-WT chỉ chiếm 50%. Điều này có thể giải thích sự có mặt của các chất keo tụ vô cơ và hữu cơ có trong DMC-WT đã phá nhũ tương dầu trong nước và hấp phụ một phần hydrocarbon. Sự có mặt của khoáng trơ trong thành phần DMC-WT làm giảm thời gian lắng bùn rất nhiều, từ 25 - 30 phút xuống 5 - 10 phút. Dung tích hấp phụ tĩnh của DMC-WT đã được xác định là 260 - 275mg/g cũng tương đương với dung tích hấp phụ tĩnh của sét hữu cơ là 270 - 284mg/g.

Vật liệu DMC-WT được thử nghiệm để xử lý mẫu nước thải của Nhà máy Đạm Phú Mỹ. Kết quả xử lý trình bày ở Bảng 8.

Theo Bảng 8, mức độ ô nhiễm nước thải của Nhà máy Đạm Phú Mỹ rất cao, (COD 1.500mg/l, BOD₅ 750mg/l). Để xử lý đạt tiêu chuẩn cột B theo QCVN 40/2011, lượng vật liệu DMC-WT cần 5kg/m³. Với lượng DMC-WT sử dụng nhỏ

hơn 5kg, để xử lý đạt tiêu chuẩn cột B cần phải tiếp tục xử lý bằng phương pháp vi sinh hiếu khí.

Với nước thải có độ ô nhiễm COD 320mg/l; BOD₅ 200mg/l, vật liệu DMC-WT có hiệu quả xử lý ở các nồng độ xử lý từ 0,1 - 0,4%. Điều này đã được chứng minh khi dùng DMC-WT để xử lý nước thải của Nhà máy sửa chữa vũ khí Z32. Vật liệu DMC-WT cũng đã được so sánh với vật liệu RX 260 của Mỹ hiện đang có mặt trên thị trường Việt Nam để xử lý nước thải của Nhà máy sửa chữa vũ khí Z32 (Bảng 9).

Kết quả Bảng 9 cho thấy hiệu quả xử lý nước thải của 2 vật liệu DMC-WT và RX 260 là tương đương. Ở nồng độ 0,4%, nước thải sau khi xử lý bằng DMC-WT đạt tiêu chuẩn cột B theo QCVN 40/2011/BTNMT.

4. Kết luận

1. Đã đánh giá chất lượng Bentonite Wyoming của Mỹ và Bentonite Bình Thuận bằng các phương pháp nhiễu xạ Rơnghen, phân tích nhiệt trọng lượng (TG) và phân tích

* Thời gian lắng: thời gian từ lúc dùng khuấy cho đến khi kết tủa bùn hoàn toàn

nhệt vi sai (DTA), cho thấy Bentonite Wyoming là nguyên liệu tốt hơn để sản xuất sét hữu cơ.

2. Đã nghiên cứu được các điều kiện tối ưu để tổng hợp sét hữu cơ từ Bentonite Wyoming và amin bậc 4 HDTMA. Các tính chất của sét hữu cơ đã được xác định bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ XRD, DTA, TG, BET, ảnh chụp SEM như sau: Diện tích bề mặt riêng = 90,00m²/g; Tỷ trọng: 1,6 - 1,8g/cm³; Khoảng cách cơ bản d₀₀₁ = 18,45Å; Hàm lượng hữu cơ = 20 - 2%; Độ trương nở trong Toluene = 14cm³/g; Dung tích hấp phụ tính hydrocarbon = 268 - 284mg/g.

3. Đã chế tạo được vật liệu xử lý nước thải công nghiệp từ hỗn hợp sét hữu cơ và một số hóa chất, phụ gia, ký hiệu là DMC-WT, có thành phần gồm: sét hữu cơ 50%; khoáng trơ 40%; chất keo tụ vô cơ 8% và chất keo tụ hữu cơ 2%.

Dung tích hấp phụ tính các hydrocarbon 260 - 275 mg/g. Tỷ trọng: 1,7 - 2,1g/cm³.

4. Đối với nước thải có mức độ ô nhiễm cao COD trên 1.500mg/l; BOD₅ 750mg/l (nước thải của Nhà máy Đạm Phú Mỹ), khi xử lý bằng DMC-WT ở:

- Nồng độ 0,5% trọng lượng, nước thải sau xử lý đạt theo QCVN 40/2011 cột B, có thể xả vào nguồn nước không dùng cho mục đích sinh hoạt (như hồ chứa nước thải được xây riêng, cống dẫn đến nhà máy xử lý nước thải tập trung...);

- Nồng độ thấp hơn (0,2 - 0,4%), để xử lý đạt tiêu chuẩn nước thải cột B cần phải tiếp tục xử lý bằng phương pháp vi sinh hiếu khí.

5. Với nước thải có mức độ ô nhiễm thấp COD 320mg/l; BOD 200mg/l (nước thải của Nhà máy sửa chữa

Bảng 8. Kết quả xử lý nước thải của Nhà máy Đạm Phú Mỹ bằng vật liệu DMC-WT

TT	Thông số	Đơn vị	Nước thải ban đầu	Nước sau khi xử lý với hàm lượng DMC-WT (% trọng lượng)					QCVN 40/2011	
				0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	Cột A	Cột B
1	pH	-	8	7	7	7	7	7	6 đến 9	5,5 đến 9
2	Độ màu	Pt-Co	55	20	20	20	20	20	50	150
3	Chất rắn lơ lửng (TSS)	mg/l	120	55	50	40	40	41	50	100
4	BOD ₅	mg/l	750	105	79	63	52	40	30	50
5	COD	mg/l	1.500	210	178	150	110	80	75	150
6	Amoni (tính theo N)	mg/l	65	28	21	14	10	9	5	10
7	Tổng dầu mỡ khoáng	mg/l	22	11	8	7	6	5	5	10

Bảng 9. Kết quả xử lý nước thải của Nhà máy sửa chữa vũ khí Z32 của DMC-WT và RX 260

TT	Thông số	Đơn vị	Nước thải ban đầu	Nước sau khi xử lý bằng DMC-WT với hàm lượng				Nước sau khi xử lý bằng RX 260 với hàm lượng				QCVN 40/2011	
				0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	Cột A	Cột B
1	pH	-	5	7	7	7	7	7	7	7	7	6 - 9	5,5 - 9
2	Độ màu	Pt-Co	130	30	30	30	18	35	32	30	25	50	150
3	Mùi	-	Mùi hôi nhẹ	Không khó chịu	Không khó chịu	Không khó chịu	Không khó chịu	Không khó chịu	Không khó chịu	Không khó chịu	Không khó chịu	-	-
4	TSS	mg/l	210	65	50	50	40	75	60	50	42	50	100
5	BOD ₅	mg/l	200	40	30	30	20	50	35	30	20	30	50
6	COD	mg/l	320	70	40	41	35	75	40	35	32	75	150
7	Tổng dầu mỡ khoáng	mg/l	16,8	8,2	7,6	6,1	3,0	10,4	9,2	7,6	3,2	5	10
8	Fe	mg/l	22,6	10,3	8,6	4,8	2,5	18,6	17,9	17,2	4,7	1	5
9	Zn	mg/l	12,2	8,1	4,6	3,2	3,0	11,5	10,6	9,3	3,0	3	3
10	Cu	mg/l	15,3	5,6	3,5	2,8	2,0	13,2	11,4	10,2	2,0	2	2
11	Mn	mg/l	10,6	5,6	2,9	0,9	0,9	9,7	8,6	8,1	0,9	0,5	1
12	Pb	mg/l	1,6	0,85	0,7	0,5	0,4	1,4	1,2	1,01	0,5	0,1	0,5



Vật liệu DMC-WT



Vật liệu RX 260

vũ khí Z32), vật liệu DMC-WT có hiệu quả xử lý ở nồng độ xử lý 0,4%, nước sau xử lý đạt tiêu chuẩn cột B theo QCVN 40/2011/BTNMT.

6. Vật liệu DMC-WT có hiệu quả xử lý tương đương với vật liệu RX 260 của Mỹ đang có mặt trên thị trường hiện nay.

Tài liệu tham khảo

1. Cao Anh Dũng. *Nghiên cứu công nghệ sản xuất sét hữu cơ phục vụ khoan thăm dò khai thác dầu khí*. 5/2005.

2. Phạm Văn An, Hồ Vương Bính, Đặng Xuân Phú. *Đặc điểm và cơ chế thành tạo sét bentonite ở vùng khô nóng Bình Thuận*. Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Mỏ - Địa chất. 1/2003; 1: p.27 - 37.

3. Phạm Văn An, Hồ Vương Bính. *Báo cáo nghiên cứu đánh giá triển vọng và khả năng sử dụng bentonite kiềm vùng Bình Thuận*. Tổng cục Mỏ Địa chất - Viện Địa chất và Khoáng sản - Hà Nội. 1998.

4. Breakwell Iain K, John Homer. *Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities*, Polyhedron. 1995; 14 (17): p. 2511 - 2518.

5. M.M.G.Ramos Vianna, J.Dweck. *Characterization and study of sorptive properties of differently prepared organoclays from a Brazilian natural Bentonite*. Journal of

thermal analysis and calorimetry. 2005; 82: p. 595 - 602.

6. D.H.Doyle, SPE 63100. *Produced water treatment and hydrocarbon removal with organoclay*.

7. Tapas Nandy. *Coagulants for pretreatment of printing ink wastewater*. Environ Eng Sci. 2002; 19(1).

8. W. Wesley *Industrial water pollution control*. Eckenfelder. 2000.

9. TR.Jones. *The properties and uses of clay which swell in organic solvent*. Clay minerals.1983; 18: p. 399 - 410.

10. H.Olphen. *Clay cloid chemistry*, interscience publishers - New York. 1963: p. 165 - 168.

11. Paul Scott. *Drilling fluids with scavengers hepl control H₂S*. Oil and Gas Journal. 1994; 7: p. 72 - 75.

12. D.D.Schmidt, Amoco production Co, A.J.Roos Amoco Canada Petroleum Co. *Interaction of water with organophilic clay in base oils to build Viscosity*. SPE 16683 - Society of Petroleum Engineers. 1987: p. 311 - 326.

13. Tatum J P. *Organophilic clay*. Industrial application of surfactants. 1987; 6: p. 289 - 297.

14. Theng BKG. *Adsoption of alkylamonium cations by montmorillonite*. Clay mineral. 1967; 7: p. 1 - 17.

15. Vasily.N.Morararu. *Structure formation of alkyl amonium montmorillonites in organic media*. Applied clay science. 2001; 1: p. 11 - 26.

16. B.Velde. *Introduction to clay minerals*. Chapman & Hall - London. 1992: p. 42 - 45.

17. Qin-Yan Yue, Qian Li. *Formation and characteristics of cation-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes*. 2006.

18. Ramos Vianna, Franco. *Sorption of oil pollution by organoclays and acoal/mineral complex*. 2004.

19. Tài nguyên Môi trường. Quy chuẩn 40/2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về nước thải công nghiệp.