

# NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH BENTONITE ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHIỄM DẦU TRONG CÔNG NGHIỆP DẦU KHÍ

ThS. Vũ An, ThS. Phan Trọng Hiếu  
ThS. Hoàng Mai Chi, TS. Nguyễn Tuấn Anh  
Viện Dầu khí Việt Nam

## Tóm tắt

Trong bài báo này, nhóm tác giả đã nghiên cứu biến tính bentonite Bình Thuận bằng quá trình trao đổi các cation kim loại trong cấu trúc của bentonite với các cation ammonium hữu cơ (amin bậc 4) có mạch hydrocarbon dài để tăng mức độ ưa dầu cho bề mặt hấp phụ, nâng cao hiệu quả xử lý nước thải nhiễm dầu trong công nghiệp khai thác dầu khí. Các mẫu nước thải nhiễm dầu nhân tạo được mô phỏng trong phòng thí nghiệm của Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) với hàm lượng dầu trong nước thải dao động từ 230 - 1.510mg/l. Từ kết quả phân tích đặc trưng sản phẩm bentonite biến tính (phương pháp vật lý XRD, FTIR, TGA) và thử nghiệm tính năng xử lý nước thải với các hàm lượng dầu khác nhau đưa ra điều kiện tối ưu để tổng hợp sản phẩm: tỷ lệ amin/bentonite 15%, nhiệt độ 40°C, thời gian 5 giờ và pH = 4. Bentonite biến tính hữu cơ (VPI-CL) có tính năng tương đương sản phẩm thương mại CETCO-RM10, hàm lượng dầu trong nước thải sau xử lý giảm xuống dưới 10ppm.

**Từ khóa:** Biến tính bentonite, xử lý nước thải nhiễm dầu.

## 1. Giới thiệu

Nước thải từ các công trình dầu khí trên biển chủ yếu là nước khai thác có thành phần đặc trưng gồm cặn cơ học (cát, sản phẩm ăn mòn...), các hợp chất hữu cơ (dầu thô), hóa phẩm khai thác (chất hoạt động bề mặt, chất ức chế ăn mòn, chất diệt khuẩn...). Hàm lượng dầu trong nước thải giàn khoan thường dao động từ 100 - 500mg/l, có khi lên tới 3.000mg/l [2, 9 - 11].

Nhằm đáp ứng tiêu chuẩn về môi trường, nước thải từ các công trình dầu khí trên biển sẽ được xử lý để giảm hàm lượng dầu xuống ngưỡng cho phép trước khi thải xuống biển (theo QCVN 35:2010/BTNMT là 40mg/l) [4]. Hiện nay, Viện Dầu khí Việt Nam đang triển khai nghiên cứu công nghệ nâng cao hiệu quả xử lý nước thải giàn khoan với mục tiêu giảm hàm lượng dầu xuống dưới 10 mg/l (QCVN 40:2011/BTNMT) [3]. Trong đó, công nghệ hấp phụ sử dụng hợp chất bentonite biến tính với amin bậc 4 (hexadecyltrimethyl ammonium bromide) là giải pháp làm sạch nước thải nhiễm dầu đạt hiệu quả kinh tế cao, đáp ứng được các yêu cầu khắt khe môi trường [12, 13]. Ưu điểm của phương pháp xử lý nước thải sử dụng bentonite biến tính là khả năng nhả dầu bị hấp phụ rất thấp theo thời gian nên có thể thải bỏ tại chỗ bentonite đã qua sử dụng.

Bản chất của quá trình biến tính là phản ứng trao đổi ion giữa bentonite và muối ammonium bậc 4. Do đó, nhóm tác giả lựa chọn bentonite Bình Thuận để chế tạo vật liệu xử lý nước thải do nó có khả năng trao đổi ion một cách dễ dàng (trong mạng lưới có nhiều cation hóa trị 1: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) [5, 13, 14].

## 2. Quy trình biến tính bentonite và phương pháp phân tích

### 2.1. Vật liệu

Vật liệu: Bentonite Bình Thuận, Cethyl Trimethyl Ammonium Bromide - CTAB, NaOH 0,1N, HCl 0,1N và nước thải nhiễm dầu (hàm lượng dầu 230 - 1.510mg/l).

### 2.2. Quy trình biến tính bentonite và đánh giá chất lượng

Cho 3g bentonite vào 100ml nước, khuấy trong 5 giờ để sét trương nở tối đa, tạo huyền phù bentonite trong nước. Vừa khuấy, vừa cho dung dịch muối ammonium bậc 4 vào huyền phù bentonite ở nhiệt độ và thời gian xác định trên máy khuấy từ gia nhiệt. Lọc rửa phần chất rắn nhiều lần bằng dung dịch rửa: nước với tỷ lệ thể tích 1:1. Chất rắn không qua lọc được làm khô trong tủ sấy với thời gian 24 giờ ở 80°C, sau đó, đưa vào bình hút ẩm trong 2 giờ rồi lấy ra nghiền mịn sản phẩm.

**Bảng 1.** Thành phần hóa học của bentonite Bình Thuận

Thành phần hóa học	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Hàm lượng (% trọng lượng)	68,4	9,26	2,1	0,49	0,48	5,8	1,51	1,26	1,87	3,31

**Bảng 2.** Đặc tính hóa lý của CTAB

Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Yêu cầu đạt
Khối lượng riêng ở 20°C	g/cm <sup>3</sup>	0,97 - 0,98
Nhiệt độ nóng chảy	°C	237 - 243
Nồng độ Micelle tới hạn (CMC)	mM	0,92 - 1
pH (dung dịch 10%)	-	2,8 - 3,2

Cho 15g bentonite biến tính vào 1 lít mẫu nước thải nhiễm dầu. Hỗn hợp được khuấy trộn bằng máy khuấy điện với tốc độ và thời gian xác định. Sau đó, lọc chân không để tách bentonite biến tính khỏi nước thải. Phần nước lọc được dùng để phân tích hàm lượng dầu bằng phương pháp biểu đồ phân bố 5520B - 1995.

Khả năng hấp phụ dầu của vật liệu được xác định bởi công thức:

$$Q_d = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

Trong đó:

$Q_d$ : Độ hấp phụ dầu của vật liệu (ppm/g);

$C_0$  và  $C$ : Nồng độ dầu trong nhũ tương ban đầu và nhũ tương sau khi xử lý (ppm);

$V$ : Thể tích nhũ tương (l)

$m$ : Khối lượng bentonite sử dụng (g).

## 2.2. Phương pháp phân tích

### 2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) [1, 13, 14]

Xác định cấu trúc lớp bentonite và khoảng cách giữa các lớp ( $d_{001}$ ) dựa vào vị trí peak nhiễu xạ trên giản đồ XRD. Sử dụng máy Ronghen Siemens (Đức) trong điều kiện ống phát tia bằng Cu, bước sóng  $K\alpha = 1,5046\text{Å}$ , cường độ ống phát 35mA, điện áp 40KV, góc quét  $2\theta$  thay đổi từ 3 - 65°, phim lọc Ni để xác định phổ nhiễu xạ Ronghen của mẫu bentonite.

### 2.2.2. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) [1, 13, 14]

Phương pháp phổ hồng ngoại được dùng để xác định các nhóm chức đặc trưng trong cấu trúc của bentonite và sét hữu cơ. Mức độ hấp phụ bức xạ hồng ngoại của các mẫu bentonite và sét hữu cơ tùy thuộc vào tần số dao động của các nhóm chức trong thành phần cấu trúc. Các mẫu bentonite và sét hữu cơ được sấy khô, nghiền mịn với KBr tinh khiết, ép viên và đo mẫu. Mẫu được ghi trên máy phổ hồng ngoại GX-PerkinElmer-USA trong vùng từ 400 - 4.000cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.3. Phương pháp phân tích nhiệt khối lượng [1, 13, 14]

Hàm lượng hữu cơ trong sét hữu cơ (%) của cation ammonium hữu cơ vào bentonite được xác định bằng

hiệu các peak mất khối lượng trên giản đồ phân tích nhiệt của mẫu sét được chế hóa khi có mặt và không có mặt muối amoni. Giản đồ phân tích nhiệt của các sản phẩm sét hữu cơ và mẫu bentonite Bình Thuận (dùng để so sánh) được nhóm tác giả ghi trên máy Labsys TG/DSC Setaram (Pháp) với khoảng ghi từ nhiệt độ phòng đến 800°C, tốc độ nâng nhiệt độ 50°C/phút.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc trưng của bentonite hữu cơ hóa

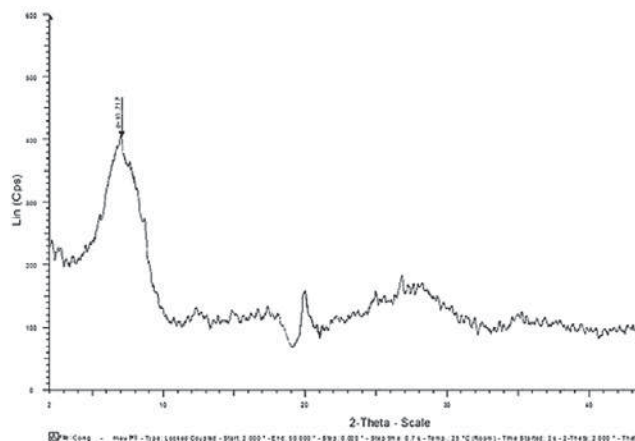
- Kết quả đo nhiễu xạ tia X

Cấu trúc lớp của bentonit và khoảng cách giữa các lớp ( $d_{001}$ ) được xác định dựa vào vị trí đỉnh (peak) nhiễu xạ trên giản đồ XRD. Hình 1 và 2 biểu diễn giá trị  $d_{001}$  của bentonite tự nhiên và bentonite biến tính.

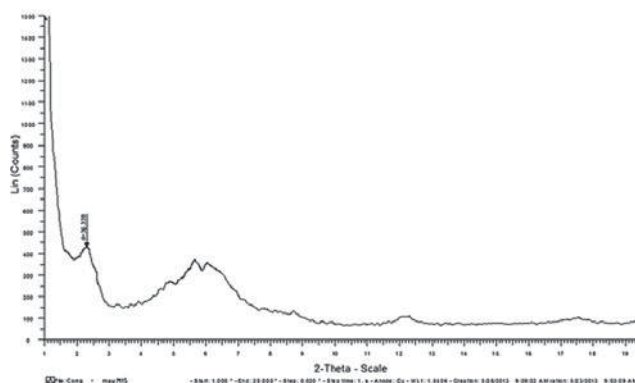
Đặc trưng của bentonite biến tính được khảo sát phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) khoảng cách cơ sở  $d_{001}$ . Giá trị  $d_{001}$  này được dịch chuyển từ 11,717 sang 36,326Å tương ứng với sự chuyển hóa từ bentonite tự nhiên sang bentonite biến tính.

- Phổ hồng ngoại (IR)

Hình 3 và 4 là phổ IR của các mẫu bentonite tự nhiên



**Hình 1.** Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của bentonite tự nhiên



**Hình 2.** Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của bentonite biến tính

và bentonite biến tính. Bentonite tự nhiên có các peak đặc trưng cho khoáng sét smectitic tại 470,6; 524,6; 749,62; 918,05; 1033,77; 1635,52; 3417 và 3625,92 $\text{cm}^{-1}$  và không có các peak đặc trưng cho các nhóm hữu cơ ở 1464, 2827 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2.909 $\text{cm}^{-1}$ (CH). Bentonite biến tính có các peak đặc trưng cho các khoáng sét, dù mật độ thấp. Đây là dấu hiệu đặc trưng cho tính ưa dầu của bentonite biến tính. Các peak của bentonite biến tính đặc trưng cho các nhóm hữu cơ tại các số sóng 1473,51; 2854,45 và 2923,88 $\text{cm}^{-1}$ , rõ rệt hơn so với các peak ở bentonite tự nhiên. Các số sóng ứng với các nhóm  $\text{CH}_3$ ;  $\text{CH}_2$  và CH khẳng định nhóm alkylammonium được chèn vào giữa các lớp khoáng sét, cường độ thấp của các peak đặc trưng khoáng sét cho thấy bản chất ưa dầu của bentonite biến tính.

- Phân tích nhiệt khối lượng (TGA)

Từ giản đồ TGA cho thấy, mẫu bentonite thông thường bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ 130,9 $^{\circ}\text{C}$  (Hình 5), khối lượng giảm 10,47% (có thể là sự mất nước vật lý bình thường). Tại nhiệt độ 469,67 $^{\circ}\text{C}$  xảy ra sự mất nước hoàn toàn trong cấu trúc của bentonite, khối lượng giảm 47,63%.

Trên giản đồ TGA của bentonite biến tính bằng CTAB (Hình 6) có 3 hiệu ứng mất khối lượng: tại nhiệt độ 112,47 $^{\circ}\text{C}$  (khối lượng giảm 2,63%) có thể là sự mất nước vật lý bình thường, tại nhiệt độ 293,97 $^{\circ}\text{C}$  (khối lượng giảm 15,71%) có thể do CTAB có trong bentonite phân hủy và tại nhiệt độ 436,39 $^{\circ}\text{C}$  (khối lượng giảm 27,73%) là sự mất nước hoàn toàn trong cấu trúc bentonite.

Ngoài 2 lần giảm khối lượng (do sự mất nước vật lý và mất nước cấu trúc trong mạng lưới bentonite) giống giản đồ TGA của bentonite ban đầu, giản đồ TGA của bentonite được biến tính bằng CTAB có thêm 1 giai đoạn giảm khối lượng do quá trình phân hủy CTAB.

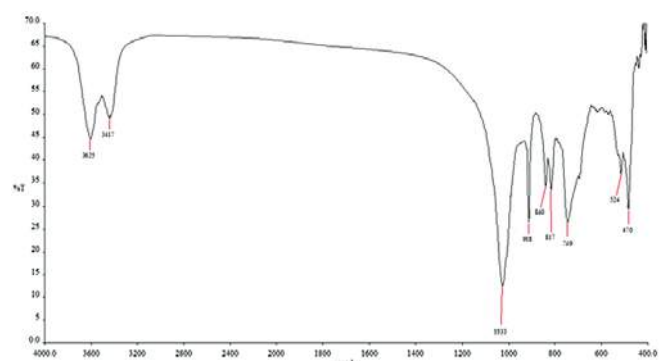
**3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tách dầu của bentonite biến tính hữu cơ**

Trong Bảng 3, nhóm tác giả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình biến tính bentonite bởi tác nhân amin bậc 4 (CTAB).

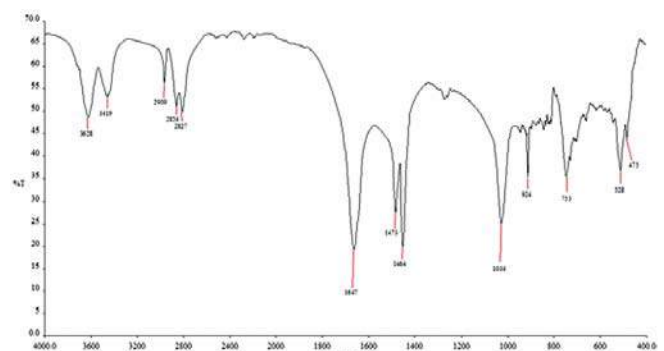
Sản phẩm thu được sau đó được đo phổ nhiễu xạ tia X để xác định khoảng cách  $d_{001}$  giữa các lớp bentonite và xác định khả năng hấp phụ dầu trong nước theo quy trình ở phần trên.

**3.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ amin/bentonite**

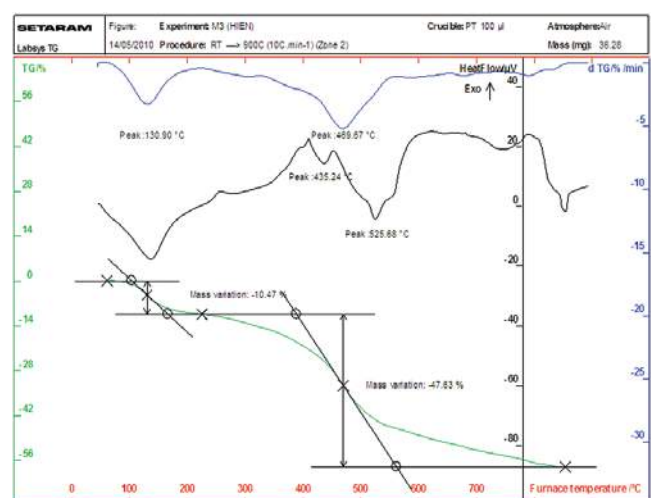
Theo Hình 7, khi tỷ lệ tác nhân chèn lớp/bentonite tăng thì khả năng hấp phụ dầu của vật liệu tăng. Khả năng



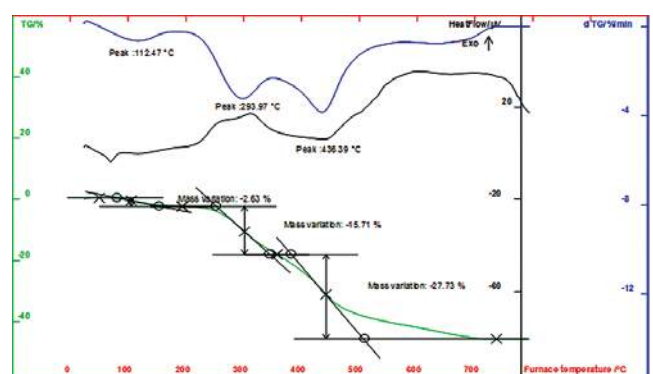
Hình 3. Phổ IR của bentonite tự nhiên



Hình 4. Phổ IR của bentonite biến tính



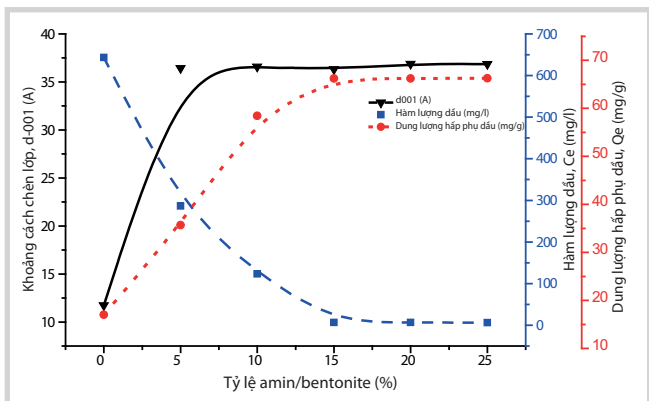
Hình 5. Giản đồ TGA của mẫu bentonite ban đầu



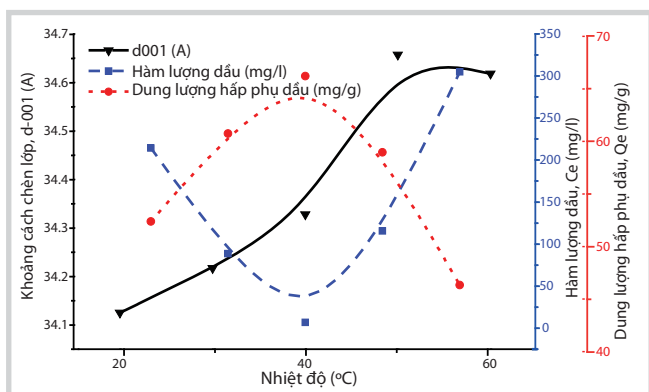
Hình 6. Giản đồ TGA của mẫu bentonite biến tính bằng CTAB

**Bảng 3.** Các thông số ảnh hưởng tới quá trình biến tính bentonite

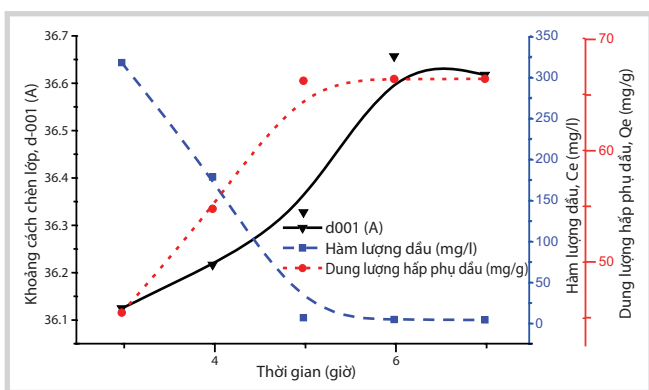
TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị
1	Tỷ lệ amin/bentonite	%	0 - 25
2	Nhiệt độ	°C	20 - 60
3	Thời gian	giờ	3 - 7
4	pH	-	2 - 6



**Hình 7.** Độ hấp phụ dầu khi tỷ lệ tác nhân chèn lớp/bentonite thay đổi



**Hình 8.** Độ hấp phụ dầu của bentonite hữu cơ khi nhiệt độ huyền phù hữu cơ thay đổi



**Hình 9.** Độ hấp phụ dầu khi thời gian khuấy thay đổi

hấp phụ dầu của bentonite hữu cơ đạt 35,68mg/g (chèn lớp 5% CTAB) và tăng lên 58,44mg/g (chèn lớp bởi 10% CTAB). Khi tăng tỷ lệ tác nhân chèn lớp/bentonite, số lượng các phân tử hữu cơ đi vào giữa các lớp bentonite tăng lên khiến các lớp bentonite ưa dầu hơn nên dễ dàng hấp phụ các phân tử dầu có trong nước. Khả năng hấp phụ dầu của

vật liệu gần như không thay đổi khi tỷ lệ tác nhân chèn lớp/bentonite vượt quá 15%.

Khoảng cách d<sub>001</sub> không thay đổi khi tỷ lệ tác nhân chèn lớp/bentonite tăng lên. Giá trị d<sub>001</sub> giữa các lớp bentonite khi được biến tính bằng CTAB ở khoảng 36 - 37Å đối với các giá trị tỷ lệ CTAB/bentonite. Nguyên nhân khiến khoảng cách d<sub>001</sub> tăng lên là do phân tử CTAB chen vào giữa các lớp bentonite. Khi tỷ lệ CTAB/bentonite tăng thì số phân tử này cũng tăng lên, nhưng không xếp chồng lên nhau để làm tăng khoảng cách giữa các lớp bentonite. Vì vậy, khoảng cách d<sub>001</sub> của bentonite được biến tính bởi 5% CTAB không khác biệt nhiều so với bentonite được biến tính bởi 15% CTAB.

Từ kết quả nghiên cứu, nhóm tác giả kết luận tác nhân chèn lớp phù hợp là CTAB và tỷ lệ tác nhân chèn lớp/bentonite là 15%.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ huyền phù

Kết quả nghiên cứu (Hình 8) cho thấy, khi nhiệt độ tăng thì khả năng hấp phụ dầu của bentonite hữu cơ tăng. Khi nhiệt độ tăng, tốc độ chuyển động của các phân tử tác nhân chèn lớp tăng theo khiến phản ứng trao đổi ion giữa cation ammonium bậc 4 và ion H<sup>+</sup> trong mạng lưới của lớp bentonite xảy ra nhanh hơn, nhiều tác nhân chèn lớp được đưa vào giữa các lớp bentonite. Điều này khiến cho d<sub>001</sub> tăng lên làm khả năng hấp phụ dầu của bentonite tăng theo.

Tuy nhiên, khi nhiệt độ tiếp tục tăng, các cation ammonium bậc 4 có xu hướng di chuyển khỏi mạng lưới của bentonite. Khi đạt nhiệt độ nhất định (40°C), hai phản ứng này cân bằng, lượng ammonium bậc 4 có trong các lớp bentonite không thay đổi, tức là độ hấp phụ dầu không thay đổi.

Như vậy, nhiệt độ thích hợp của huyền phù là 40°C.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian khuấy trộn

Theo kết quả thu được, độ hấp phụ dầu tăng khi thời gian khuấy giữa tác nhân chèn lớp và bentonite tăng lên. Độ hấp phụ dầu đạt 45,5 mg/g với thời gian khuấy 3 giờ và tăng lên 54,78 mg/g khi thời gian khuấy là 4 giờ. Khi tăng thời gian khuấy, số lượng tác nhân chèn lớp giữa các lớp bentonite tăng lên khiến bentonite ưa hữu cơ hơn và tăng khả năng hấp phụ dầu. Tuy nhiên, khi thời gian khuấy vượt quá 5 giờ thì độ hấp phụ dầu của vật liệu gần như không thay đổi và đạt giá trị ổn định khoảng 66,21mg/g. Sau 5 giờ, quá trình trao đổi ion giữa CTAB và bentonite đạt đến độ bão hòa, nếu tiếp tục tăng thời gian

thì khả năng hấp phụ dầu không thay đổi (Hình 9). Do vậy, thời gian thích hợp cho quá trình khuấy giữa huyền phù và tác nhân chèn lớp là 5 giờ.

**3.2.4. Ảnh hưởng của pH (dung dịch CTAB)**

Theo kết quả nghiên cứu, độ hấp phụ dầu của vật liệu giảm xuống khi giá trị pH của dung dịch CTAB tăng. Độ hấp phụ dầu đạt khoảng 66,21mg/g khi pH = 4, giảm xuống còn 49,71mg/g với pH = 5 và tiếp tục giảm xuống 24,32mg/g khi pH = 6, gần xấp xỉ với bentonite chưa biến tính (Hình 10). Nguyên nhân do khi pH tăng, số lượng các cation ammonium bậc 4 trong dung dịch CTAB giảm, số lượng các cation ammonium bậc 4 tham gia vào phản ứng trao đổi ion với bentonite ít đi, dẫn đến khả năng hấp phụ dầu của vật liệu giảm. Khi pH = 6 thì bentonite không có khả năng bị biến tính bằng CTAB (khoảng cách d và độ hấp phụ dầu tương đương với bentonite chưa bị biến tính). Độ hấp phụ dầu của vật liệu gần như không đổi khi giá trị pH < 4. Như vậy, giá trị pH thích hợp cho dung dịch CTAB = 4.

Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hữu cơ hóa bentonite được thể hiện trong Bảng 4.

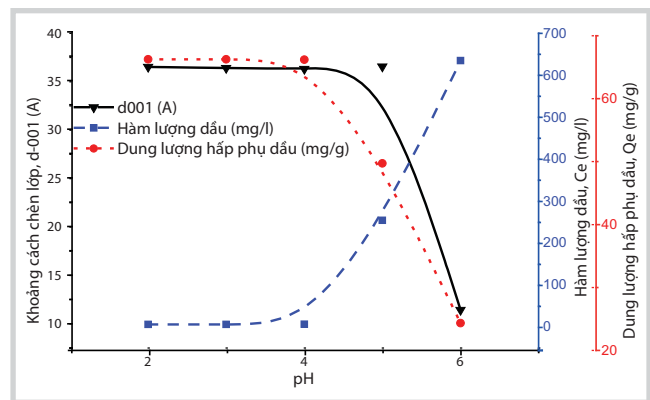
**3.3. Đánh giá tính năng của hợp chất bentonite biến tính hữu cơ**

**3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ sử dụng của bentonite biến tính**

Ảnh hưởng của nồng độ bentonite biến tính (VPI-CL; CETCO RM-10) lên khả năng hấp phụ dầu trong nước thải được tiến hành khảo sát ở hai giá trị có hàm lượng dầu ban đầu là 1.510mg/l và 230mg/l trong cùng điều kiện thí nghiệm với tốc độ máy khuấy 450 vòng/phút và thời gian xử lý 1 giờ.

Các Hình 11 - 12 biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ bentonite biến tính được sử dụng (2g/l, 5g/l, 10g/l, 15g/l và 20g/l) đến hàm lượng dầu trong nước thải. Kết quả cho thấy, hàm lượng dầu trong các mẫu nước thải giảm xuống nhanh chóng khi hàm lượng bentonite biến tính (VPI-CL, CETCO RM-10) sử dụng tăng lên cho đến khi đạt tới giá trị khoảng 2g/l. Sau đó, khi tiếp tục tăng nồng độ bentonite biến tính lên 5 - 20g/l thì hàm lượng dầu trong nước thải tiếp tục giảm nhẹ và đạt tới giá trị ổn định khoảng 1mg/l (thấp hơn rất nhiều so với 10mg/l theo quy chuẩn nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT). Hiệu suất tách dầu cao nhất đạt 99,93% ứng với nồng độ bentonite biến tính được sử dụng khoảng 15 g/l.

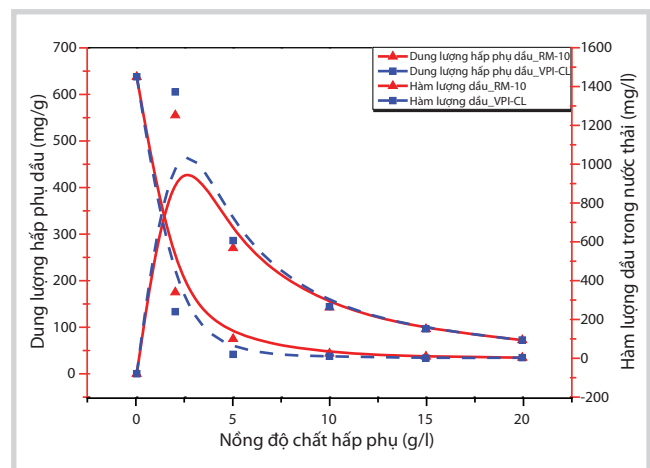
Kết quả nghiên cứu (Hình11 và 12) cho thấy bentonite biến tính hữu cơ có thể được sử dụng hiệu quả để loại bỏ dầu (230 - 1.510mg/l) trong nước thải.



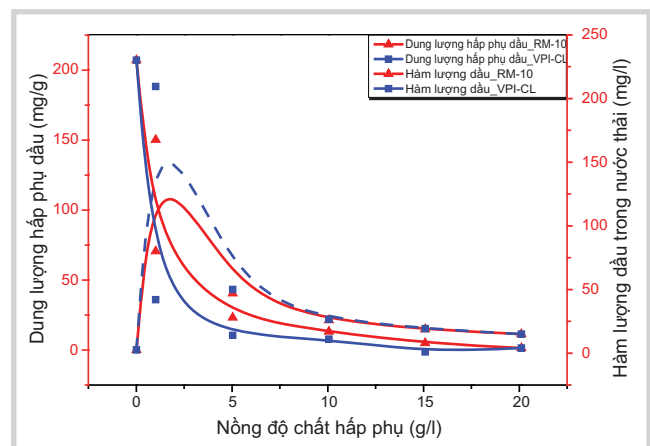
**Hình 10.** Độ hấp phụ dầu của bentonite khi pH của dung dịch CTAB thay đổi

**Bảng 4.** Các thông số tối ưu đối với quá trình biến tính bentonite

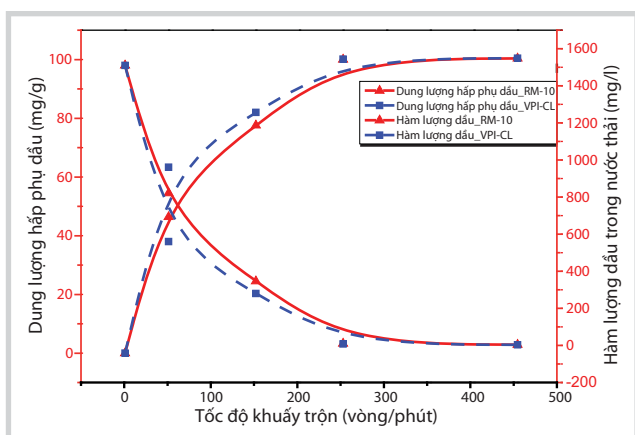
TT	Thông số	Đơn vị đo	Giá trị
1	Tỷ lệ amin/bentonite	%	15
2	Nhiệt độ	°C	40
3	Thời gian	Giờ	5
4	pH	-	4



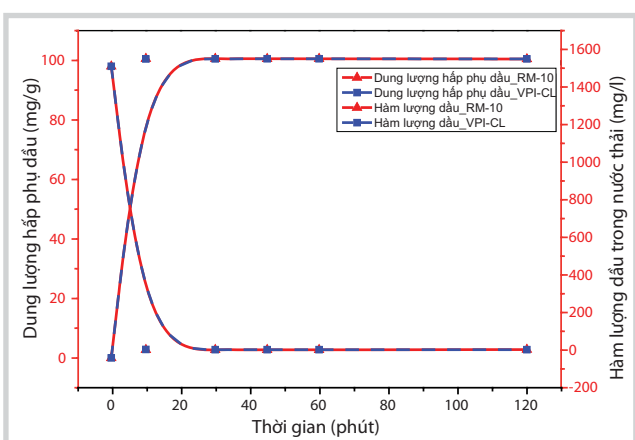
**Hình 11.** Ảnh hưởng của nồng độ chất hấp phụ lên hàm lượng dầu trong nước thải ( $C_o = 1.510\text{mg/l}$ )



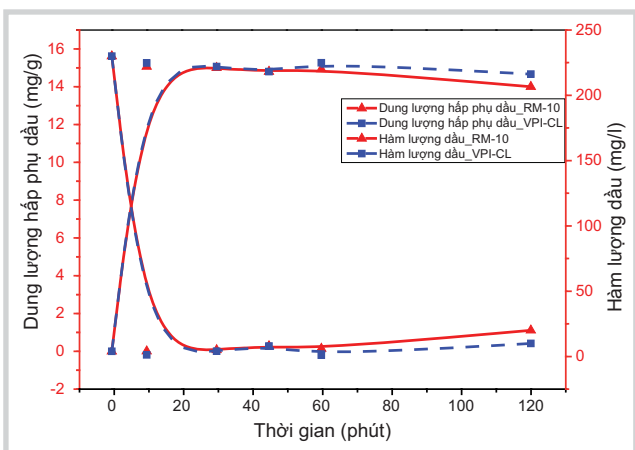
**Hình 12.** Ảnh hưởng của nồng độ chất hấp phụ lên hàm lượng dầu trong nước thải ( $C_o = 230\text{mg/l}$ )



Hình 13. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy lên khả năng hấp phụ dầu



Hình 14. Thời gian cân bằng hấp phụ dầu bởi VPI-CL ( $C_0 = 1.510\text{mg/l}$ )



Hình 15. Thời gian cân bằng hấp phụ dầu bởi VPI-CL ( $C_0 = 230\text{mg/l}$ )

### 3.3.2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến khả năng hấp phụ dầu của bentonite biến tính (VPI-CL và CETCO RM-10) được tiến hành khảo sát tại 4 giá trị của tốc độ khuấy trộn 50, 150, 250, và 450 vòng/phút. Các thí nghiệm được khảo sát theo tại giá trị nồng độ dầu ban đầu là 1.510mg/l trong khoảng thời gian khuấy trộn là 0,5 giờ và lượng VPI-CL sử dụng là 15g trong 1 lít nước thải.

Hình 13 biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến khả năng hấp phụ dầu với nồng độ dầu ban đầu trong nước thải là 1.510mg/l. Nồng độ dầu giảm mạnh xuống dưới 8mg/l khi tốc độ khuấy đạt trên 250 vòng/phút và tiếp tục giảm xuống 3,2mg/l ở tốc độ khuấy 450 vòng/phút.

Kết quả thí nghiệm cho thấy hàm lượng dầu giảm khi tốc độ khuấy trộn tăng, do làm giảm trở lực đối với quá trình chuyển khối của dầu từ trong lòng thể tích nước thải đến bề mặt bentonite biến tính. Trở lực đối với quá trình chuyển khối do lớp khuếch tán bao quanh từng phần tử bentonite hữu cơ. Cơ chế chuyển khối của quá trình hấp phụ dầu bởi bentonite biến tính là một quá trình hai giai đoạn và có thể được mô tả như sự khuếch tán dầu từ trong lòng thể tích nhũ tương dầu/nước tới bề mặt bentonite biến tính và hấp phụ dầu trong cấu trúc xốp của bentonite biến tính.

### 3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian

Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới khả năng hấp phụ dầu của bentonite biến tính (VPI-CL và CETCO RM-10) được tiến hành thí nghiệm ở hai giá trị hàm lượng dầu ban đầu trong nước thải tương ứng là 1.510mg/l và 230mg/l trong cùng điều kiện thí nghiệm với nồng độ bentonite biến tính là 15g/l, tốc độ khuấy trộn 450 vòng/phút.

Các đồ thị Hình 14 và 15 biểu diễn ảnh hưởng của thời gian xử lý đến khả năng hấp phụ dầu trong nước thải của bentonite biến tính tương ứng với nồng độ dầu ban đầu lần lượt là 1.510 và 230mg/l.

Kết quả cho thấy hàm lượng dầu trong nước thải giảm xuống rất nhanh trong vòng 10 phút xử lý với bentonite biến tính. Sau đó, hàm lượng dầu tiếp tục giảm dần tới giá trị ổn định là 1,6mg/l và 1,2mg/l tương ứng với các nồng độ dầu ban đầu lần lượt là 1.510 và 230mg/l trong vòng 30 phút. Sự hấp phụ dầu bởi bentonite biến tính xảy ra theo hai giai đoạn hấp phụ nhanh và chậm. Ở giai đoạn nhanh (10 phút đầu) dầu trong nước thải khuếch tán từ trong dung dịch tới bề mặt bentonite biến tính. Sau đó, dầu trên bề mặt bentonite biến tính tiếp tục khuếch tán chậm vào trong các mao quản của bentonite biến tính cho tới đạt trạng thái bão hòa.

## 4. Kết luận

Nhóm tác giả đã nghiên cứu, tối ưu hóa điều kiện biến tính bentonite với tác nhân amin bậc 4 - CTAB (VPI-CL) có khả năng xử lý triệt để các hydrocarbon độc hại trong nước khai thác trước khi thải ra môi trường: tỷ lệ amin/bentonite 15/100, nhiệt độ 40°C, thời gian 5 giờ; pH = 4. Đồng thời, nhóm tác giả nghiên cứu điều kiện làm việc hiệu quả (khả năng tách dầu) của sản phẩm bentonite

biến tính: nhiệt độ thường, nồng độ 2 - 15g/l, tốc độ khuấy trộn 450 vòng/phút, thời gian 10 - 30 phút.

Kết quả thử nghiệm cho thấy, sản phẩm VPI-CL có hiệu quả xử lý dầu tương đương sản phẩm nhập ngoại (CETCO RM-10), giúp giảm hàm lượng dầu sau xử lý xuống dưới 10ppm.

Các kết quả nghiên cứu đánh giá khả năng xử lý nước thải giàn khoan bằng hệ hóa phẩm bentonite biến tính hữu cơ (VPI-CL) cho thấy công nghệ xử lý đơn giản dễ áp dụng (khuấy trộn), thời gian xử lý nhanh (10 phút) đảm bảo đáp ứng quá trình vận hành trên giàn, giảm thiểu kích thước trang thiết bị xử lý phù hợp với không gian làm việc hạn chế trên giàn. Trong trường hợp xử lý nước thải trên bờ, có thể hoàn nguyên thu hồi bentonite để tái sử dụng.

#### Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*. Nhà xuất bản Giáo dục. 1999.
2. Lê Hồng Quân. *Khảo sát và đề xuất phương án xây dựng cơ sở xử lý chất thải dầu khí khu vực Đông Nam Bộ*. Tạp chí Dầu khí. 2009; 9: trang 43 - 52.
3. Bộ Tài nguyên và Môi trường. *Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về nước thải công nghiệp*. QCVN 40:2011/BTNMT. 28/12/2011.
4. Bộ Tài nguyên và Môi trường. *Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về nước khai thác thải từ các công trình dầu khí trên biển*. QCVN 35: 2010/BTNMT. 29/12/2010.
5. Thân Văn Liên và nnk. *Làm giàu, làm sạch và hoạt hóa bentonite Di Linh - Lâm Đồng và bentonite Tuy Phong, Bình Thuận*. Hội nghị Khoa học và Công nghệ hạt nhân toàn quốc lần thứ VI, Đà Lạt. 10/2005.
6. G.R.Alther. *Hazardous materials management*. 1996: p. 45 - 47.
7. S.R.J.Robbins. *Standard methods for examination of water and wastewater (19<sup>th</sup> edition)*. American Public Health Association. 1995.
8. G. R.Alther. *Environmental solutions*. 1996; 9: p. 22 - 25.
9. Chirag V.Patel. *Management of produced water in oil and gas operations*. Master's thesis, Texas A&M University. 2004.
10. J.Daniel Arthur, Bruce G.Langhus, Chirag Patel. *Technical summary of oil & gas produced water treatment technologies*. All Consulting, LLC. 2005.
11. E.J.Sullivan, R.S.Bowman, L.Katz, K.Kinney. *Water treatment technology for oil and gas produced water*. VCH Publishers, Inc. 2004.
12. Ruben G.Carbonell. *Adsorption technology: A step-by-step approach to process evaluation and application*. AIChE Journal. 1986; 32(5): p. 875 - 876.
13. W.F.Janes, S.A.Boyd. *Clays and clay minerals*. 1991: p. 39, 428 - 436.
14. G.Lagaly. *Clay organic reactions, interactions*. Philosophical Transactions. Royal Society, England. 1984.

## Study on structural modification of bentonite for oily water treatment in the oil and gas industry

Vu An, Phan Trong Hieu, Hoang Mai Chi, Nguyen Tuan Anh  
Vietnam Petroleum Institute

#### Summary

**The present study deals with the removal of oil from wastewater by organoclay in offshore processing platforms. The organoclay was prepared by combination of Binh Thuan bentonite with quaternary amine (hexadecyltrimethylammonium bromide). The wastewater samples were obtained from the preparation of artificial oily water in the Vietnam Petroleum Institute's laboratory, with the initial oil concentration of wastewater within a maximum range of 230-1510 mg/l.**

**XRD, TGA, and FTIR diagram of the prepared organoclay showed a considerable difference from those for natural bentonite which indicates the exchange of quaternary amine with Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ions at the surface of bentonite. The concentration of oil in the wastewater samples decreased below 10 mg/l after treatment with organoclay. The results of processing wastewater with different oil concentrations showed that the optimal conditions for preparing organoclays are as followed: percentage of amine/bentonite: 15%, temperature: 40° C, time: 5h and pH: 4. On the evaluation of treating standard oily water samples, the same degree of oil decreasing ability was observed with the prepared bentonite and a commercial chemical (CETCO RM-10).**

**Key words:** Structural modification of bentonite, oily water treatment.